

УДК 678.744:764.4:546.284

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

В. С. ЛЕВИЦЬКИЙ<sup>1</sup>, Д. С. КАТРУК<sup>1</sup>, А. М. ШИБАНОВА<sup>1</sup>,  
Л. М. БІЛИЙ<sup>2</sup>, Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний університет "Львівська політехніка";

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерних смол полівінілхлоридом у присутності діестерфталатних пластифікаторів. Виявлено вплив компонентного складу на особливості морфологічних змін і характер міжмолекулярних взаємодій у модифікованих поліестерних композиціях, а також полівінілхлориду на їх фізико-механічні та адгезійні властивості.

**Ключові слова:** поліестерна смола, модифікування, морфологія, полівінілхлорид, пластифікатор.

Матеріали на основі ненасичених поліестерів володіють високими міцнісними та адгезійними характеристиками, хімічною стійкістю та тривкістю до атмосферного впливу, а також поліпшеними діелектричними властивостями, тому їх широко використовують у різноманітних галузях для виготовлення виробів і матеріалів різного призначення, зокрема штучного каменю, наливних підлог, ламінатів, лаків, емалей, листових та блокових формувальних сумішей [1]. Проте ненасиченим поліестерним смолам (НПС) притаманні і деякі недоліки, найсуттєвіші з яких – крихкість, усадка, структурна неоднорідність, через що суттєво змінюються фізико-механічні властивості композитів на їхній основі. Тому необхідно створити нові поліестерні матеріали з підвищеними технологічними та експлуатаційними характеристиками.

Серед методів модифікування НПС, які надають їм необхідних властивостей, технологічно та економічно обґрунтовані фізичні, які суміщають поліестерні олігомери з олігомерами іншої природи, переважно епоксидними, карбамідо-, меламіно-, аніліно-феноло-формальдегідними [2] тощо, а також високомолекулярні сполуки, зокрема поліетиленоксид, поліпропіленоксид, полістирол, полі [ε-капролактан – b-перфторетером] тощо [3, 4]. Модифіковані матеріали на основі гібридних полімер-полімерних в'язучих, що містять термореактивну та термопластичну матрицю, мають поліпшені деформаційні властивості і тривкі до дії знакозмінних навантажень [5, 6].

**Матеріали та методи випробувань.** Для досліджень використовували НПС марок Estromal 11LM-02 та Estromal A023, які відрізняються вмістом стиролу (39 і 35% відповідно), часом гелеутворення та фізико-механічними характеристиками (модулем пружності під час згину, міцністю за розтягу) в затверділому стані. Слід відзначити, що смола Estromal 11LM-02 застосовують у виробництві поліестерних ламінатів, зокрема склопластиків, а смола Estromal A023 – як в'язуче для виготовлення штучного мармуру та виробів з полімербетону. Як полімерний модифікатор застосовували полівінілхлорид (ПВХ) марки Lacovyl PB1156 (ТУ У 24.1-33129683-004:2011). Додатково в композицію вводили дибутилфталат (ДБФ) (CAS No: 84-74-2), який одночасно виконував функції і розчинника, і пластифіка-

Контактна особа: Л. М. БІЛИЙ, e-mail: bill@ipm.lviv.ua

тора для НПС та ПВХ. Смоли тверднули в присутності ініціатора Метох-50 (на основі пероксиду метилетилкетону в диметилфталаті) та пришвидшувача кобальту нафтенату (ТУ 6-05-1075-76) за кімнатної температури.

Реологічні властивості поліестерних композитів вивчали методом ротаційної віскозиметрії на приладі Rheomat-30 з фіксуванням зміни їх ефективної в'язкості зсуву за сталого об'єму, використовуючи систему коаксіальних циліндрів згідно зі стандартом ISO 3219. А їх морфологію – на оптичному мікроскопі "CARL ZEISS JENA". Для термомеханічних випроб модифікованих ПВХ поліестерних матеріалів застосовували консистометр Хеплера за навантаження 50 N. Фізичні та хімічні взаємодії у поліестер-полівінілхлоридних композиціях і матеріалах на їхній основі оцінювали методом ІЧ-спектроскопії з допомогою приладу "SPECORD-70" в області частот 400...4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Для фотоколориметричних досліджень залежності оптичної густини стирольних розчинів ПВХ і НПС використовували фотоелектричний концентраційний колориметр КФК-2МП. Поверхневу твердість зразків за конічною точкою течіння визначали консистометром Хеплера при 293 K, вдавлюючи в зразок полімеру сталевий конус з кутом загострення 58°08' під навантаженням 5,0 kg упродовж 60 s. Міцність адгезійних з'єднань поліестерного композиту до металевого субстрату (Ст.3) визначали "методом грибоків", вимірюючи руйнівне напруження під час рівномірного відривання пари з'єднаних зразків згідно з ГОСТ 114760-69, а його деформаційні властивості – за модуль-деформаційним методом згідно з відомою методикою [7].

**Результати та їх обговорення.** Увагу зосереджували на сумісності інгредієнтів у багатокомпонентних системах, що містять ненасичені поліестерні олігомери, полімерний модифікатор ПВХ, пластифікатори ДБФ і диоктилфталат (ДОФ), а також стирол, який одночасно є розчинником та мономером, і компоненти для активування та ініціювання полімеризації.

Слід зауважити, що введення пластифікаторів – один із методів структурного модифікування полімерів, внаслідок чого вони стають крихкішими, еластичнішими, морозотривкішими і здатними до переробки. Хімічна будова, структура та фазовий стан пластифікатора і полімерів, зокрема ПВХ, чи олігомерів на основі ненасичених поліестерів впливають на механізм пластифікування та його ефективність. Водночас важливим чинником для розроблення багатокомпонентної полімерної композиції є сумісність інгредієнтів. Пластифікатори ДБФ і ДОФ добре сумісні із ПВХ. Їх взаємодію описує параметр Флорі Хаггінса  $\chi$ , який становить відповідно -223 і -394 J/mol і лінійно зменшується зі збільшенням кількості атомів у вуглеводневому радикалі молекул пластифікатора, тобто взаємодія з макромолекулами ПВХ у ряду ДБФ – ДОФ посилюється [8, 9].

Встановлено, що ДОФ висаджує зі стирольного розчину поліестерні олігомери, а ДБФ добре суміщається з Estromal 11LM-02 і частково – з Estromal A023. Також виявлено, що у стиролі розчиняється ~2 mass% ПВХ марки Lacovyl PB1156, який є розчинником і структурувальним агентом для цих олігомерів.

Для підтвердження впливу ДБФ та природи поліестеру на морфологію поліестер-полівінілхлоридних композицій виконали віскозиметричні та фотоколориметричні дослідження. Встановили, що з часом в'язкість модифікованих поліестерних композицій збільшується, що обумовлено перебігом фізико-хімічних процесів, зокрема, проникненням молекул пластифікатора і стиролу в дрібнодисперсні частинки ПВХ з подальшим набряканням його макромолекул у комбінованому середовищі. Найбільше в'язкість модифікованих композицій на основі смоли Estromal A023 змінюється до 50...70 min, а на основі Estromal 11LM-02 – до 20...30 min. Слід відзначити, що після введення в поліестерну композицію 7,5 mass% ДБФ в'язкість змінюється відчутніше, ніж коли його 25 mass%. Осо-

бливості кінетичних залежностей в'язкості модифікованих композицій від природи і вмісту компонентів, очевидно, обумовлені фізико-хімічними процесами, зокрема сольватацією, набряканням і частковим розчиненням ПВХ у стирольному розчині поліестеру та пластифікаторі, дифузиею компонентів системи, осадженням полімерних макромолекул, їх агрегацією тощо [10]. Фізико-хімічні процеси в модифікованих поліестерних матеріалах, що містять ненасичені поліестерні олігомери, макромолекули ПВХ, стирол і ДБФ, змінюють їх морфологію, що також підтверджують результати мікроскопічних досліджень (рис. 1).

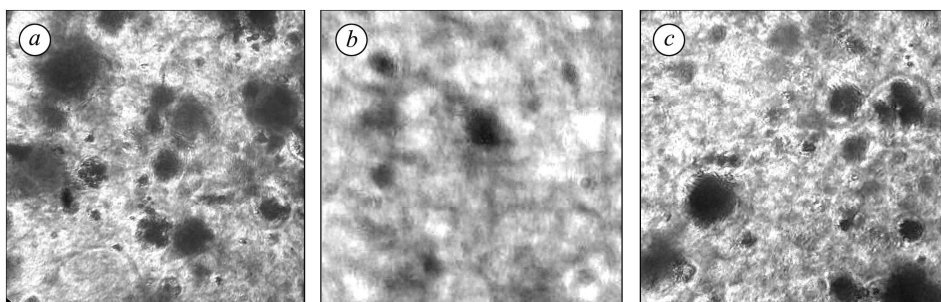


Рис. 1. Мікрофотографії модифікованих поліестерних композицій на основі НПС Estromal A023 (a, b) та Estromal 11LM-02 (c, d): a, c – без ДБФ; b, d – 25 mass%. Вміст ПВХ – 50 mass%.  $\times 640$ .

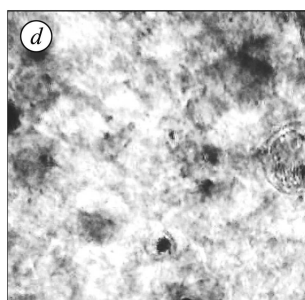


Fig. 1. Photomicrographs of modified polyester compositions based on unsaturated polyester resins (UPR) Estromal A023 (a, b) and Estromal 11LM-02 (c, d) depending on the content of dibutylphthalate (DBP) a, c – without DBP; b, d – 25 mass%. Content of polyvinylchloride (PVC) – 50 mass%.  $\times 640$ .

Міжмолекулярні взаємодії у багатокомпонентній полімерній системі наближено можна охарактеризувати за результатами фотоколориметричних досліджень, зокрема оцінити термодинамічні параметри міжмолекулярних взаємодій у розчинах полімерів, оскільки розсіювання світла обумовлено особливостями фазового стану системи. Встановлені так залежності оптичної густини стирольних розчинів ПВХ і НПС від вмісту пластифікатора та співвідношення полімерних розчинів підтверджують зміну міжмолекулярних взаємодій у системі, а також конформаційні зміни та перегрупування макромолекул полімерів (рис. 2). Вплив ПВХ на міжмолекулярні взаємодії між компонентами реакційної системи під час одержання модифікованих поліестерних матеріалів оцінювали також за результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень (рис. 3).

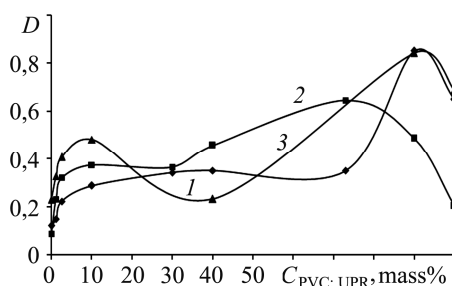


Рис. 2. Залежність оптичної густини системи НПС–ПВХ–стирол від співвідношення вмісту ПВХ:НПС та ДБФ (mass%): 1 – 0; 2 – 7,5; 3 – 25. Концентрація розчинів полімерів  $\sim 1$  mass%.

Fig. 2. Dependence of optical density for system UPR–PVC–styrene on the ratio of PVC:UPR and content of DBP (mass%): 1 – 0; 2 – 7,5; 3 – 25. Concentration of polymer solutions  $\sim 1$  mass%.

Аналіз ІЧ спектра немодифікованого поліестерного матеріалу свідчить, що найінтенсивніші смуги поглинання у всіх зразках зумовлені основними коливан-

нями, які характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп і сегментів макромолекул. Після введення в поліестерну матрицю ПВХ інтенсивність смуг змінюється, вони перерозподіляються та виникають нові між компонентами реакційної системи. Також слід зауважити, що для затверділого немодифікованого поліестерного матеріалу, як і для такої ж смоли, асиметричні валентні коливання карбонільної ( $-C=O$ ) групи мають максимум за частот 1725 та  $1720\text{ cm}^{-1}$  відповідно, а в композиціях з ПВХ він зсунутий в область  $1734\text{ cm}^{-1}$ . Такі зміни, найімовірніше, обумовлені спряженням електронної густини за участі ненасиченої групи поліестерного ланцюга під впливом макромолекул ПВХ. Також слід звернути увагу на зміни в області частот 2820... $3100\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають смугам коливань  $C-H$  зв'язку вінільної групи, та в області  $1040\text{...}1180\text{ cm}^{-1}$ , що відповідають смугам коливань в естерних фрагментах макромолекул зв'язку  $-C-O-C-$ .

Отже, зміни інтенсивності смуг поглинання та їх зміщення у спектрах модифікованих ПВХ матеріалів вказують на вплив модифікатора на структурування поліестерних олігомерів і виникнення активних гідрофобних взаємодій між поліестерною матрицею та макромолекулами модифікатора. Результати термомеханічних досліджень підтверджують також різноманітність фізико-хімічних процесів у багатокомпонентних системах – модифікованих ПВХ поліестерних матеріалах.

Термомеханічні дослідження пластифікованих модифікованих ПВХ поліестерних матеріалів виявили, що характер термомеханічних кривих суттєво залежить від компонентного їх складу, насамперед – вмісту пластифікатора. ПВХ без нього не піддається деформації в умовах досліджень. Зі збільшенням вмісту пластифікатора зразки закономірно деформуються за нижчих температур: зокрема, за вмісту 10 mass% ДБФ – при  $450\pm 5\text{ K}$ , а за 50 mass% – при  $385\pm 5\text{ K}$ . Для композицій з 50 mass% ПВХ і пластифікатора характер термомеханічних залежностей, очевидно, визначає руйнування флуктуаційної сітки між макромолекулами ПВХ.

Оскільки поліестерні матеріали повинні володіти високими міцнісними та адгезійними характеристиками [11], визначали поверхневу твердість розроблених композитів і міцність адгезійних з'єднань (рис. 4). Виявили, що за вмісту 10...20 mass% ПВХ твердість підвищується на 10...50 МПа, а з його збільшенням дещо падає, що, очевидно обумовлено суттєвим ростом гетерогенності системи, утворенням міжфазних зон, з меншою щільністю флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною матрицею та макромолекулами ПВХ.

Після введення до 10 mass% ПВХ міцність адгезійних з'єднань поліестерів до металевої підкладки дещо знижується. Зі збільшенням його вмісту понад 10 mass% зростає. Такий ефект, імовірно, пов'язаний з більшою кількістю різноманітних полярних груп у таких композиціях, а також зі зміною морфології матеріалів з утворенням флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною смолою та макромолекулами ПВХ. Результати досліджень деформаційних власти-

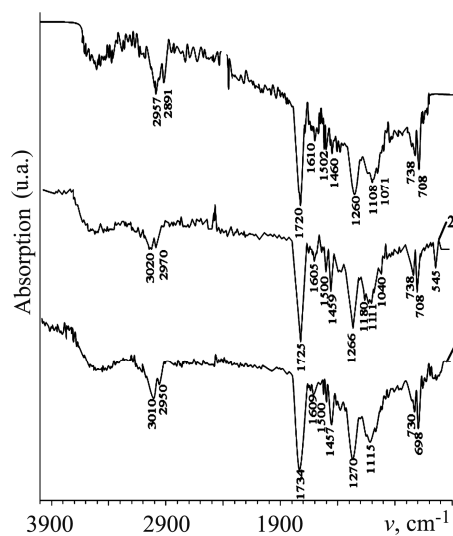


Рис. 3. ІЧ спектри поглинання незатверділих (1), затверділих немодифікованих (2) і модифікованих (3) ПВХ поліестерних матеріалів.

Fig. 3. IR absorption spectra of uncured (1), cured unmodified (2) and modified by PVC (3) polyester materials.

востей модифікованих поліестерних матеріалів (див. таблицю) підтримують зміну їх морфології під впливом модифікатора.

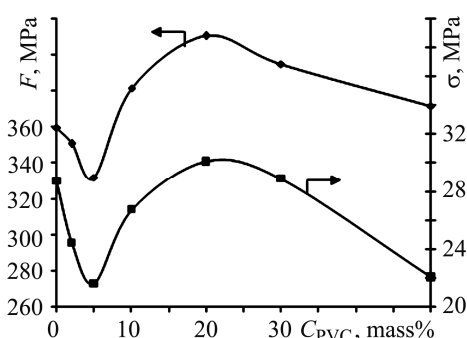


Рис. 4. Залежність поверхневої твердості ( $F$ ) та міцності адгезійних з'єднань ( $\sigma$ ) модифікованих поліестерних матеріалів від вмісту ПВХ.

Fig. 4. Dependence of surface hardness ( $F$ ) and strength of adhesive compounds ( $\sigma$ ) of modified polyester materials on PVC content.

#### Деформаційні властивості композитів на основі НПС

Характеристика	Estromal 11LM-02		Estromal A023	
	Вміст ПВХ, mass%			
	0	20	0	20
Твердість $F$ , МПа	147	173,5	196,9	188,4
Модуль деформації $E_d$ , МПа	1601,5	2053,5	2481,4	2322,7
Рівноважний модуль пружності $E_{rm}$ , МПа	3107	4093,8	4299,2	4442,4
Умовно-миттєвий модуль пружності $E_{um}$ , МПа	3659,8	4729,3	4845,9	5036,5
Модуль високоеластичності $E_{vel}$ , МПа	20573,4	30464,3	38107	37664,6
Коефіцієнт структури $K_{str}$	5,02	7,42	8,32	9,19

Як бачимо, твердість  $F$ , модулі деформації  $E_d$  та високоеластичності  $E_{vel}$  модифікованих матеріалів на основі НПС Estromal 11LM-02, що спричиняють невеликі зміщення атомів, зміну міжатомних і міжмолекулярних відстаней та незначну зміну валентних кутів, в умовах експерименту зростають. Проте для композитів на основі смоли Estromal A023 спостерігаємо іншу картину: з введенням модифікатора ці показники знижуються. Це, очевидно, є результатом зменшення рухливості атомних груп і сегментів внаслідок зміни характеру міжмолекулярних і міжфазних взаємодій між ПВХ модифікатором і поліестерною матрицею, а також різної хімічної природи поліестерних смол. Зростання рівноважного  $E_{rm}$  і умовно-миттєвого  $E_{um}$  модулів пружності, що пов'язані з конформаційними змінами макромолекул у модифікованих поліестерних матеріалах незалежно від типу поліестерної смоли, очевидно, також є наслідком змін морфології матеріалів, викликаних взаємодією компонентів системи. Зростання коефіцієнта структури  $K_{str}$  свідчить про те, що після введення 20 mass% полімерного модифікатора в поліестерну матрицю формується розвиненіша просторова тривимірна структура.

#### ВИСНОВКИ

Модифікування ненасичених поліестерних смол ПВХ у присутності пластифікатора ДБФ супроводжується низкою фізико-хімічних процесів, найважливіші серед яких – набрякання та часткове розчинення ПВХ у стирольному розчині поліестеру і пластифікаторі, дифузія компонентів системи, осадження полімерних макромолекул. Перебіг цих процесів залежить від особливості міжмолекулярних і міжфазних взаємодій за участі всіх компонентів і призводить до морфологічних змін у системі. Встановлено вплив ПВХ і ДБФ на кінетичні залежності в'язкості зсуву поліестерних композицій. З часом в'язкість модифікованих поліестерних композицій збільшується, що обумовлено перебігом фізико-хімічних процесів,

насамперед проникненням молекул пластифікатора і стиролу в дрібнодисперсні полівінілхлоридні частинки з подальшим набряканням макромолекул ПВХ у комбінованому середовищі. Співвідношення вмісту полімерів у стирольному розчині залежно від кількості пластифікатора суттєво впливає на оптичні властивості досліджуваних систем, що обумовлено гідрофобними міжмолекулярними взаємодіями між поліестерної матрицею та макромолекулами модифікатора, а також конформаційними змінами й перегрупуваннями макромолекул полімерів. Після введення 10...20 mass% ПВХ поверхнева твердість, міцність адгезійних з'єднань підвищуються і змінюються деформаційні характеристики, що обумовлено морфологічними змінами матеріалів з утворенням флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною смолою та макромолекулами ПВХ.

*РЕЗЮМЕ.* Исследованы физико-химические закономерности модифицирования ненасыщенных полиэфирных смол ПВХ в присутствии диэфирфталатных пластификаторов. Установлено влияние компонентного состава на особенности морфологических изменений и характер межмолекулярных взаимодействий в модифицированных полиэфирных композициях. Изучено влияние ПВХ на физико-механические и адгезионные свойства модифицированных полиэфирных материалов.

*SUMMARY.* Physicochemical regularities of modification of unsaturated polyester resins by polyvinylchloride in the presence of diester phthalate plasticizers are investigated. The influence of the component composition on the peculiarities of morphological changes and nature of intermolecular interactions in the modified polyester compositions is established. The influence of polyvinylchloride on physicochemical and adhesive properties of the modified polyester materials are determined.

1. *Additive effects on the toughening of unsaturated polyester resins* / L. Suspene, Y. S. Yang, J. P. Pascault, K. Riew, A. J. Kinloch. – Washington: American Chem. Soc., 1993. – P. 12–31.
2. *Студентов В. Н., Скудаев Е. А., Левин Р. В.* Отверждение и применение материалов на основе смеси трёх различных терморепактивных смол // Пластические массы. – 2013. – № 4. – С. 30–33.
3. *Builes D. H., Tercjaka A., Mondragon I.* Nanostructured unsaturated polyester modified with poly[(ethylene oxide)-b-(propylene oxide)-b-(ethylene oxide)] triblock copolymer // *Polymer*. – 2012. – № 53. – С. 3669–3676.
4. *Solid-state NMR characterization of unsaturated polyester thermoset blends containing PEO–PPO–PEO block copolymers* / X. Li, W. Fu, Y. Wang, T. Chen, X. Liu, H. Lin // *Polymer*. – 2008. – № 49. – С. 2886–2897.
5. *Sharmila R. J., Premkumar S. M., and Alagar M. J.* Toughened polyester matrices for advanced composites // *Appl. Polym. Sci.* – 2007. – № 103. – С. 167–177.
6. *Volume shrinkages and mechanical properties of various fiber-reinforced hydroxyethyl methacrylate-polyurethane/unsaturated polyester composites* / S. P. Lin, J. H. Shen, J. L. Han, Y. J. Lee, K. H. Liao, and J. T. Yeh // *Comp. Sci. Techn.* – 2008. – № 68. – С. 709–717.
7. *Лийв Э. Х., Машегиров А. Д.* Методика определения физико-химических свойств полимерных композитов путем внедрения конусообразного индентора. – Талин: ЭстНИИИТИ, 1983. – 28 с.
8. *Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч.* Поливинилхлорид / Пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб: Профессия, 2007. – 728 с.
9. *Hong P. D., Chou C. M., and Chen J. H.* Light scattering studies on aggregation behavior of poly(vinyl chloride)/dioxane solutions // *Polymer*. – 2000. – **41**. – P. 5647–5654.
10. *Modified poly(vinyl chloride) and polyester composites with polymer – inorganic fillers* / V. Levytskyi, Y. Laruk., D. Samoiliuk, and T. Humenetskyi // *Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography.* – Lublin: Lublin University of Technology, 2015. – **III**. – P. 92–102.
11. *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 & Chemical Technology*. – 2016. – **10**, № 1. – P. 35–40.

Одержано 10.03.2016