

УДК 678.764.4:743.22:546.284

Д.С. Катрук, В.Є. Левицький, А.С. Масюк, Б.І. Куліш, Ю.Я. Мельник

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ В МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ КОМПОЗИТАХ

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

Досліджено вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду на процес структурування ненасичених поліестерних смол у присутності дибутилфталату. З результатів віскозиметричних досліджень модифікованих поліестерних матеріалів виявлено, що введення полівінілхлориду в поліестерну композицію приводить до пришвидшення наростання значення в'язкості досліджуваних систем. Встановлено, що модифікування полівінілхлоридом ненасиченої поліестерної смоли в присутності пластифікатора, зокрема дибутилфталату, супроводжується фізико-хімічними процесами, зокрема набряканням і частковим розчиненням полівінілхлориду у стирольному розчині поліестеру і пластифікаторі, дифузією компонентів системи, осадженням полімерних макромолекул. Перебіг цих процесів визначається характером міжмолекулярних і міжфазних взаємодій за участю всіх компонентів. Виявлено вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду на особливості морфології і характер міжмолекулярних взаємодій в поліестерних композиціях. Для модифікованих полівінілхлоридом поліестерних матеріалів спостерігаються зміни інтенсивностей смуг поглинання та їх зміщення у спектрах, що, очевидно, пов'язано з впливом полімерного модифікатора на процес структурування поліестерних олігомерів та з виникненням активних взаємодій гідрофобного характеру між поліестерної матрицею і макромолекулами полівінілхлориду. Встановлено вплив природи металовмісних силікатних наповнювачів на кінетичні та термометричні закономірності тверднення композитів на основі модифікованих поліестерних олігомерів.

Ключові слова: ненасичені поліестерні смоли, полівінілхлорид, пластифікатор, металовмісний силікатний наповнювач, модифікування, структурування.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-18-23

Вступ

Прогрес в нових галузях науки і технологій, створення виробів з необхідними характеристиками, перехід від традиційних матеріалів до використання нових, багатофункціональних можуть бути досягнуті завдяки розробленню матеріалів із прогнозованим комплексом властивостей [1]. Композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол характеризуються високими міцнісними та адгезійними властивостями, хімічною стійкістю та стійкістю до атмосферного впливу, а також високими діелектричними характеристиками, що дозволяє широко використовувати їх для виготовлення виробів і матеріалів різного функціонального призначення, зокрема штучного каменю, наливних підлог, ламінатів, лаків, емалей, листових та

блокових формувальних сумішей тощо [2].

Розробка способів одержання композиційних матеріалів на основі ненасичених поліестерних смол ведеться в різних напрямках, одним з яких є метод модифікування різноманітними додатками, зокрема полімерними та неорганічними, що дозволяє направлено змінювати їх первинні властивості і тим самим одержувати нові матеріали з необхідним комплексом експлуатаційних характеристик [3].

Найбільш розповсюдженими методами впливу на властивості полімерних матеріалів є створення композитів на їх основі [4,5]. Властивості полімерних матеріалів, зокрема поліестерних, можна змінювати і поліпшувати завдяки використанню різноманітних додатків (пластифікаторів, наповнювачів, модифікаторів,

тощо) і розробки полімерних композитів на їх основі [6].

Серед експлуатаційних характеристик композитів на основі поліестерних смол, що відрізняє їх від матеріалів на основі інших типів зв'язних, важливе значення мають закономірності тверднення зв'язного в присутності наповнювачів і модифікаторів без виділення низькомолекулярних продуктів [7,8].

Одним з методів направленої впливу на морфологію і технологічні та експлуатаційні властивості наповнених поліестерних матеріалів є їх суміщення з полімерами та розроблення на їх основі композиційних матеріалів з різними наповнювачами. Насамперед, це пов'язано із впливом компонентів на формування структури полімерної матриці і властивості композиту та на утворення міжфазного шару на межі поділу фаз полімерна матриця–наповнювач [9,10].

Експериментальна частина

Для досліджень використовували ненасичену поліестерну смолу марки Estromal 11LM–02 («LERG», Польща). Для модифікування поліестерної смоли використовували полівінілхлорид (ПВХ) марки Lacovyl PB 1156 (ТзОВ «Карпатнафтохім», м. Калуш, Україна) та металовмісні силікатні наповнювачі (МСН), які були одержані завдяки золь-гель перетворенням з натрієвого рідкого скла під дією водорозчинних солей металів за методикою [11,12]. Додатково в композицію вводили дибутилфталат (ДБФ) (CAS No. 84-74-2), який одночасно виконував функції як розчинника, так і пластифікатора для ненасиченої поліестерної смоли та полівінілхлориду.

Для тверднення використовували ініціюючу систему на основі пероксиду метилетилкетону в диметилфталаті (ПМЕК) у кількості 1 мас.ч. на 100 мас.ч. поліестеру та кобальт нафтенату, що міститься у смолі за кімнатної температури.

Дослідження реологічних властивостей поліестерних композитів здійснювали методом ротаційної віскозиметрії за сталого об'єму досліджуваної композиції згідно ISO 3219 з використанням віскозиметра Rheomat-30, що дає можливість фіксувати зміну значень ефективної в'язкості зсуву. Використовуючи експоненціальне рівняння [13] графічним методом завдяки апроксимації прямої на вісь абсцис визначали час гелеутворення ($\tau_{\text{гел}}$) поліестерних композицій з залежності оберненої в'язкості ($1/\eta$) від часу (τ) на завершальних стадіях процесу тверднення.

Визначення максимальної температури

тверднення поліестерної смоли здійснювалось згідно з ISO 584:1982 за неперервним визначенням температури композиції в процесі її тверднення.

Морфологічні зміни в поліестерних композиціях оцінювали на оптичному мікроскопі «CARL ZEISS JENA».

Для виявлення фізичних та хімічних взаємодій у модифікованих матеріалах використовували ІЧ спектроскопічний аналіз на спектрофотометрі «SPECORD-70» за частот 400–4000 cm^{-1} .

Результати та обговорення

Особливості впливу полівінілхлориду, як модифікатора ненасичених поліестерних смол (НПС) на морфологію і властивості матеріалів обумовлені технологічністю введення дрібнодисперсного ПВХ у поліестерну композицію, що містить ненасичені поліестерні олігомери, стирол і пластифікатор. Відзначається, що розчинність полівінілхлориду у стиролі становить 2 мас.ч.; ДБФ за вмісту понад 7,5 мас.ч. утворює з поліестерними олігомерами, полівінілхлоридом і стиролом колоїдну систему; ДБФ за вмісту понад 25 мас.ч. висаджує поліестерні олігомери зі стирольного розчину.

На підставі досліджень зміни в'язкості модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композицій в присутності діестерфталатного пластифікатора без використання ініціюючої системи виявлено, що з часом значення в'язкості (η) збільшується (рис. 1).

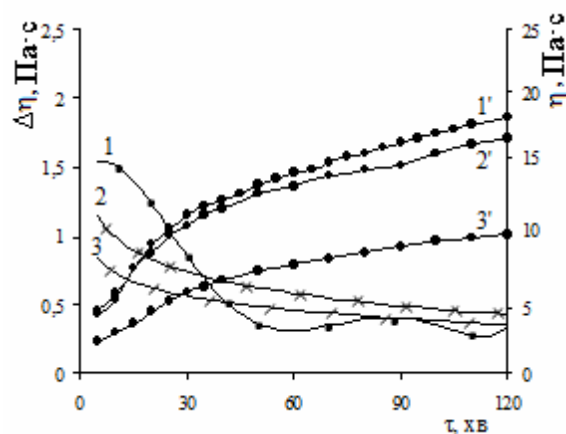


Рис. 1. Вплив пластифікатора на в'язкість (η) і її приріст ($\Delta\eta$) модифікованих поліестерних композицій. Вміст ПВХ – 50 мас.ч. Вміст дибутилфталату (мас.ч.):

1, 1' – 0; 2, 2' – 7,5; 3, 3' – 25

Встановлено, що приріст значення в'язкості

композицій з часом знижується. Це свідчить про зменшення інтенсивності фізико-хімічних процесів з часом від початку змішування. Такі особливості процесу, очевидно, обумовлені проникненням молекул дибутилфталату і стиролу в полівінілхлоридні частинки з подальшим його набряканням в комбінованому середовищі.

Результати реологічних властивостей модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композицій наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив полівінілхлориду на процес гелеутворення поліестерних композицій

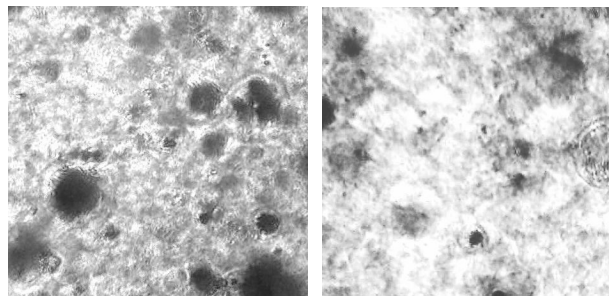
Вміст ПВХ, мас.ч.	Характеристики	
	початкова в'язкість (η_0), Па·с	час гелеутворення ($\tau_{гел}$), хв
0	0,47	36,3
2	0,56	25,1
5	0,67	22,3

Виявлено, що введення 2–5 мас.ч. ПВХ у ненасичені поліестерні смоли пришвидшує процес гелеутворення системи. Такі особливості процесу, обумовлені як відчутним збільшенням в'язкості системи під впливом полівінілхлориду, так і особливостями міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи.

На морфологію поліестер-полівінілхлоридних композицій найбільш відчутний вплив мають фізико-хімічні процеси в багатокомпонентній системі, що містить поліестерні олігомери, полівінілхлорид, стирол і дибутилфталат (рис. 2).

Фізико-хімічні процеси, що відбуваються в модифікованих поліестерних композиціях, зокрема проникнення молекул стиролу і пластифікатора в полівінілхлорид, сольватація, набрякання та часткове розчинення макромолекул ПВХ у стирольному розчині поліестерного олігомеру і пластифікатора, взаємодифузія компонентів системи, а також осадження та агрегація макромолекул зумовлюють зміни у морфології і в'язкості поліестерних композицій [14]. Виявлено, що введення ДБФ у модифіковані полівінілхло-

ридом ненасичені поліестерні смоли сприяє підвищенню однорідності системи.



1

2

Рис. 2. Мікрофотографії модифікованих поліестерних композицій. Вміст ПВХ – 50 мас.ч. Вміст ДБФ (мас.ч.): 1 – 0; 2 – 25. Збільшення $\times 640$

Вплив міжмолекулярних взаємодій в системі на фізико-хімічні закономірності модифікування поліестерних матеріалів полівінілхлоридом було оцінено ІЧ спектроскопічними дослідженнями, результати яких наведені в табл. 2.

Внаслідок введення полівінілхлориду в поліестерну матрицю спостерігаються зміни в інтенсивностях смуг поглинання, а також виникають нові смуги поглинання. Немодифіковані матеріали відзначаються інтенсивністю коливань $\text{C}=\text{O}$ груп (асиметричні валентні) з максимумом за 1725 см^{-1} , модифіковані композиції з полівінілхлоридом мають максимум коливань в діапазоні 1734 см^{-1} . Очевидно, ці особливості пов'язані зі спряженням густини електронних орбіталей $\text{C}=\text{C}$ групи поліестерних ланцюгів під впливом полівінілхлоридних макромолекул. Також спостерігаються зміни в діапазоні $2820\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, що відповідають коливанням C-H зв'язків винільних груп, та в діапазоні $1040\text{--}1180\text{ см}^{-1}$, які характерні для смуг коливань зв'язків C-O-C . Відзначені зміни в смугах поглинання, а також їх зміщення у спектрах для модифікованих ПВХ матеріалів підтверджують наявність взаємодій, насамперед, гідрофобного характеру між макромолекулами полімерного модифікатора та поліестерною матрицею.

Таблиця 2

Вплив полівінілхлориду на характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами реакційної системи

Тип коливань зв'язку	Довжина хвилі поглинання, см^{-1}		
	Неотверджена НПС	Отверджена немодифікована НПС	Отверджена модифікована НПС
$\nu_{\text{s.v.}} \text{--CH}$	2957	3020	3010
$\nu_{\text{as.v.}} \text{--C=O}$	1720	1725	1734
$\nu_{\text{def.}} \text{--C-O-C--}$	1260	1266	1270
$\nu_{\text{as.v.}} \text{--C-O-C--}$	1108	1111	1115

На підставі результатів ротаційної віскозиметрії виявлено, що природа МСН також суттєво впливає на процес структурування модифікованих поліестерних олігомерів (рис. 3).

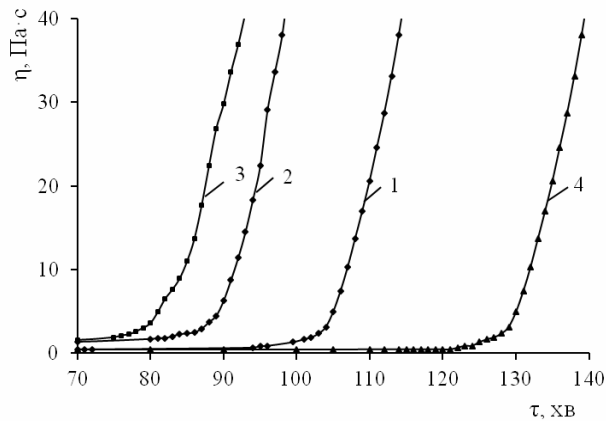


Рис. 3. Кінетичні залежності в'язкості поліестерних композицій в присутності ПВХ та МСН різної природи: 1 – немодифікована поліестерна смола; 2 – ПВХ; 3 – Ni-МСН; 4 – Zn-МСН

Встановлено, що незалежно від природи компонентів для всіх досліджуваних поліестерних композицій спостерігається значне наростання значення в'язкості системи після 70–120 хв тверднення. Такі особливості процесу структурування обумовлені тим, що полімеризація стиролу під впливом активатора і ініціатора розпочинається після вичерпання інгібіторів, що входять до складу НПС марки Estromal 11LM-02.

Введення в реакційне середовище Ni-вмісних МСН пришвидшує процес тверднення модифікованої поліестерної композиції, а введення Zn-вмісних – навпаки сповільнює. Такі особливості обумовлені різною активністю металів щодо їхнього впливу на процес тверднення поліестерних олігомерів і різною природою функціональних груп дрібнодисперсних метало-силікатних наповнювачів [15].

Результати з встановлення фізико-хімічних чинників впливу модифікатора і природи дрібнодисперсного силікатного наповнювача на закономірності структурування поліестерних композицій на підставі термометричних залежностей наведені на рис. 4.

Виявлено, що незалежно від природи наповнювача процес тверднення модифікованих поліестерних композицій супроводжується достатньо високим екзотермічним ефектом. Також слід відзначити, що зміна величини теплового ефекту тверднення композицій залежно від при-

роди металовмісного силікатного наповнювача корелює з наведеними вище результатами віскозиметричних досліджень.

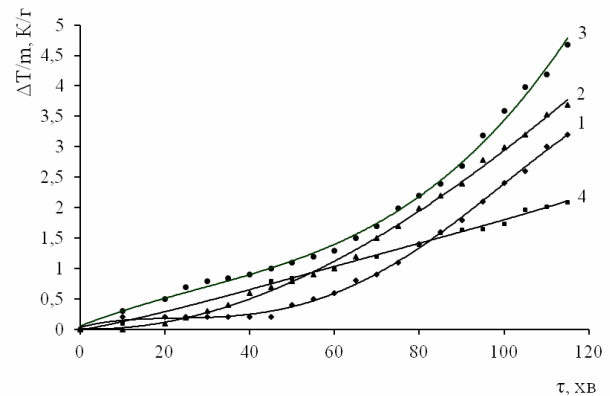


Рис. 4. Термометричні залежності тверднення поліестерних композицій залежно від природи наповнювача: 1, 2 – без наповнювача; 3 – Ni-CH; 4 – Zn-CH. Вміст ПВХ (мас.ч.): 1 – 0; 2, 3, 4 – 5

Встановлено, що модифіковані поліестерні композиції з Ni-вмісним силікатним наповнювачем відзначаються найбільшими значеннями теплового ефекту, а композиції з Zn-вмісним наповнювачем – найменшим. Відзначені особливості можуть бути використані для направленного регулювання процесу тверднення поліестерних олігомерів.

Висновки

Встановлено, що особливості структурування ненасичених поліестерних олігомерів в присутності полівінілхлориду обумовлені фізико-хімічними чинниками: проникненням молекул стиролу і пластифікатора в полівінілхлорид, сольватацією, набряканням та частковим розчиненням макромолекул ПВХ у стирольному розчині поліестерного олігомеру і пластифікатора та взаємодифузиею компонентів системи, що визначаються вмістом полімерного модифікатора і пластифікатора та технологічністю приготування композиції. Введення полівінілхлориду в поліестерні композиції у кількості 2–5 мас.ч. пришвидшує процес структурування поліестерних олігомерів.

На підставі ІЧ спектроскопічних досліджень встановлено, що фізико-хімічні закономірності модифікування поліестерних матеріалів полівінілхлоридом обумовлені характером міжфазних і міжмолекулярних взаємодій між компонентами реакційної системи.

Виявлено, що на кінетичні закономірності

структурування ненасичених поліестерних олігомерів значний вплив має природа металовмісного силікатного наповнювача: Zn-вмісні силікатні наповнювачі сповільнюють тверднення НПС, а Ni-вмісні – пришвидшують.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Cherian A.B., Abraham B.T., Thachil E.T.* Modification of unsaturated polyester resin by polyurethane prepolymers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol.100. – P.449-456.
2. *Thakur V.K., Thakur M.K., Pappu A.* Hybrid polymer composite materials: properties and characterization. – Cambridge: Woodhead Publishing & Elsevier, 2017. – 430 p.
3. *Xanthos M.* Functional fillers for plastics. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 451 p.
4. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
5. *Thermal and mechanical properties of modified polyester resin and jute composite / Patel R.B., Patel K.S., Patel R.N., Patel K.D.* // *Der Chemica Sinica.* – 2014. – Vol.5. – No. 1. – P.47-54.
6. *Лунатов Ю.С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 261 с.
7. *Producing sustainable unsaturated polyester for fiberglass application / Lisyukov D.O., El-Sayed N., Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Irmukhametova G.S.* // *Proceed. 6th Int. Conf. Environ. (ICENV2018).* – 2019. – P.030011-1-030011-4.
8. *High performance unsaturated polyester based nanocomposites: effect of vinyl modified nanosilica on mechanical properties / Rusmirovic J.D., Trifkovic K.T., Bugarski B., Pavlovic V.B., Dzunuzovic J., Tomic M., Marinkovic A.D.* // *eXPRESS Polym. Lett.* – 2016. – Vol.10. – No. 2. – P.139-159.
9. *Physicochemical principles of synthesis and modification of unsaturated polyester-polyvinyl chloride composites and the properties of materials derived from them / Katruk D., Levytskyi V., Khromyak U., Moravskiy V., Masyuk A.* // *Int. J. Polym. Sci.* – 2019. – Vol.2019. – Article No. 2547384.
10. *Influence of polyvinylchloride on the chemical and thermal resistance of highly filled polyester composites / Levytskyi V.E., Katruk D.S., Kochubei V.V., Humenets'kyi T.V., Bilyi L.M., Masyuk A.S.* // *Mater. Sci.* – 2017. – Vol.53. – No. 3. – P.385-391.
11. *Levytskyj V., Kochubei V., Gancho A.* Influence of the silicate modifier nature on the structure and properties of polycapramide // *Chem. Chem. Technol.* – 2013. – Vol.7. – No. 2. – P.169-173.
12. *Levytskyi V.Ye., Masyuk A.S., Suberlyak O.V.* Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2017. – No. 6. – P.68-74.

13. *Piau J.-M., Piau M.* Letter to the Editor: comment on «Origins of concentric cylinder viscometry» [*J. Rheol.* 49, 807-818 (2005)]. The relevance of the early days of viscosity, slip at the wall, and stability in concentric cylinder viscometry // *J. Rheol.* – 2005. – Vol.49. – P.1539-1550.

14. *Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions / Levytskyi V.E., Katruk D.S., Shybanova A.M., Bilyi L.M., Humenets'kyi T.V.* // *Mater. Sci.* – 2017. – Vol.52. – No. 4. – P.559-565.

15. *Morphology and properties of polymer-silicate composite / Levytskyi V.E., Masyuk A.S., Samoilyuk D.S., Bilyi L.M., Humenets'kyi T.V.* // *Mater. Sci.* – 2016. – Vol.52. – No. 1. – P.17-24.

Надійшла до редакції 16.04.2020

PECULIARITIES OF STRUCTURING IN MODIFIED POLYESTER COMPOSITES

D.S. Katruk, V.Ye. Levytskyi, A.S. Masyuk, B.I. Kulish, Yu.Ya. Melnyk*

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: samoiliukd@gmail.com

The influence of polymer modifier of polyvinyl chloride on the structuring process of unsaturated polyester resins in the presence of dibutyl phthalate was investigated. The results of viscometric study of modified polyester materials showed that the introduction of polyvinyl chloride into the polyester composition accelerates an increase in the viscosity of the studied systems. It was established that the modification of unsaturated polyester resin by polyvinyl chloride in the presence of a plasticizer, particularly dibutyl phthalate, is accompanied by the following physicochemical processes: swelling and partial dissolution of polyvinyl chloride in styrene solution of polyester and plasticizer, diffusion of system components, and sedimentation of polymer macromolecules. The passage of these processes is determined by the nature of intermolecular and interfacial interactions between all components. The effect of polymer modifier of polyvinyl chloride on the morphology and nature of intermolecular interactions in polyester compositions was established. Polyester materials modified by polyvinyl chloride exhibited the changes in the intensities of the absorption bands and their shifts in the spectra, which was obviously due to both the influence of the polymer modifier on the process of polyesters structuring and the occurrence of hydrophobic interactions between the polyester matrix and the macromolecules of polyvinyl chloride. The influence of the nature of metal-containing silicate fillers on the kinetic and thermometric patterns of curing of composites based on modified polyester oligomers was investigated.

Keywords: unsaturated polyester resins; polyvinyl chloride; plasticizer; metal-containing silicate filler; modification; structuring.

REFERENCES

1. *Cherian A.B., Abraham B.T., Thachil E.T.* Modification of unsaturated polyester resin by polyurethane prepolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 100, pp. 449-456.
2. *Thakur V.K., Thakur M.K., Pappu A.,* *Hybrid polymer composite materials: properties and characterization.* Woodhead Publishing & Elsevier, 2017. 430 p.

3. Xanthos M., *Functional fillers for plastics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 451 p.
4. Tager A.A., *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Nauchnyi Mir Publishers, Moscow, 2007. 573 p. (in Russian).
5. 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, vol. 5, no. 1, pp. 47-54.
6. Lipatov Yu.S., *Fiziko-khimicheskie osnovy napolneniya poimerov* [Physicochemical fundamentals of polymers filling]. Khimiya, Moscow, 1991. 261 p. (in Russian).
7. Lisyukov D.O., Negim El-Sayed, Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Irmukhametova G.S., Producing sustainable unsaturated polyester for fiberglass application. *Proceedings of the 6th International Conference on Environment (ICENV 2018)*, 2019, pp. 030011-1-030011-4.
8. Rusmirovic J.D., Trifkovic K.T., Bugarski B., Pavlovic V.B., Dzunuzovic J., Tomic M., Marinkovic A.D. High performance unsaturated polyester based nanocomposites: effect of vinyl modified nanosilica on mechanical properties. *Express Polymer Letters*, 2016, vol. 10, no. 2, pp. 139-159.
9. Katruk D., Levytskyi V., Khromyak U., Moravskiy V., Masyuk A. Physicochemical principles of synthesis and modification of unsaturated polyester-polyvinyl chloride composites and the properties of materials derived from them. *International Journal of Polymer Science*, 2019, vol. 2019, article no. 2547384.
10. Levyts'kyi V.E., Katruk D.S., Kochubei V.V., Humenets'kyi T.V., Bilyi L.M., Masyuk A.S. Influence of polyvinylchloride on the chemical and thermal resistance of highly filled polyester composites. *Materials Science*, 2017, vol. 53, pp. 385-391.
11. Levytskyj V., Kochubei V., Gancho A. Influence of the silicate modifier nature on the structure and properties of polycapraamide. *Chemistry & Chemical Technology*, 2013, vol. 7, no. 2, pp. 169-173.
12. Levytskyi V.Ye., Masyuk A.S., Suberlyak O.V. Preparation and properties of polymer-silicate composites based on hydrophilic polymers. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 6, pp. 68-74.
13. Piau J.-M., Piau M. Letter to the Editor: comment on «Origins of concentric cylinder viscometry» [J. Rheol. 49, 807-818 (2005)]. The relevance of the early days of viscosity, slip at the wall, and stability in concentric cylinder viscometry. *Journal of Rheology*, 2005, vol. 49, pp. 1539-1550.
14. Levyts'kyi V.E., Katruk D.S., Shybanova A.M., Bilyi L.M., Humenets'kyi T.V. Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions. *Materials Science*, 2017, vol. 52, pp. 559-565.
15. Levyts'kyi V.E., Masyuk A.S., Samoilyuk D.S., Bilyi L.M., Humenets'kyi T.V. Morphology and properties of polymer-silicate composite. *Materials Science*, 2016, vol. 52, pp. 17-24.