

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"**

КАТРУК ДІАНА СЕРГІЇВНА



УДК 678.764.4:743.22:546.284

**ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ
ПОЛІЕСТЕР - ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ ЗВ'ЯЗНИХ**

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка"
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Левицький Володимир Євстахович,
Національний університет "Львівська політехніка",
професор кафедри хімічної технології переробки пластмас

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Анісімов Володимир Миколайович,
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний
університет», професор кафедри машинобудування та
інженерної механіки

кандидат технічних наук

Хром'як Уляна Володимирівна,
Львівський державний університет безпеки
життєдіяльності, доцент кафедри екологічної безпеки

Захист відбудеться “ 08 ” червня 2018 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів-13, пл. Св. Юра, 3/4, VIII н.к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий “ 03 ” травня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07
д.т.н., професор



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сьогодні стрімкий розвиток промисловості потребує створення нових полімерних матеріалів з заданим комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей. Особливу увагу привертають композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол, оскільки вироби з них характеризуються достатньо високими твердістю і вологостійкістю, стійкістю до дії агресивних середовищ, до дії температури, діелектричними характеристиками, а також високою адгезією до поверхні різноманітних матеріалів. Поряд з цим, ненасичені поліестерні смоли технологічно сумісні з різними за природою полімерами і наповнювачами, тому вони застосовуються як основи для клеїв, заливних компаундів, зв'язних у виробництві лаків, емалей, герметиків, штучного каменю, наливної підлоги, виробів з полімербетонів тощо.

Серед методів одержання таких матеріалів технологічно і економічно обґрунтованими є фізичні методи модифікування додатками різноманітної природи, зокрема полімерними та неорганічними. Ці методи дозволяють одержувати поліестерні матеріали з необхідним комплексом технологічних і експлуатаційних властивостей.

Для модифікування доцільним є використання полімерного модифікатора полівінілхлориду (ПВХ), що відзначається високою здатністю до міжмолекулярних і міжфазних взаємодій, а також технологічністю під час переробки, як в присутності розчинників, так і у в'язкотекучому стані. Завдяки особливостям його властивостей відкриваються додаткові можливості для вдосконалення сучасних технологій, створення нових функціоналізованих матеріалів та розширення галузей їх використання.

Тому, розроблення технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних, а також створення високонаповнених композиційних матеріалів на їхній основі є актуальним завданням і має науковий та практичний інтерес.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за напрямом кафедри хімічної технології переробки пластмас Національного університету “Львівська політехніка”, зокрема теми: “Розроблення термопластичних та термореактивних плівкових матеріалів на основі модифікованих полімер-неорганічних композитів” (№ держ. реєстр. 0114U005077).

Мета і завдання дослідження. *Мета* роботи полягає у розробленні основ технологій одержання модифікованих композитів на основі поліестер – полівінілхлоридних зв'язних та дрібнодисперсних наповнювачів з підвищеними міцнісними, теплофізичними, антикорозійними та адгезійними властивостями.

Для досягнення мети в роботі було сформульовано такі *завдання*:

- на підставі огляду науково-технічної літератури та патентних досліджень визначення раціональних технологічних напрямів одержання і модифікування композитів на основі поліестерних олігомерів;
- встановлення фізико-хімічних та технологічних закономірностей одержання модифікованих поліестерних зв'язних;

- встановлення впливу полімерного модифікатора (полівінілхлориду) на кінетичні та термометричні закономірності структурування поліестерних олігомерів, а також фізико-механічні, теплофізичні, антикорозійні та технологічні властивості поліестерних матеріалів;
- виявлення впливу природи полімерного модифікатора та металовмісного полімер-силікатного наповнювача на фізико-хімічні закономірності одержання, морфологію та властивості поліестерних композитів;
- розроблення технологічних засад одержання високонаповнених модифікованих поліестерних композитів з неорганічними дрібнодисперсними наповнювачами;
- встановлення впливу природи дрібнодисперсного неорганічного наповнювача на фізико-механічні, теплофізичні та технологічні властивості високонаповнених композитів;
- розроблення принципової технологічної схеми та обґрунтування технологічних стадій виробництва поліестер-полівінілхлоридних композитів з неорганічними дрібнодисперсними наповнювачами.

Об'єкт дослідження: технологічні та фізико-хімічні закономірності одержання композитів на основі ненасичених поліестерних олігомерів.

Предмет дослідження: розроблення модифікованих поліестерних композитів та матеріалів на їхній основі.

Методи досліджень. Експериментальні дані одержані з використанням сучасних методів досліджень та стандартних методик. Були використані методи сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ спектроскопії, термогравіметричного та диференційно-термічного аналізів, а також віскозиметричні, потенціометричні, фотоколориметричні, термомеханічні, фізико-механічні і теплофізичні методи досліджень. Експерименти проводилися з використанням лабораторних та промислових реакторів, змішувачів; результати оброблялися за допомогою спеціалізованих комп'ютерних програм.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше розроблено ефективний метод модифікування ненасичених поліестерних олігомерів полівінілхлоридом, який ґрунтується на частковому розчиненні і набряканні полівінілхлориду в стирольному розчині олігомеру та діестерфталатному пластифікаторі, що дало можливість за певних умов одержати високотехнологічні полімерні матриці для композитів з дрібнодисперсними наповнювачами.

Завдяки виявленим міжфазним і міжмолекулярним взаємодіям гідрофобного характеру між поліестерною матрицею і макромолекулами полімерного модифікатора та фізико-хімічним чинникам (проникнення молекул стиролу і пластифікатора в полівінілхлоридні частинки, набрякання та часткове розчинення полівінілхлориду в стирольному розчині поліестеру і пластифікатора, дифузія компонентів системи, осадження та агрегація полімерних макромолекул) розроблено поліестер-полівінілхлоридні зв'язні, які відзначаються підвищеною технологічною сумісністю компонентів.

Встановлено, що введення макромолекул полівінілхлориду спричиняє зменшення технологічної усадки та підвищення ударної в'язкості завдяки формуванню модифікованих поліестерних матеріалів з напіввзаємопроникними

сітками, що обумовлено характером міжмолекулярних взаємодій в системі. На підставі реологічних властивостей поліестерних зв'язних встановлено, що формування просторової сітки відбувається через стадію утворення областей локальної впорядкованості, зокрема через стадію мікрогелеутворення, що обумовлено фізико-хімічними особливостями тверднення поліестерів в присутності полівінілхлориду.

Встановлено вплив вмісту полівінілхлориду на морфологію, фізико-механічні (зростання значення поверхневої твердості на 10 – 20 %), теплофізичні (збільшення теплостійкості за Віка на 10 К), адгезійні, пружно-деформаційні властивості та технологічну усадку матеріалів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних, який пов'язаний з утворенням спільної флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною матрицею і макромолекулами ПВХ. Виявлено, що оптимальний вміст полімерного модифікатора полівінілхлориду становить 5 – 20 мас.ч. на 100 мас.ч. поліестерного олігомеру.

Встановлено вплив металовмісних силікатних наповнювачів на фізико-механічні властивості поліестерних композитів та покриттів на їх основі (зростання значення поверхневої твердості на 15 – 75 МПа). Введення в реакційне середовище Ni-, Cu-вмісних силікатних наповнювачів пришвидшує процес структурування поліестерних олігомерів, а введення Zn-, Co-вмісних силікатних наповнювачів – сповільнює.

За результатами дериватографічних досліджень встановлено, що композити на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних з неорганічним дрібнодисперсним наповнювачем CaCO_3 завдяки інгібуючому впливу наповнювача на процес термічного розкладу полімерної матриці та здатності його адсорбувати на своїй поверхні продукти розкладу ПВХ, відзначаються підвищеною термічною стійкістю.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені фізико-хімічні і технологічні засади одержання поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і композитів на їхній основі; розроблений тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії поліестер-полівінілхлоридних матеріалів. На підставі виявленого впливу полівінілхлориду і неорганічного дрібнодисперсного наповнювача на закономірності структурування і властивості поліестерних матеріалів обґрунтовано умови та раціональні технологічні параметри процесу виробництва поліестер-полівінілхлоридних матеріалів.

Модифіковані полівінілхлоридом поліестерні зв'язні мають підвищені: поверхневу твердість на 10 – 50 МПа, теплостійкість за Віка на 13 К, міцність адгезійних з'єднань на 5 %, а також понижене значення технологічної усадки на 10 – 15 %. Розроблені полівінілхлорид-поліестерні зв'язні можуть бути використані як полімерна основа для композиційних матеріалів різного призначення.

Одержані покриття на основі композиційних поліестерних матеріалів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами, завдяки підвищеним фізико-механічним та антикорозійним властивостям, можуть бути використані як покриття для металевих поверхонь. Розроблені матеріали на основі поліестерних зв'язних з Ni-вмісними полімер-силікатними наповнювачами відзначаються підвищеними антикорозійними властивостями. Промисловими випробуваннями на Дільниці виробництва металевих каркасів ТзОВ «ВЕЕМ Металавтопром» (м. Львів, Україна)

підтверджено ефективність використання шпаклівки на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і дрібнодисперсних металовмісних силікатних наповнювачів.

Розроблені високонаповнені модифіковані поліестерні матеріали мають підвищені фізико – механічні (поверхневу твердість на 12 – 17 МПа, ударну в'язкість на 30 – 46 кДж/м²) та теплофізичні (теплостійкість за Віка становить 416 – 439 К) властивості, що дозволяє їх використовувати як герметики, замазки, а також у будівельній галузі для виробництва штучного каменю, наливних підлог, виробів з полімербетонів. Ефективність використання високонаповнених поліестер-полівінілхлоридних композитів як малоусадкових ударостійких матеріалів підтверджено в промислових умовах ТзДВ «Стрий Авто» (м. Стрий, Україна) для виробництва формотвірних деталей вставок для бамперів автобусів.

Особистий внесок дисертанта. Наукові результати дисертаційної роботи, які винесено на захист, одержано здобувачем особисто. Постановка завдань, розроблення методик досліджень, аналіз і інтерпретація отриманих результатів, формулювання основних положень і висновків, підготовка наукових публікацій і доповідей проводились у співпраці з науковим керівником д.т.н., професором В. Левицьким.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи доповідались на Міжнародній науково-технічній конференції молодих учених та студентів “Актуальні задачі сучасних технологій” (Тернопіль, 2014); Міжнародній науково-технічній конференції “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів” (Львів, 2015); VII і IX Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання” (Харків, 2015, 2017); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015); XV і XVI науковій конференції «Львівські хімічні читання (Львів, 2015, 2017); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю “Наукова Україна” (Дніпропетровськ, 2015); II Міжнародній науковій конференції “Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин” (APCTOS2) (Львів, 2015); V і VII Міжнародному молодіжному науковому форумі „Litteris et Artibus” (Львів, 2015, 2017), VIII Міжнародній науково-технічній конференції "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (APGIP-8) (Львів, 2016); XVIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016); Міжнародній науково-технічній конференції „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів” (Львів, 2016); VIII Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ, 2016).

Публікації. За результатами виконаних досліджень опубліковано 28 наукових праць: 8 статей у наукових фахових виданнях України, з них 3 статті у виданнях, які включено до міжнародних наукометричних баз (SCOPUS); 1 патент України на винахід; 1 патент України на корисну модель; 1 розділ монографії у міжнародному виданні; 17 тез доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаної літератури. Матеріали роботи викладені

на 199 сторінках друкованого тексту, містять 53 рисунки, 26 таблиць, 248 посилань на роботи вітчизняних та іноземних авторів, а також 4 додатки на 21 стор.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету, завдання досліджень, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист дисертації, дані про апробацію і публікацію результатів досліджень та структуру і обсяг дисертації.

У першому розділі проведено огляд науково-технічної та патентної літератури за темою дисертації. Велику увагу звернуто на методи і напрями модифікування ненасичених поліестерних смол додатками різноманітної природи. Висвітлено вплив модифікаторів на морфологію і властивості поліестерних матеріалів. Охарактеризовано технологічні особливості одержання композиційних матеріалів на основі ненасичених поліестерних смол, їх властивості та галузі використання.

У другому розділі наведено основні характеристики вихідних матеріалів та методики проведення досліджень. Для досліджень використовували ненасичені поліестерні смоли марок Estromal 11LM-01, Estromal 11LM-02 та Estromal A023, які відрізняються вмістом стиролу (38, 35 і 39 % відповідно), часом гелеутворення та фізико-механічними характеристиками в отвердженому стані. Розроблено методики одержання модифікованих поліестерних композицій завдяки попередньому набряканню та частковому розчиненні полівінілхлориду у стирольному розчині ненасиченої поліестерної смоли та діестерфталатному пластифікаторі. Для приготування композиційних матеріалів дрібнодисперсні наповнювачі попередньо суміщали з полімерним модифікатором полівінілхлоридом у барабанному змішувачі. Твердження поліестерних композицій здійснювали у формах за кімнатних температур впродовж 24 – 72 год. Для твердження використовували ініціюючу систему на основі пероксиду метилетилкетону (1 мас.ч. *(тут і далі за текстом вміст всіх компонентів наведено у мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру)*) та кобальту нафтенату в кількості 0,3 мас.ч. (у випадку використання НПС марки Estromal A023).

Кінетичні закономірності твердження поліестерних смол досліджували за зміною в'язкості реометричним методом за допомогою ротаційного віскозиметра "Rheomat-30" і за методом Брукфільда, а також за зміною температури термометричним методом. Морфологію матеріалів оцінювали на підставі інструментальних методів досліджень (сканувальна електронна і оптична мікроскопія, ІЧ спектроскопічний метод аналізу). Фізико-хімічні взаємодії в досліджуваній системі оцінювали на підставі фотоколориметричних, термометричних та реологічних досліджень. Опрацьовано методики фізико-механічних (поверхнева твердість, ударна в'язкість), пружно-деформаційних (модуль пружності, деформації, високоеластичності), теплофізичних (теплостійкість за Віка, термомеханічні криві) та технологічних (технологічна усадка) властивостей модифікованих поліестерних матеріалів залежно від вмісту та природи полімерного модифікатора і дрібнодисперсного наповнювача та пластифікатора. Антикоровізійні властивості покриттів оцінювали за допомогою дослідження складових імпедансу системи метал – покриття. Стійкість до термічної та термоокисної деструкції

поліестерних композитів досліджували за допомогою комплексного термічного аналізу.

У третьому розділі розроблено фізико-хімічні основи модифікування поліестерних олігомерів полівінілхлоридом; встановлено взаємозв'язок умов одержання, морфології та властивостей поліестер-полівінілхлоридних зв'язних.

Використання полівінілхлориду, як полімерного модифікатора ненасичених поліестерних смол (НПС), поряд, з впливом на морфологію і властивості матеріалів також обумовлено і технологічністю введення дрібнодисперсного ПВХ у композицію, яка містить НПС, стирол і пластифікатор. На підставі проведених досліджень виявлено, що розчинність ПВХ у стиролі – 2 мас.ч.; діоктилфталат висаджує поліестерні олігомери з стирольного розчину; дибутилфталат (ДБФ) за вмісту більше 7,5 мас. ч. утворює з поліестерними олігомерами, ПВХ і стиролом колоїдну систему; дибутилфталат за вмісту більше 25 мас. ч. висаджує поліестерні олігомери з стирольного розчину.

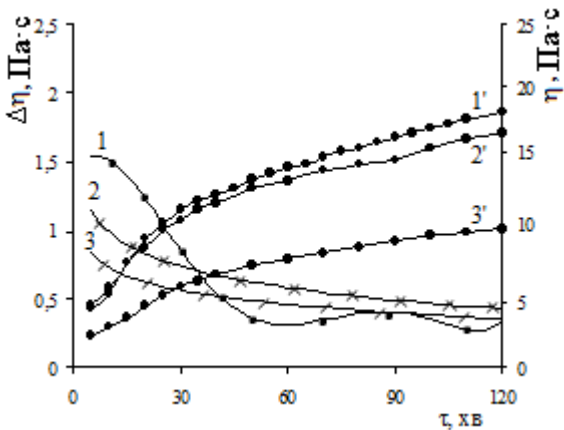


Рис.1. Залежність зміни в'язкості (η) і її приросту ($\Delta\eta$) поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-02 від часу та вмісту ДБФ (мас. ч.):
1, 1' -0; 2, 2' -7,5; 3, 3' - 25.
Вміст ПВХ - 50 мас. ч.

На підставі результатів кінетичних залежностей зміни в'язкості модифікованих поліестерних композицій в присутності ДБФ встановлено, що з часом значення в'язкості (η) модифікованих поліестерних композицій збільшується (рис. 1). У цей же час приріст значення в'язкості ($\Delta\eta$) з часом знижується, що, очевидно, свідчить про зниження інтенсивності фізико-хімічних процесів після 40 – 60 хв від початку змішування. Це, насамперед, обумовлено проникненням молекул пластифікатора і стиролу в дрібнодисперсні полівінілхлоридні частинки з подальшим набряканням ПВХ в комбінованому середовищі, що свідчить про виникнення активних взаємодій між поліестерною матрицею і макромолекулами

модифікатора з утворенням, очевидно, матеріалів з напіввзаємопроникними сітками, що в деякій мірі підтверджено результатами ІЧ спектроскопічних досліджень.

Введення дибутилфталату підвищує термодинамічну сумісність між полімером, олігомером і стиролом, про що свідчить характер зміни оптичної густини від співвідношення НПС-ПВХ.

Фізико-хімічні процеси, що відбуваються в складній багатокомпонентній системі, яка містить ненасичені поліестерні олігомери, макромолекули ПВХ, стирол і ДБФ, обумовлюють морфологічні і в'язкісні зміни у модифікованих поліестерних матеріалах (рис.2).

Такі зміни супроводжується фізико-хімічними процесами, найважливішими серед яких є: проникнення молекул стиролу і пластифікатора в полівінілхлоридні частинки, сольватація макромолекул ПВХ, набрякання та часткове розчинення молекул ПВХ в стирольному розчині поліестеру і пластифікатора, дифузія

компонентів системи, осадження та агрегація полімерних макромолекул. Введення ДБФ сприяє підвищенню однорідності системи незалежно від природи НПС.

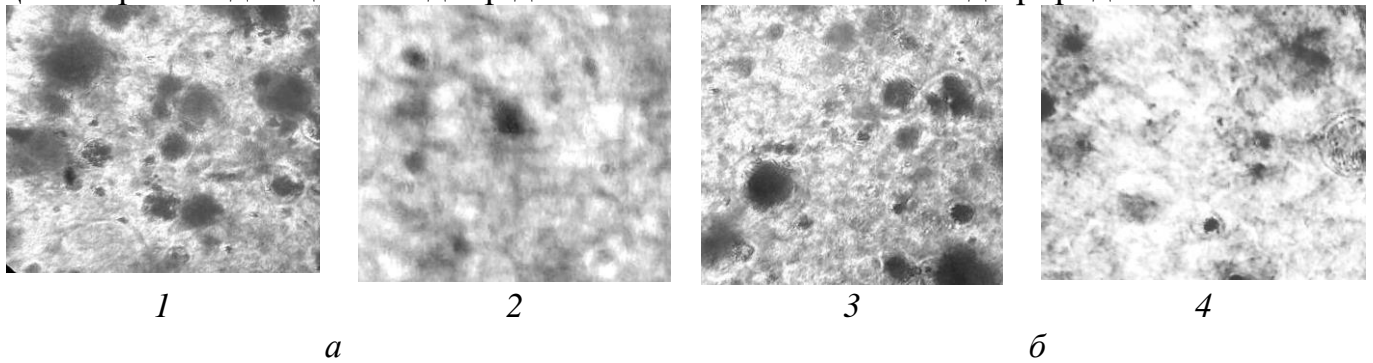


Рис.2. Мікрофотографії (x640) композицій на основі Estromal A023(а) і Estromal 11LM-02(б) залежно від вмісту ДБФ (мас. ч.): 1,3 – 0; 2,4 – 25. Вміст ПВХ – 50 мас. ч.

Слід відзначити, що введення ПВХ та ДБФ в поліестерну композицію призводить до змін в закономірностях їх структурування під дією пероксиду метилетилкетону та кобальту нафтенату. ПВХ пришвидшує процес тверднення, що відображають як кінетичні залежності (рис.3), так і значення теплового ефекту під час тверднення.

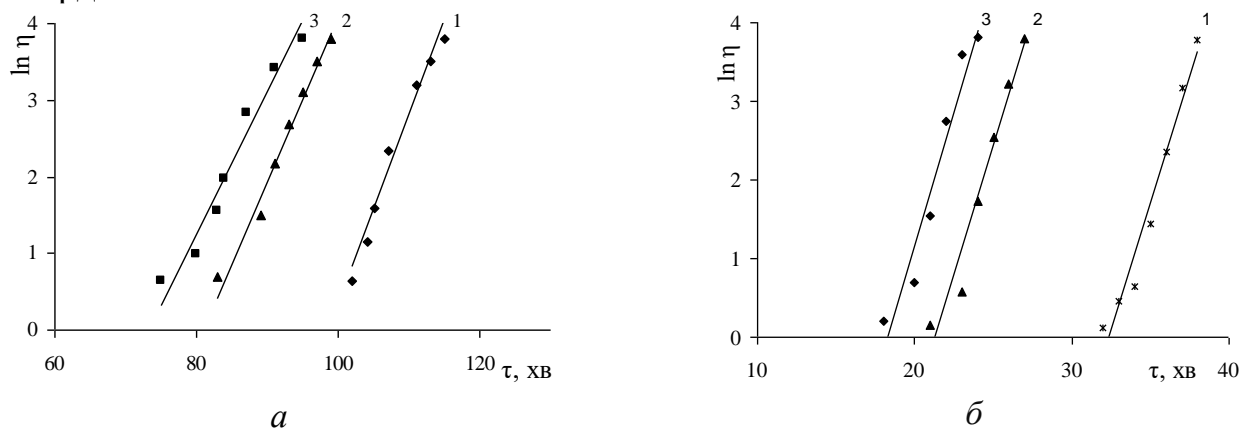


Рис.3. Кінетичні залежності логарифма в'язкості поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-01 (а) та Estromal 11LM-02 (б). Вміст ПВХ, мас. ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5.

Вказані закономірності, швидше за все, обумовлені, перерозподілом міжфазних і міжмолекулярних взаємодій в реакційній системі під впливом макромолекул ПВХ.

Константа наростання в'язкості для композицій на основі НПС марки Estromal 11LM-01 зменшується зі збільшенням вмісту полімерного модифікатора (з $122,5 \text{ с}^{-1}$ для немодифікованої композиції до $94,0 \text{ с}^{-1}$ за вмісту модифікатора 5 мас. ч.).

Також виявлено, що процес структурування поліестерних олігомерів відбувається через стадію утворення областей локальної впорядкованості, зокрема через стадію мікрогелеутворення (рис.4).

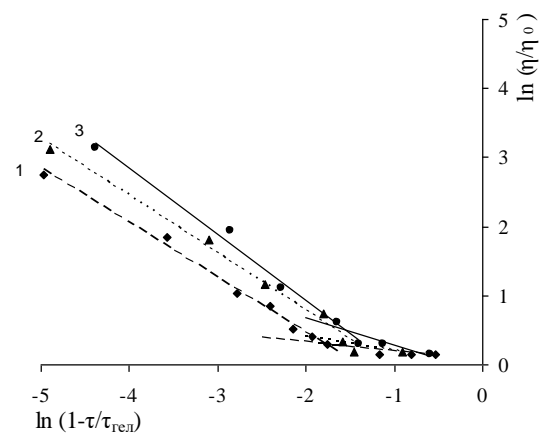


Рис.4. Залежності $\ln(\eta/\eta_0)$ від $\ln(1 - \tau/\tau_{\text{гел}})$ для модифікованих поліестерних композицій. Вміст ПВХ, мас. ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5.

Виявлені закономірності процесу структурування, очевидно, спричинені суттєвим зростанням в'язкості системи під час введення полівінілхлориду, а також зміною характеру структурування поліестерних олігомерів під дією макромолекул полівінілхлориду. Виявлено (табл.1), що введення 2 – 5 мас. ч. ПВХ в композиції на основі НПС пришвидшує процес гелеутворення системи, а також призводить до зменшення часу мікрогелеутворення.

Таблиця 1

Вплив ПВХ на час гелеутворення ($\tau_{\text{гел}}$) та час мікрогелеутворення ($\tau_{\text{м}}$)

№ з/п	Марка НПС	Вміст ПВХ, мас. ч.	Характеристики	
			$\tau_{\text{гел}}$, хв	$\tau_{\text{м}}$, хв
1	Estromal 11LM-01	0	106,9	92,0
2		2	94,4	80,3
3		5	89,1	78,8
4	Estromal 11LM-02	0	36,3	30,4
5		2	25,1	19,9
6		5	22,3	17,9

Такі особливості впливу полімерного модифікатора на процес структурування, очевидно, обумовлені більшим значенням в'язкості вихідної композиції, а також матричним ефектом відносно молекул стиролу за безпосередньої участі макромолекул ПВХ.

Виявлене деяке сповільнення швидкості процесу тверднення поліестерної смоли в присутності незначної кількості полімерного модифікатора полівінілхлориду (до 0,5 мас. ч.), що характеризується найбільшим часом досягнення певного значення в'язкості та найменшим значенням теплового ефекту (табл. 2), очевидно, пов'язано зі збільшенням гетерофазності та вільного об'єму системи.

Таблиця 2

Вплив вмісту полімерного модифікатора на характеристики процесу тверднення поліестерної смоли марки Estromal 11LM-01

№	Вміст ПВХ, мас. ч.	Час досягнення в'язкості 40 Па·с, хв	Максимальний тепловий ефект, °С/г
1	-	114,5	3,79
2	0,5	122,5	2,82
3	2	98,5	5,57
4	5	94	6,12

Поряд з цим, найбільша швидкість тверднення поліестерної смоли спостерігається за вмісту полівінілхлориду 5 мас. ч., що також підтверджується найбільшими значеннями максимального теплового ефекту.

Фізико-хімічні закономірності модифікування полівінілхлоридом поліестерних матеріалів, що, очевидно, обумовлені характером міжфазних і міжмолекулярних взаємодій в системі було оцінено на підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень, результати яких наведені на рис.5.

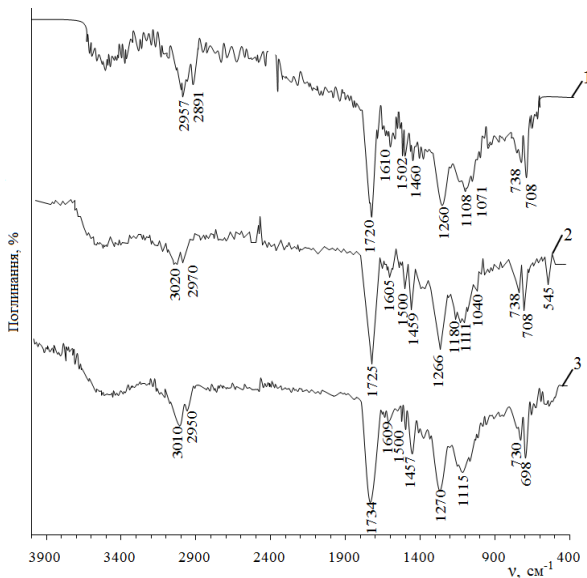


Рис.5. ІЧ спектри поглинання неотверджених (1), отверджених немодифікованих (2) і модифікованих полівінілхлоридом (3) поліестерних матеріалів марки Estromal 11LM-01

поглинання та їх зміщення у спектрах модифікованих полівінілхлоридом матеріалів свідчать про виникнення активних взаємодій, очевидно, гідрофобного характеру між поліестерною матрицею і макромолекулами полімерного модифікатора.

Вплив полімерного модифікатора на морфологію поліестерних матеріалів підтверджено також СЕМ дослідженнями (рис.6).

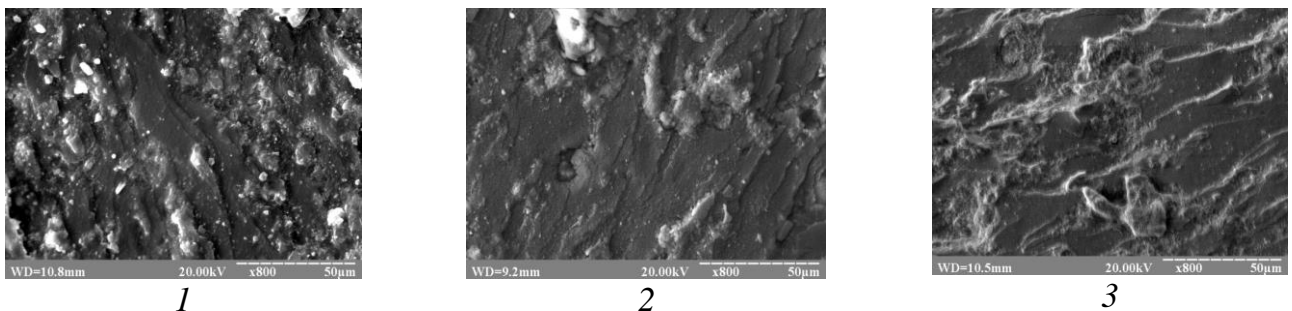


Рис.6. СЕМ фотографії модифікованих поліестерних матеріалів.

Вміст ПВХ, мас. ч.: 1 – 0; 2,3 – 10.

Час від початку введення ПВХ до початку тверднення композиції, хв: 1- 0; 2 – 5; 3 – 90.

Виявлено, що на морфологічні особливості матеріалу значний вплив має технологічність приготування композиції, зокрема попереднє набрякання і часткове розчинення ПВХ у стиролі, який є розчинником і для НПС, що сприяє формуванню модифікованих поліестерних матеріалів з менш вираженою гетерофазністю.

Виявлені зміни у морфології модифікованих поліестерних матеріалів призводять до змін їхніх фізико-механічних властивостей. Так, введення ПВХ в композицію підвищує значення поверхневої твердості поліестерних матеріалів (рис.7), що, очевидно, обумовлено утворенням спільної флукуаційної сітки між структурованим поліестером та макромолекулами полівінілхлориду.

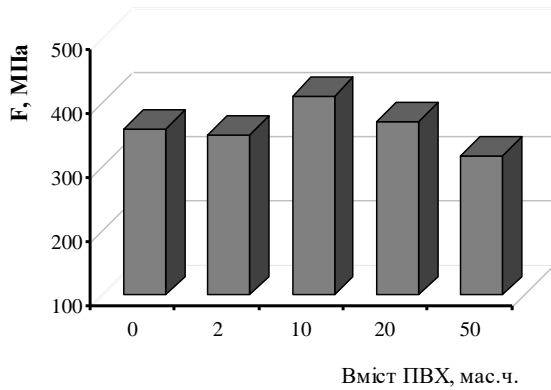


Рис.7. Вплив вмісту модифікатора на поверхневу твердість (F) поліестерних матеріалів

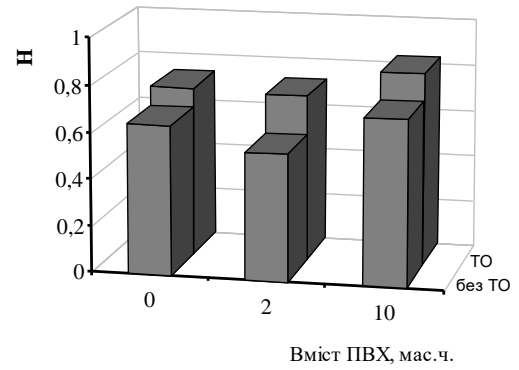


Рис.8. Вплив вмісту модифікатора та термооброблення (ТО) на твердість за маятником (H) поліестерних матеріалів

Додаткове термооброблення поліестерних матеріалів за 363 К суттєво підвищує значення твердості за маятником (рис.8). Це пов'язано з додатковим структуруванням поліестерних матеріалів за підвищених температур.

Морфологічні зміни в модифікованих матеріалах також значною мірою впливають на теплофізичні властивості (рис. 9). Так, спостерігається екстремальна залежність теплостійкості за Віка (T_V) від вмісту полівінілхлориду з максимальними значеннями за 2 – 10 мас. ч. ПВХ. На підставі термомеханічного аналізу виявлено, що термомеханічні залежності в значній мірі залежать від компонентного складу модифікованих поліестерних матеріалів, насамперед, від вмісту пластифікатора. Матеріали, що не містять пластифікатора не піддаються деформаціям в умовах проведення експерименту. Зі збільшенням вмісту пластифікатора деформація зразків починається за нижчих температур. Такі особливості, очевидно, пов'язані з взаємним впливом полімерного модифікатора і пластифікатора на морфологію поліестерної смоли, а також різним характером взаємодії та різним ступенем набрякання ПВХ в смолі.

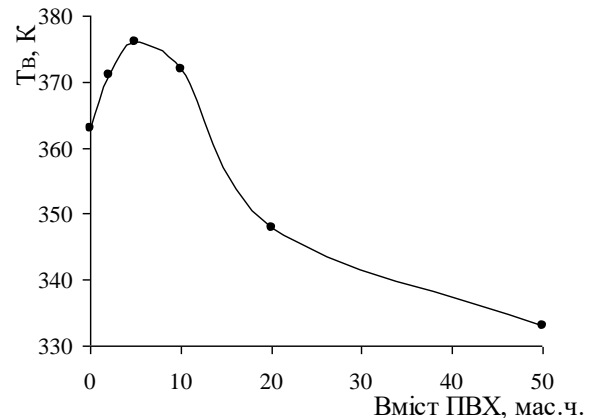


Рис.9. Вплив вмісту полівінілхлориду на теплостійкість за Віка поліестерів

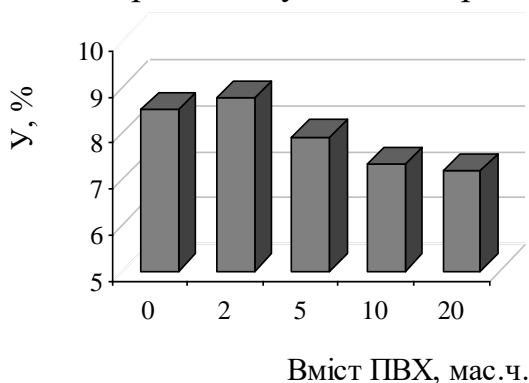


Рис.10. Значення технологічної усадки (Y) модифікованих поліестерних матеріалів

Модифіковані полівінілхлоридом поліестерні матеріали характеризуються пониженими значеннями технологічної усадки (Y) (рис.10). Встановлені закономірності обумовлені, як специфікою міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами поліестерного олігомеру та модифікатора, так і змінами у морфології модифікованих матеріалів.

Введення ПВХ в кількості до 5 мас. ч. дещо знижує значення міцності

адгезійних з'єднань. Однак, подальше збільшення вмісту ПВХ призводить до зростання значення міцності адгезійних з'єднань. Такий ефект, очевидно, пов'язаний з наявністю більшої кількості різноманітних полярних груп в таких композиціях, а також зі змінами у морфології модифікованих матеріалів.

Виявлено, що модифікатор суттєво впливає на пружно-деформаційні властивості розроблених матеріалів незалежно від природи НПС (табл.3).

Таблиця 3

Пружно-деформаційні властивості поліестерних матеріалів

№ з/п	Характеристика	Estromal 11LM-02		Estromal A023	
		Вміст ПВХ, мас. ч.			
		0	20	0	20
1	Модуль деформації E_g , МПа	1601,5	2053,5	2481,4	2322,7
2	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, МПа	3107,4	4093,8	4299,2	4442,4
3	Умовно-миттєвий модуль пружності E_o , МПа	3659,8	4729,3	4845,9	5036,5
4	Модуль високоеластичності $E_{вс}$, МПа	20573	30464	38107	37664
5	Коефіцієнт структури К	5,02	7,42	8,32	9,19

Зростання значень рівноважного модуля пружності ($E_{ув}$) і умовно-миттєвого модуля пружності (E_o), що пов'язані з конформаційними змінами макромолекул для модифікованих поліестерних матеріалів незалежно від типу поліестерної смоли, очевидно, є наслідком змін в морфології матеріалів під впливом взаємодій між компонентами системи. Зростання коефіцієнта структури (К) свідчить про те, що введення полімерного модифікатора в поліестерну матрицю призводить до формування більш розвиненої просторової тривимірної структури.

Пріоритетність проведених досліджень з розроблення модифікованих зв'язних підтверджено патентом України на винахід № 112823 «Поліестерна композиція».

У четвертому розділі розроблено технологічні засади одержання модифікованих поліестерних композитів з металовмісними полімер-силікатними наповнювачами, встановлено вплив наповнювачів на морфологію і властивості композитів. Для встановлення технологічних особливостей одержання модифікованих поліестерних матеріалів, розширення сфер їх використання, проведено комплекс досліджень, які спрямовані на вивчення фізико-хімічних закономірностей тверднення поліестерних композитів в присутності металовмісних силікатних наповнювачів (МСН) різної природи у взаємозв'язку з їх морфологією і властивостями.

На підставі результатів ротаційної віскозиметрії виявлено, що природа МСН в значній мірі впливає на процес структурування модифікованих поліестерів (рис.11).

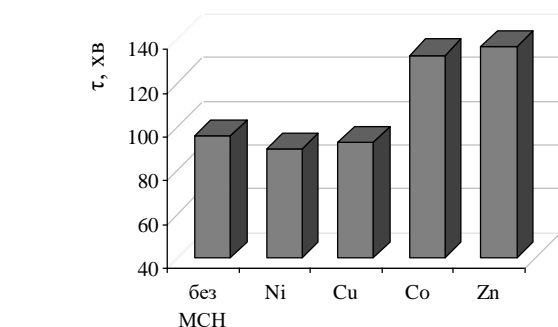


Рис.11. Вплив природи наповнювача на час досягнення в'язкості 40 Па·с поліестерних композицій марки Estromal 11LM-01. Вміст ПВХ – 5 мас. ч. Вміст МСН – 2 мас. ч.

Введення в реакційне середовище Ni-, Cu-вмісних МСН пришвидшує процес

тверднення модифікованої поліестерної композиції, а введення Zn-, Co-вмісних – сповільнює. Це обумовлено як різною активністю металів щодо впливу на окремі стадії процесу тверднення смоли, особливо на стадію активування, так і різною природою функційних поверхнево – активних груп дрібнодисперсних МСН.

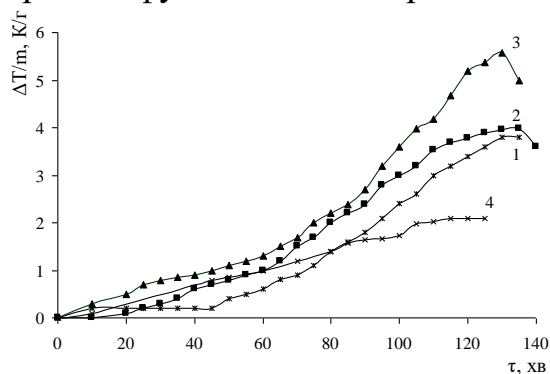


Рис.12. Термометричні залежності тверднення поліестерних композицій марки Estromal 11LM-01 в присутності наповнювача: 1, 2 – без наповнювача; 3 - Ni-вмісний наповнювач; 4 – Zn-вмісний наповнювач.

Вміст ПВХ, мас. ч.: 1 - 0; 2 - 4 – 5.

Тверднення композицій незалежно від природи наповнювача супроводжується достатньо високим екзотермічним ефектом (рис. 12). Найбільшим тепловим ефектом характеризується модифікована поліестерна композиція, до складу якої входить Ni-вмісний силікатний наповнювач, що корелює з результатами вискозиметричних досліджень.

Закономірності полімеризації в модифікованих поліестерних системах обумовлені змінами характеру взаємодій під дією МСН, про що, в деякій мірі, свідчать результати ІЧ досліджень, зокрема, зміщення смуг поглинання модифікованих поліестерів (табл. 4).

Таблиця 4

Вплив наповнювача на характерні довжини хвиль поглинання зв'язків поліестерів

Зразок	Довжина хвилі поглинання, см ⁻¹					
	Тип коливань зв'язку					
	$\nu_{s.v.} -CH$	$\nu_{as.v.} -C=O$	$\nu_{def.} -C=C-$	$\nu_{as.v.} -C-O-C-$	$\nu_{def.} C-H$	$\nu_{s.} Si-O-Si$
Без наповнювача	3020	1725	1266	1111	738 708	-
Ni-вмісний наповнювач	2923	1700-1735	1291-1260	1131	700	673
Zn-вмісний наповнювач	2957	1728	1260	1108	738 708	675

Введення МСН в поліестерну композицію впливає на процес структурування

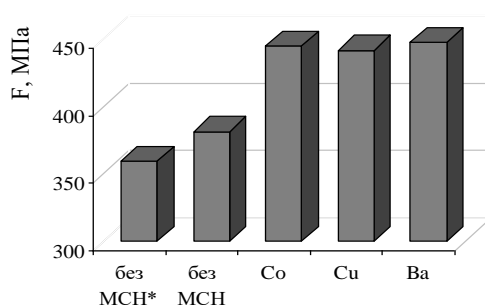


Рис. 13. Вплив природи МСН на значення поверхневої твердості (F) поліестерного матеріалу. Вміст ПВХ – 5 мас. ч.
* - без полімерного модифікатора

зв'язного завдяки формуванню граничного шару з меншим ступенем впорядкованості, а також дає можливість направлено регулювати комплекс експлуатаційних характеристик, зокрема фізико-механічних.

Модифіковані поліестерні композити, до складу яких додатково введені МСН, характеризуються підвищеними значеннями поверхневої твердості (рис.13). Слід відзначити, що модифікування Ni- та Cu-вмісних МСН

полівініловим спиртом (ПВС) та полівінілпіролідом (ПВП), які завдяки поверхневій активності здатні підвищити технологічну сумісність МСН з поліестерною матрицею, призводить до зростання значень поверхневої твердості поліестерних композитів. При цьому, спостерігається однотипний вплив модифікатора на значення поверхневої твердості незалежно від природи металу.

Порівнюючи композиції, до складу яких входять ПВХ та МСН з композиціями, до складу яких входить лише МСН виявлено, що найвищі показники міцності адгезійних з'єднань (А) покриттів забезпечують модифіковані ПВХ композити (рис. 14), що очевидно, обумовлено утворенням спільної флуктуаційної сітки між компонентами полімерної матриці.

Виявлено, що природа наповнювача має суттєвий вплив на антикорозійні характеристики поліестерних покриттів. Найвищі захисні властивості в середовищі синтетичного кислого дощу мають поліестер-полівінілхлоридні покриття на основі немодифікованого Ni-вмісного силікатного наповнювача порівняно з модифікованими ПВП і ПВС Ni-вмісними силікатними наповнювачами (табл. 5).

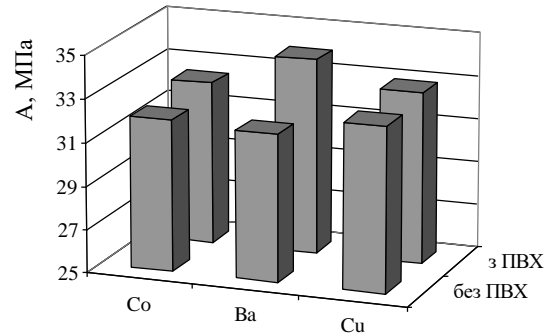


Рис. 14. Міцність адгезійних з'єднань покриттів з металевою поверхнею

Таблиця 5

Антикорозійні властивості модифікованих поліестерних композитів з Ni - ПСН

№ з/п	Тип смоли	Природа модифікатора Ni-вмісного наповнювача	Опір, $R \cdot 10^{-3}$, Ом	
			Синтетичний кислий дощ	3 % NaCl
1	Estromal 11LM-02	–	208,5	173,3
2		–	367,7	102,3
3		ПВС	302,0	91,2
4		ПВП	284,0	186,7
5	Estromal A023	–	116,3	525,1
6		–	551,6	167,4
7		ПВС	141,4	541,2
8		ПВП	182,3	111,6

Розроблені покриття на основі поліестерних матеріалів з МСН, завдяки підвищеним фізико-механічним і антикорозійним властивостям, можуть бути використані як захисні покриття для металевих поверхонь.

Промисловими випробуваннями на Дільниці виробництва металевих каркасів ТзОВ «ВЕЕМ Металавтопром» підтверджено ефективність використання шпаклівки на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних і дрібнодисперсних металовмісних силікатних наповнювачів, що відзначаються високою адгезією, фізико-механічними показниками, корозійною стійкістю до дії агресивних середовищ, а також технологічністю під час нанесення.

У п'ятому розділі розроблено основи технології одержання високонаповнених

поліестер-полівінілхлоридних композитів. Встановлено вплив природи і вмісту неорганічного дрібнодисперсного наповнювача CaCO_3 та Al_2O_3 на фізико-механічні, теплофізичні і технологічні властивості поліестер-полівінілхлоридних композитів.

Дрібнодисперсні CaCO_3 та Al_2O_3 , незалежно від їх природи, підвищують значення поверхневої твердості і твердості за Брінелем (табл.6).

Таблиця 6

Вплив вмісту модифікатора та природи наповнювача на властивості поліестерних матеріалів

№	Склад композиції		F, МПа	Число твердості за Брінелем НВ	Ударна в'язкість, a , кДж/м ²	T _B , К	У, %
	Наповнювач	Вміст ПВХ, мас.ч.					
1	–	–	582,3	30	12,2	471	8,6
2		20	522,2	26	19,7	399	7,8
3	CaCO_3 (235 мас. ч)	–	643,0	48	27,1	492	7,1
4		20	599,3	34	34,4	439	5,6
5*		20	589,5	36	42,2	432	6,9
6	Al_2O_3 (150 мас. ч)	–	638,9	44	35,9	453	7,4
7		20	579,4	33	46,4	416	5,8
8*		20	594,6	33	58,5	403	7,1

* - в присутності 3 мас. ч. ДБФ.

Композити з полівінілхлоридом відзначаються дещо нижчими значеннями твердості, що, очевидно, є наслідком зміни поверхневих характеристик композиту. Пластифікатор у цих системах сприяє зростанню твердості, очевидно, внаслідок підвищення змочуваності поверхні наповнювача, підвищення технологічної сумісності і формування матеріалів з спільною флуктуаційною сіткою між полімерними компонентами.

Виявлено, що показники ударної в'язкості як модифікованих, так і немодифікованих поліестерних матеріалів, зростають не залежно від природи дрібнодисперсних наповнювачів. Причому матеріали з дрібнодисперсним Al_2O_3 характеризуються вищими значеннями ударної в'язкості, порівняно з матеріалами, що містять CaCO_3 . Найвищими показниками ударної в'язкості відзначаються модифіковані поліестерні матеріали, які містять дрібнодисперсні наповнювачі і пластифікатор. Композити з CaCO_3 , на відміну від композитів з Al_2O_3 , відзначаються підвищеними значеннями теплостійкості за Віка (T_B). Однак, введення полівінілхлориду та діестерфталатного пластифікатора дибутилфталату, призводить до деякого зменшення теплостійкості за Віка.

Введення дрібнодисперсного наповнювача і полімерного модифікатора ПВХ в поліестерну матрицю знижує значення технологічної усадки матеріалу.

Виявлено вплив дрібнодисперсних наповнювачів на пружно-деформаційні властивості поліестерних композитів. Введення дрібнодисперсного наповнювача збільшує значення модуля деформації композиту, що свідчить про зменшення його здатності до деформації в умовах проведених статичних навантажень. Значення

рівноважного модуля пружності, який характеризується зміною міжатомних відстаней в ланцюгах макромолекул і деформацією валентних кутів, суттєво зростає, що, очевидно, обумовлено зменшенням рухливості сегментів структурованої поліестерної смоли внаслідок міжфазних взаємодій з поверхнею дрібнодисперсного наповнювача. Полімерний модифікатор ПВХ збільшує еластичність і пластичність композиційного матеріалу, про що свідчить зростання значення модуля пружності і зменшення значення модуля високоеластичності, як у випадку ненаповнених, так і наповнених матеріалів. Такі особливості, швидше за все, спричинені формуванням напіввзаємопроникної сітки між структурованим поліестером і макромолекулами ПВХ, що також обумовлено частковим розчиненням ПВХ у стиролі під час структурування поліестерної смоли.

Формування такої структури підтверджується підвищенням коефіцієнта структури матеріалу в присутності ПВХ (рис. 15).

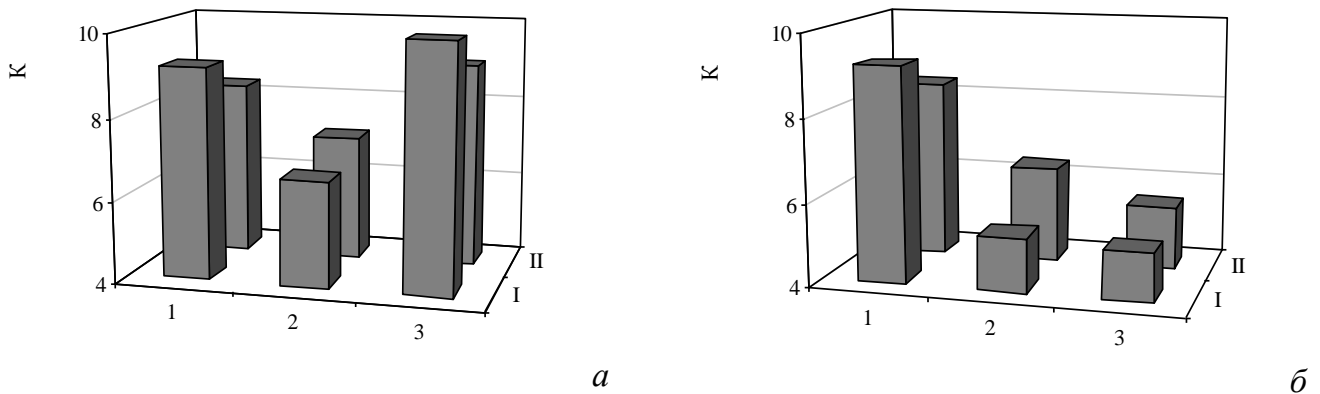


Рис. 15. Вплив природи наповнювача та ПВХ на коефіцієнт структури (K) поліестерних композитів: а) НПС: CaCO_3 :ДБФ, мас. ч.: 1 - 100:0:0; 2 - 100:235:0; 3 - 100:235:3; б) НПС: Al_2O_3 :ДБФ, мас. ч.: 1 - 100:0:0; 2 - 100:150:0; 3 - 100:150:3. Вміст ПВХ, мас. ч.: I - 20, II - 0.

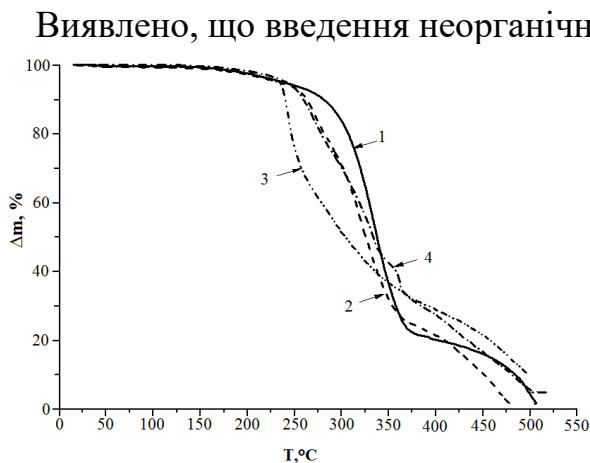


Рис. 16. Результати комплексного термогравіметричного аналізу.

Склад композицій, мас. ч.:

1 - НПС:ПВХ = 100:0;

2 - НПС:ПВХ = 100:10;

3 - НПС:ПВХ: Al_2O_3 = 100:20:150;

4 - НПС:ПВХ: CaCO_3 = 100:20:235.

Виявлено, що введення неорганічного наповнювача, незалежно від його природи, зменшує коефіцієнт структури композиту, що пов'язано з активним впливом поверхні наповнювача на процес структурування олігомерів в досліджуваних системах. При цьому можливе формування тривимірної сітки з меншою щільністю вузлів.

Стійкість модифікованих поліестерних матеріалів до термічного розкладу було оцінено на підставі комплексного термічного аналізу (рис. 16). Виявлено, що для розроблених композитів характерне багатостадійне проходження процесу термолізу.

Матеріали, що містять CaCO_3 відзначається вищою термостійкістю, що пояснюється інгібуючим впливом CaCO_3 на

процес термічного розкладу ПВХ завдяки його здатності адсорбувати на своїй поверхні продукти термолізу.

Композити, що містять Al_2O_3 найбільш інтенсивно втрачають масу та характеризуються появою екстремуму на кривих ДТА ($292\text{ }^\circ\text{C}$), що, очевидно, є наслідком його промотуючого впливу на процеси дегідрохлорування ПВХ.

Виявлено, що дрібнодисперсні $CaCO_3$ та Al_2O_3 , підвищують хімічну стійкість і антикорозійні властивості модифікованих поліестерних композитів. Композити з Al_2O_3 відзначаються найбільшою захисною дією в середовищі синтетичного кислого дощу, про що свідчать найвищі значення опору ($3,6 \cdot 10^6 - 3,9 \cdot 10^6$ Ом).

За результатами проведених досліджень з встановлення впливу умов і технологічних параметрів тверднення, а також компонентного складу на морфологію і властивості модифікованих поліестерних композитів розроблено тимчасовий технологічний регламент і принципову технологічну схему одержання високонаповненого поліестер-полівінілхлоридного композиту в поліетиленовій плівці за принципом пакування „рукав в рукаві” (рис.17).

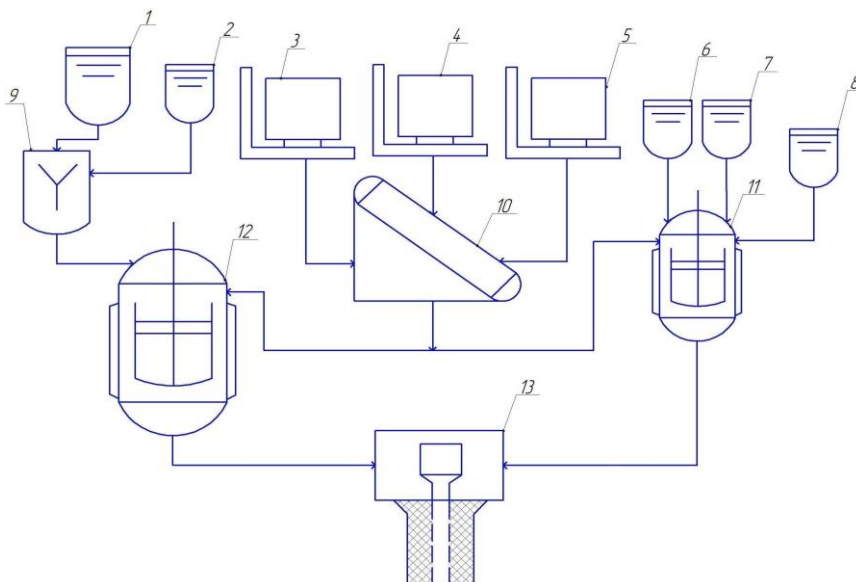


Рис. 17. Принципова технологічна схема одержання поліестер – полівінілхлоридного композиту: 1 – ємність НПС; 2 – ємність прискорювача; 3, 4 – ємність наповнювача; 5 – ємність модифікатора; 6 – ємність пігменту; 7 – ємність ініціатора; 8 – ємність пластифікатора; 9 - 12 – змішувач; 13 - пакувальна машина

Згідно цієї схеми суміш ненасиченої поліестерної смоли з полімерним модифікатором та неорганічними наповнювачами у співвідношення 1:1, дозується в рукав діаметром приблизно 50 мм та товщиною плівки 250 мкм.

Суміш пасти ініціатора, пластифікатора з пігментами, наповнювачами і модифікатором у співвідношенні 1:4, дозується в менший рукав діаметром приблизно 4 мм та товщиною поліетиленової плівки 100 мкм. Довжина отриманої капсули запаяної з обох сторін повинна бути в межах від 200 до 1000 мм. Отримана таким чином капсула має максимальну герметичність для уникнення передчасного змішування між собою компонентів ампули.

Високонаповнені поліестер-полівінілхлоридні композити пройшли промислові випробування на ТзДВ «Стрий Авто» для виробництва формотвірних деталей вставок для бамперів автобусів, що відзначаються високою відтворюваністю розмірів і багаторазовим використанням. Пріоритетність проведених досліджень з розроблення високонаповнених модифікованих поліестерних матеріалів

підтверджено патентом України на корисну модель №121376 «Поліестерний матеріал».

ВИСНОВКИ

1. У дисертаційній роботі вирішена важлива науково-технічна задача – розроблено нові поліестер-полівінілхлоридні матеріали і композити на їхній основі, що характеризуються підвищеною технологічною сумісністю компонентів та відзначаються підвищеними фізико-механічними, теплофізичними і адгезійними властивостями. Це дозволило реалізувати технологічні процеси одержання високотехнологічних поліестерних матриць для полімерних композитів з дрібнодисперсними наповнювачами.

2. Розроблені фізико-хімічні і технологічні основи модифікування ненасичених поліестерних смол полівінілхлоридом. Встановлено закономірності впливу полівінілхлориду на процес модифікування ненасичених поліестерних смол, що обумовлені фізико-хімічними чинниками, які в значній мірі визначаються вмістом полімерного модифікатора (5 – 20 мас. ч.) та технологічністю приготування композиції (попереднє набрякання і часткове розчинення модифікатора у стирольному розчині поліестерного олігомеру). Введення 2 – 5 мас. ч. полівінілхлориду в композиції пришвидшує процес структурування ненасичених поліестерних олігомерів.

3. За результатами ІЧ спектроскопічних, фотокolorиметричних та СЕМ досліджень встановлено, що процес одержання модифікованого поліестерного матеріалу супроводжується міжмолекулярними взаємодіями між компонентами реакційної системи, які спричиняють морфологічні зміни у модифікованих матеріалах з утворенням в них напіввзаємопроникних сіток. Введення в поліестерну матрицю полівінілхлориду призводить до зміни інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникнення нових, зокрема зміщення максимумів асиметричних валентних коливань $-C=O$ груп, коливань $C-H$ зв'язку вінільної групи та коливань зв'язку $-C-O-$ в модифікованих поліестерних композиціях.

4. Завдяки направленому впливу на морфологію модифікованих полівінілхлоридом поліестерних матеріалів підвищуються їхні експлуатаційні показники: модифіковані поліестерні зв'язні відзначаються більшими значеннями поверхневої твердості на 10 – 50 МПа, теплостійкості за Віка на 10 К і міцності адгезійних з'єднань на 5 %. Введення 5 – 20 мас. ч. полівінілхлориду зменшує величину технологічної усадки на 10 – 15 %.

5. За результатами віскозиметричних та термометричних досліджень встановлено вплив металовмісних полімер-силікатних наповнювачів на кінетичні закономірності структурування ненасичених поліестерних олігомерів: Zn -, Co -вмісні силікатні наповнювачі сповільнюють тверднення ненасичених поліестерних смол, а Ni -, Cu -вмісні пришвидшують. За результатами електро-хімічних досліджень корозійної стійкості модифікованих поліестерних матеріалів виявлено, що введення Ni -вмісного силікатного наповнювача призводить до підвищення захисних властивостей поліестер-полівінілхлоридного покриття.

6. Введення металовмісних силікатних наповнювачів в модифіковану поліестерну композицію сприяє підвищенню значень поверхневої твердості на 25 % та міцності адгезійних з'єднань на 5 МПа, що зумовлено утворенням флуктуаційної сітки між структурованою поліестерною смолою та макромолекулами ПВХ, а також наявністю більшої кількості різноманітних полярних груп в таких композиціях.

7. Розроблено основи технологій одержання високонаповнених композиційних матеріалів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних, що відзначаються підвищеними поверхневою твердістю на 12 – 17 МПа та ударною в'язкістю на 30 – 46 кДж/м². Введення дрібнодисперсного наповнювача і полімерного модифікатора ПВХ в поліестерну матрицю знижує значення технологічної усадки матеріалу.

8. За результатами дериватографічних досліджень встановлено, що введення СаСО₃ приводить до підвищення термостабільності модифікованих високонаповнених поліестерних матеріалів, що спричинено інгібуючою дією наповнювача на процес термічного розкладу ПВХ.

9. Розроблено принципову технологічну схему процесу одержання високонаповненого поліестер-полівінілхлоридного композиту, обґрунтовані технологічні стадії, здійснено вибір параметрів технологічного режиму, розроблено технологічний регламент та виготовлена в промислових умовах експериментальна партія поліестер-полівінілхлоридного композиту.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Levytskyi V. Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, **D. Katruk**, M. Bratychak / Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10. – No. 1. – P. 35-40. (SCOPUS). *(Внесок дисертанта полягає у встановленні впливу металовмісних полімер-силікатних матеріалів на закономірності тверднення та властивості поліестерних композитів).*

2. Levytskyi V. The morphology and properties of polymer - silicate composite and polyester materials based on them / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Samoiliuk (**D. Katruk**), L. Bilyi, T. Humenetskyi // Materials Science. – 2016. – Vol. 52, № 1. – P. 17-24. doi 10.1007/s11003-016-9921-5. (SCOPUS). *(Особистий внесок здобувача полягає у встановленні закономірностей впливу металовмісних силікатних наповнювачів на закономірності тверднення поліестерних смол).*

3. Levytskyi V. Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions / V. Levytskyi, **D. Katruk**, A. Shybanova, L. Bilyi, T. Humenets'kyi // Materials Science. – 2017. – Vol. 52, № 4. – P. 559-565. doi 10.1007/s11003-017-9990-0. (SCOPUS). *(Внесок автора полягає у встановленні впливу полівінілхлориду та діестерфталатного пластифікатора на властивості модифікованих поліестерних матеріалів).*

4. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Технологічні особливості одержання та властивості модифікованих поліестерних композитів / Д.С. Самойлюк (Д.С. **Катрук**), В.Є. Левицький // Хімічна промисловість України. – 2015. – № 4 (129). – С. 36 - 40. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні досліджень зі встановлення*

впливу полівінілхлориду та природи металовмісних силікатних наповнювачів на властивості модифікованих поліестерних матеріалів).

5. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Закономірності структурування модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композитів / Д.С. Самойлюк (Д.С. **Катрук**), В.Є. Левицький, Т.В. Гуменецький, О.М. Фігурка // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. - №812. – С. 388-393. *(Особистий внесок дисертанта полягає у встановленні фізико-хімічних закономірностей структурування ненасиченої поліестерної смоли в присутності полівінілхлориду та металовмісних силікатних наповнювачів).*

6. Катрук Д.С. Фізико-хімічні закономірності модифікування ненасичених поліестерів полівінілхлоридом / Д.С. **Катрук**, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. - №841. – С. 371-376. *(Внесок дисертанта полягає у встановленні фізико-хімічних закономірностей модифікування поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів).*

7. Левицький В.Є. Вплив полівінілхлориду на хімічну та термічну тривкість високонаповнених поліестерних композитів / В.Є. Левицький, Д.С. **Катрук**, В.В. Кочубей, Т.В. Гуменецький, Л.М. Білий, А.С. Масюк // Фізико – хімічна механіка матеріалів. – Львів. – 2017. - №3. – С. 86-92. *(Внесок автора полягає у встановленні впливу полімерного модифікатора полівінілхлориду і неорганічного дрібнодисперсного наповнювача на хімічну та термічну стійкість високонаповнених поліестерних композитів).*

8. Катрук Д.С. Вплив полімерного модифікатора на процес структурування ненасиченої поліестерної смоли / Д.С. **Катрук**, О.М. Бораковська, В.Є. Левицький // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. - № 868. – С. 388-394. *(Внесок автора полягає у встановленні впливу полімерного модифікатора полівінілхлориду на процес структурування ненасичених поліестерних смол).*

9. Пат. 112823 Україна, МПК С08L 67/06 Поліестерна композиція / Левицький В.Є., Самойлюк Д.С. (**Катрук Д.С.**); заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – №a201506692 заявл. 06.07.2015., опубл. 25.10.2016. Бюл. №20. *(Внесок здобувача полягає в проведенні модифікування ненасичених поліестерних смол полівінілхлоридом та розробленні формули винаходу).*

10. Пат. 121376, Україна МПК С08L 67/06, С08L 27/06, С04В 26/18 Поліестерний матеріал / Левицький В.Є., **Катрук Д.С.**; заявник і власник патенту – Національний університет «Львівська політехніка». – № u201701871 заявл. 27.02.17.; опубл. 11.12.17. *(Внесок здобувача полягає в проведенні модифікування НПС з наступним їх наповненням дрібнодисперсними неорганічними наповнювачами та розробленні формули винаходу).*

11. Levytskyi V. Modified poly(vinyl chloride) and polyester composites with polymer – inorganic fillers / V. Levytskyi, Y. Laruk, D. Samoiliuk (**D. Katruk**), T. Humenetskyi // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Lublin University of Technology. Lublin, 2015. - Vol. III – P. 92 - 102. *(Особистий внесок дисертанта полягає у*

встановленні закономірностей тверднення поліестерної смоли в присутності полімерного модифікатора та металовмісних силікатних наповнювачів).

12. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Вплив силікатних наповнювачів на властивості модифікованих поліестерних композицій / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // Актуальні задачі сучасних технологій: зб. тез доповідей міжнар. наук.-техн. конф. молодих учених та студентів, 19–20 грудня 2014, Терн. націон. техн. ун-т ім. І. Пулюя. – Тези доп. – 2014. – Тернопіль. – С. 66. *(Внесок здобувача полягає в виявленні впливу наповнювачів на фізико – механічні та теплофізичні властивості модифікованих поліестерних композитів.)*

13. Levytskyi V. Thermoplastic and thermoset composites based on modified polymer-silicate fillers / V. Levytskyi, Yu. Laruk, A. Masyuk, D. Samoiliuk (D. Katruk) // Міжнародна науково-технічна конференція “Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”: тези доп. – Львів, 2015. – С. 12. *(Особистий внесок здобувача полягає у розробленні методів одержання матеріалів різноманітного призначення на основі металовмісних полімер-силікатних наповнювачів).*

14. Samoiliuk D. (Katruk D.) Polyester composites with metal – silicate fillers / D. Samoiliuk (D. Katruk), T. Humenetskyi, L. Bilyi, V. Levytskyi // Міжнародна науково – технічна конференція „Технологічні і конструктивні аспекти сучасних методів переробки композитів і нанокompозитів”: тези допов., Львів, Україна, 2015.–С. 31. *(Внесок автора полягає у дослідженні впливу полімерного модифікатора і металовмісних силікатних матеріалів наповнювача на процес структурування поліестерних олігомерів).*

15. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Фізико – хімічні закономірності тверднення ненасичених поліестерів в присутності модифікаторів різної природи / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2015” (ХКЧ’15). 20 – 22 квітня 2015р., Харк. націон. унів. ім.В.Н. Каразіна. - Тези доп. - 2015. – Харків – С. 241. *(Внесок здобувача полягає в дослідженні закономірностей структурування поліестерів в присутності полімерного модифікатора).*

16. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Закономірності тверднення ненасичених поліестерів в присутності полівінілхлориду та полімер – силікатних наповнювачів / Д.С. Самойлюк (Д.С. Катрук), В.Є. Левицький // VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Тези доповідей. IV Том. 27 – 29 квітня 2015 р. - Дніпропетровськ – С. 115-116. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні віскозиметричних досліджень поліестерних матеріалів модифікованих полівінілхлоридом).*

17. Цьокан І. Покриття на основі модифікованих поліестерних композитів / І. Цьокан, Д. Самойлюк (Д. Катрук), В. Левицький // П’ятнадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2015”, Львів. Націон. унів. ім. І.Франка, 24-27 травня 2015 р.: зб. тез допов. – Львів, 2015. – Т5. – С.332. *(Внесок автора полягає у дослідженні фізико-механічних та антикорозійних властивостей поліестерних матеріалів залежно від вмісту модифікатора).*

18. Самойлюк Д.С. (Катрук Д.С.) Антикорозійні покриття на основі

модифікованих поліестерних смол / Д.С. Самойлюк (**Д.С. Катрук**), В.Є. Левицький // „Наукова Україна”. Збірник матеріалів Всеукраїнської наукової конференції з міжнародною участю 25 травня 2015р. – Дніпропетровськ: «SeKum Software», 2015 – С. 334 – 335. *(Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні антикорозійних властивостей модифікованих поліестерних матеріалів).*

19. Масюк А. Полімер – силікатні композити та поліестерні матеріали на їх основі / А. Масюк, Д. Самойлюк (**Д. Катрук**), В. Левицький // Актуальні проблеми хімії та технології органічних продуктів (АРСТОС2): матеріали II Міжнародної наукової конференції – 5-7 листопада 2015 року, м. Львів – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015. – С.67. *(Внесок автора полягає у дослідженні впливу металовмісних силікатних наповнювачів на властивості поліестерних матеріалів).*

20. Katruk D. Influence of poly(vinyl chloride) and polymer-silicate fillers on the properties of polyester resin / **D. Katruk**, V. Levytskyi // Матеріали V Міжнародного молодіжного наукового форуму „Litteris et Artibus”. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2015 – С. 388 – 389. *(Внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень та обробка результатів з встановлення впливу полівінілхлориду на фізико-механічні властивості поліестер-полівінілхлоридних матеріалів).*

21. Катрук Д.С. Закономірності модифікування ненасичених поліестерів полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів / **Д.С. Катрук**, Ю.В. Ларук, В.Є. Левицький // VIII міжнародна науково-технічна конференція "Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (APGIP-8), 16-21 травня 2016, м. Львів. - Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2016. – С. 166. *(Особистий внесок дисертанта полягає у виявленні впливу модифікатора на оптичні характеристики досліджуваних систем).*

22. Катрук Д.С. Особливості модифікування полівінілхлоридом поліестерів / **Д. Катрук** // XVIII Наукова молодіжна конференція „Проблеми та досягнення сучасної хімії”, збірник тез доповідей. - Одеса, 2016. – С. 58.

23. Катрук Д. Фізико-хімічні і технологічні закономірності одержання, морфологія і властивості поліестер - полівінілхлоридних композитів / **Д. Катрук**, В. Левицький // Міжнародна науково-технічна конференція „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”: зб. тез доповідей. – 21-23 вересня 2016 року, м. Львів – Львів: Растр-7, 2016. – С. 26. *(Внесок автора полягає у дослідженні впливу полівінілхлориду та дибутилфталату на оптичні та пружно-деформаційні характеристики поліестер-полівінілхлоридних композитів).*

24. Катрук Д. Модифіковані поліестерні антикорозійні покриття / **Д. Катрук**, Т. Гуменецький, В. Левицький // Міжнародна науково-технічна конференція „Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів”: зб. тез доповідей. – 21-23 вересня 2016 року, м. Львів – Львів: Растр-7, 2016. – С. 52. *(Особистий внесок дисертанта полягає у дослідженні впливу полівінілхлориду та дрібнодисперсних наповнювачів на антикорозійні властивості поліестерних покриттів).*

25. Катрук Д.С. Особливості модифікування поліестерних смол полівінілхлоридом в присутності діестерфталатних пластифікаторів / **Д.С. Катрук**, Т.В. Гуменецький, В.Є. Левицький // VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (ВМС-2016): Тези доповідей. Київ, Україна,

20-21 жовтня 2016 р. – С.42. (*Внесок здобувача полягає в встановленні впливу компонентного складу на особливості морфологічних змін та характер міжмолекулярних взаємодій в модифікованих поліестерних композиціях*).

26. Катрук Д.С. Особливості структурування ненасичених поліестерних смол у присутності полівінілхлориду / Д.С. Катрук, О.М. Бораковська, В.Є. Левицький // ІХ Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2017” (ХКЧ’17). – 18 - 20 квітня 2017 р., Харк. націон. унів. ім.В.Н. Каразіна. - Тези доп. - 2017. – Харків – С. 158. (*Особистий внесок дисертанта полягає у проведенні віскозиметричних досліджень поліестерних композицій та встановлення кінетичних особливостей структурування досліджуваних систем*).

27. Катрук Д. Хімічна стійкість модифікованих поліестерних композитів / Д. Катрук, Т. Гуменецький, В. Левицький // Шістнадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2017”., Львів. Націон. унів. ім.І.Франка, 28-31 травня 2017 р.: зб. тез допов. – Львів, 2017. – Т19. (*Внесок автора полягає у дослідженні стійкості поліестерних композитів до дії агресивних середовищ*).

28. Katruk D. The effect of Poly (vinyl chloride) and filler on technological properties of polyester composites / D. Katruk, V. Levytskyi // Матеріали VII Міжнародного молодіжного наукового форуму „Litteris et Artibus 2017”. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2017 – С. 72-73. (*Внесок дисертанта полягає у дослідженні впливу неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів на пружно-деформаційні властивості високонаповнених поліестерних композитів*).

АНОТАЦІЯ

Катрук Д.С. Основи технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв’язних. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена розробленню основ технологій одержання модифікованих композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв’язних та дрібнодисперсних наповнювачів з підвищеними міцнісними, теплофізичними, антикорозійними та адгезійними властивостями. У роботі виявлено чинники впливу на процес одержання та модифікування поліестерних матеріалів, їх морфологію та властивості залежно від вмісту модифікатора і дрібнодисперсного наповнювача.

Розроблені модифіковані матеріали відзначаються збільшеними значеннями поверхневої твердості на 10 – 50 МПа, теплостійкості за Віка на 10 – 15 К і міцності адгезійних з’єднань на 5 %, а також пониженим значенням технологічної усадки на 10 – 15 %. Високонаповнені композити на основі поліестер-полівінілхлоридних зв’язних характеризуються підвищеними фізико-механічними (збільшення поверхневої твердості на 12 – 17 МПа, ударної в’язкості на 30 – 46 кДж/м²) та теплофізичними (теплостійкість за Віка становить 416 – 439 К) властивостями.

Ключові слова: ненасичені поліестерні олігомери, полівінілхлорид, пластифікатор, модифікування, структурування, наповнювач, композит.

АННОТАЦИЯ

Катрук Д.С. Основы технологий получения композитов на основе полиэфир-поливинилхлоридных связующих. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - технология полимерных и композиционных материалов. - Национальный университет «Львівська політехніка» МОН Украины, Львов, 2018.

Диссертационная работа посвящена разработке основ технологий получения модифицированных композитов на основе полиэфир-поливинилхлоридных связующих и мелкодисперсных наполнителей с повышенными прочностными, теплофизическими, антикоррозионными и адгезионными свойствами. В работе выявлены факторы влияния на процесс получения и модифицирования полиэфирных материалов, их морфологию и свойства в зависимости от содержания модификатора и мелкодисперсного наполнителя.

Разработанные модифицированные материалы отмечаются увеличенными значениями поверхностной твердости на 10 – 50 МПа, теплостойкость по Вика на 10 – 15 К и прочности адгезионных соединений на 5 %, а также пониженным значением технологической усадки на 10 – 15 %. Высоконаполненные композиты на основе полиэфир-поливинилхлоридных связующих характеризуются повышенными физико-механическими (увеличение поверхностной твердости на 12 – 17 МПа, ударной вязкости на 30 – 46 кДж/м²) и теплофизическими (теплостойкость по Вика составляет 416 – 439 К) свойствами.

Ключевые слова: ненасыщенные полиэфирные олигомеры, поливинилхлорид, пластификатор, модифицирование, структурирование, наполнитель, композит.

SUMMARY

Katrjuk D.S. Basics of technologies of obtaining composites based on polyester-polyvinyl chloride binders. – On the rights of manuscript.

Ph-D thesis (technical sciences) by specialty 05.17.06 - technology of polymer and composite materials. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and technical problem, namely, the development of technological principles for the production of composites based on modified polyester-polyvinyl chloride binders and fine-dispersed fillers with enhanced strength, thermophysical, anticorrosive and adhesion properties.

An effective method for the modification of unsaturated polyester oligomers by polyvinyl chloride has been developed. It is based on increasing the technological compatibility of the components due to the partial dissolution and swelling of polyvinyl chloride macromolecules in styrene oligomer solution and diesterphthalate plasticizer, which made it possible to obtain high-tech matrices for polymeric composites with fine dispersed fillers.

It has been found that the hardening of polyester compositions in the presence of PVC occurs inhomogeneously due to the stage of microgel formation. The introduction of polyvinyl chloride into a composition based on unsaturated polyester resins accelerates the process of gelling and reduces the time of microgel formation of the studied system.

Polyester binders modified by polyvinyl chloride are characterized by values of surface hardness increased by 10 – 50 MPa, thermal conductivity according to Vicat apparatus by 10 – 15 K, and strength of adhesive compounds by 5 %, as well as values of technological shrinkage reduced by 10 – 15 %.

On the basis of viscosimetric and thermometric investigations it was found that the nature of the metal-silicate filler greatly affects the process of structuring modified polyester resins. Modified polyester materials with Co-, Ba- and Cu-containing silicate fillers are characterized by increased values of surface hardness by 25 % and values of strength of adhesive compounds by 5 MPa. Modified polyester-polyvinyl chloride coatings based on Ni-containing silicate filler have the highest anticorrosive properties.

The basics of technology for obtaining high-quality composite materials on the basis of polyester-polyvinyl chloride binders are developed.

Polyester-polyvinyl chloride composites with inorganic fine-dispersed CaCO_3 and Al_2O_3 as a filler are characterized by enhanced physical and mechanical properties (surface hardness of 12 – 17 MPa, impact strength of 30 – 46 kJ/m²) and thermophysical (thermal resistance for Vick is 416 – 439 K) characteristics. Along with the increased physical and mechanical characteristics, modified polyester composites with inorganic fine-dispersed filler are characterized by reduced values of technological shrinkage of the material, which allows predicting their use as sealants, impurities, as well as in the construction industry for the production of artificial stone, liquid floors, products made of polymer concrete. The basic technological scheme of the process of obtaining the high-level polyester-polyvinyl chloride composite is developed, the technological stages are grounded and the parameters of operating practices are chosen.

Key words: unsaturated polyester oligomers, polyvinyl chloride, plasticizer, modification, morphology, structurization, filler, composite.