

Д. С. Катрук, О. М. Бораковська, В. Є. Левицький  
 Національний університет "Львівська політехніка",  
 кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ВПЛИВ ПОЛІМЕРНОГО МОДИФІКАТОРА НА ПРОЦЕС СТРУКТУРУВАННЯ НЕНАСИЧЕНОЇ ПОЛІЕСТЕРНОЇ СМОЛИ

*Ó Катрук Д. С., Бораковська О. М., Левицький В. Є., 2017*

Досліджено вплив полімерного модифікатора полівінілхлориду на процес структурування ненасичених поліестерних смол. На підставі ротаційної віскозиметрії виявлено, що введення полівінілхлориду у кількості 2-5 мас.ч. пришвидшує наростання значення в'язкості досліджуваних систем, що зумовлено впливом полімерного модифікатора на характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи. Встановлено, що введення полівінілхлориду у композиції на основі ненасичених поліестерних смол зменшує як час гелеутворення, так і час мікрогелеутворення.

**Ключові слова:** поліестер, олігомер, полівінілхлорид, структурування, в'язкість, гелеутворення.

D. S. Katruk, O. M. Borakovska, V. E. Levytskyi

## THE INFLUENCE OF THE POLYMER MODIFIER ON THE PROCESS OF STRUCTURING OF UNSATURATED POLYESTER RESINS

*Ó Katruk D. S., Borakovska O. M., Levytskyi V. E., 2017*

The influence of polymer modifier - poly(vinyl chloride) on the process of structuring of unsaturated polyester resins has been investigated. The introduction of poly(vinyl chloride) in an amount of 2-5 parts by weight leads to accelerate the growth of the viscosity of the systems, due to the influence of the polymer modifier on the nature of intermolecular interactions between system components from the results of rotary viscosimetry was established. It was determined that the introduction of poly(vinyl chloride) in compositions based on unsaturated polyester resins decrease the gelation time and microgelation time.

**Key words:** polyester, oligomer, poly(vinyl chloride), structuring, viscosity, gelation.

**Постановка проблеми.** Ненасичені поліестерні олігомери є основою для створення перспективних полімерних матеріалів різноманітного призначення. Модифікування поліестерних олігомерів на стадії їх тверднення додатками різної природи дає можливість одержати нові композиційні матеріали з необхідним комплексом технологічних і експлуатаційних характеристик [1, 2]. Серед методів модифікування найобґрунтованішими є методи, суміщення поліестерних олігомерів з термопластичними додатками. Основною метою такого модифікування є направлений вплив на морфологію поліестерних матеріалів під час їх структурування для підвищення технологічних, фізико-механічних і теплофізичних властивостей [3]. Однак таке модифікування відзначається впливом багатьох фізичних і фізико-хімічних чинників, які насамперед пов'язані із сумісністю компонентів внаслідок різної хімічної та фізичної будови полімерів, міжфазних характеристик систем та міжмолекулярних взаємодій між компонентами.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Одним із ефективних методів модифікування термореактивних зв'язків, зокрема поліестерних, є введення у композицію термопластичних полімерів. На відміну від олігомерних і каучукоподібних додатків, термопласти дають змогу підвищити стійкість до ударних навантажень поліестерних композиційних матеріалів без значного зменшення їх теплостійкості. Як термопластичні добавки можуть бути використані полімери різної будови: поліметилметакрилат, полістирол, полісульфон, поліестерсульфон, поліестерімід, полікарбонат та ін. [4, 5].

Процес модифікування поліестерних зв'язних термопластичними добавками необхідно розглядати, як перехід до багатокомпонентних систем, як спосіб створення певної фазової надмолекулярної структури матеріалу, а також як метод направленої регулювання експлуатаційних властивостей матеріалів і виробів з них.

Крім природи термопластичного модифікатора, істотний вплив на морфологію, властивості та технологічні особливості одержання модифікованих поліестерних матеріалів мають також кінетичні закономірності тверднення поліестерного зв'язного.

З метою одержання інформації про проходження процесу структурування використовують реокінетичний підхід, який дає змогу реєструвати зміну комплексу характеристик реакційного середовища, зокрема в'язкісних. Поряд з цим на морфологію і властивості структурованих полімерів істотний, а подеколи і визначальний вплив має швидкість фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесів, які відбуваються під час формування модифікованих поліестерних матеріалів [6]. Роль кінетичних чинників особливо важлива під час формування структурованих полімерів на основі багатокомпонентних систем, коли процес тверднення супроводжується фазовими перетвореннями, релаксацією вільного об'єму, випаровуванням розчинника, взаємодіями зв'язного з наповнювачами тощо. Від особливостей процесу структурування залежить технологія одержання або модифікування зв'язних, час гелеутворення, ступінь конверсії та кінцеві експлуатаційні характеристики [7]. У зв'язку з цим дослідження кінетичних закономірностей структурування є важливим науковим і практичним завданням.

**Мета роботи** – встановити вплив полімерного модифікатора на закономірності структурування ненасичених поліестерних смол.

**Матеріали та методи досліджень.** Для досліджень використовували ненасичені поліестерні смоли марки Estromal 11LM-01 та Estromal 11LM-02. Для модифікування ненасичених поліестерних олігомерів був використаний полівінілхлорид марки Lacovyl PB1156.

Тверднення поліестерної смоли проводили у присутності ініціатора пероксиду метилетилкетону у диметилфталаті та прискорювача кобальту нафтенату (CAS No: 61789-51-3 ) за кімнатної температури.

Дослідження впливу полімерного модифікатора на закономірності тверднення ненасичених поліестерних смол (НПС) проводили на підставі ротаційної віскозиметрії. Зміну в'язкості поліестерних композитів досліджували за допомогою ротаційного віскозиметра "Rheomat-30" за постійної швидкості зсуву  $28,5 \text{ c}^{-1}$  з використанням системи коаксіальних циліндрів згідно з ISO 3219.

Для характеристики фізичних і хімічних взаємодій у поліестер-полівінілхлоридних композиціях і матеріалах на їхній основі використано метод ІЧ-спектроскопічний аналіз на спектрофотометрі марки "SPECORD-70" в області частот  $400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

**Результати досліджень та їх обговорення.** Використовуючи реологічні методи досліджень, можна встановити безпосередній зв'язок між кінетичними закономірностями реакцій і реологічними властивостями, а також кількісно розрахувати кінетичні параметри досліджуваних процесів. Порівняно з традиційним кінетичним аналізом реокінетика надає кількісно нову інформацію, оскільки однакові значення конверсії можуть відповідати різноманітним фізичним станам системи залежно від фізико-хімічних властивостей реагентів.

Загалом процес тверднення ненасичених поліестерних олігомерів у присутності полімерних модифікаторів можна розділити на дві стадії: перша – характеризується зростанням розгалуженості макромолекул, однак при цьому відсутня загальна сітка, що охоплює увесь об'єм матеріалу; друга – формування сітки, що переважно відбувається після точки гелеутворення.

Відомо [8], що до точки гелеутворення система може бути досліджена методами віскозиметрії, зокрема ротаційної, що дає змогу реєструвати зміну реологічних властивостей у широкому діапазоні в'язкостей.

Зміну реологічних властивостей термореактивних систем, зокрема і поліестерних, від часу тверднення ( $\tau$ ) описує експоненціальне рівняння [9]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_{\eta} \cdot \tau), \quad (1)$$

де  $\eta_0$  – початкова в'язкість, Па•с;  $k_{\eta}$  – кінетична константа наростання в'язкості, с<sup>-1</sup>.

З результатів проведених віскозиметричних досліджень модифікованих поліестерних матеріалів виявлено, що для усіх досліджуваних композицій, незалежно від природи ненасиченої поліестерної смоли, спостерігається стрімке наростання значення в'язкості системи після 75–120 хв тверднення. Введення ПВХ у поліестерну композицію пришвидшує наростання значення в'язкості досліджуваних систем.

Значення константи наростання в'язкості для досліджуваних систем за різного вмісту полімерного модифікатора можна визначити графічним методом за кутом нахилу кривої залежності (1) у напівлогарифмічних координатах:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_{\eta} \cdot \tau. \quad (2)$$

Залежності зміни логарифма в'язкості від часу тверднення поліестерних композицій, які містять ПВХ, показано на рис. 1.

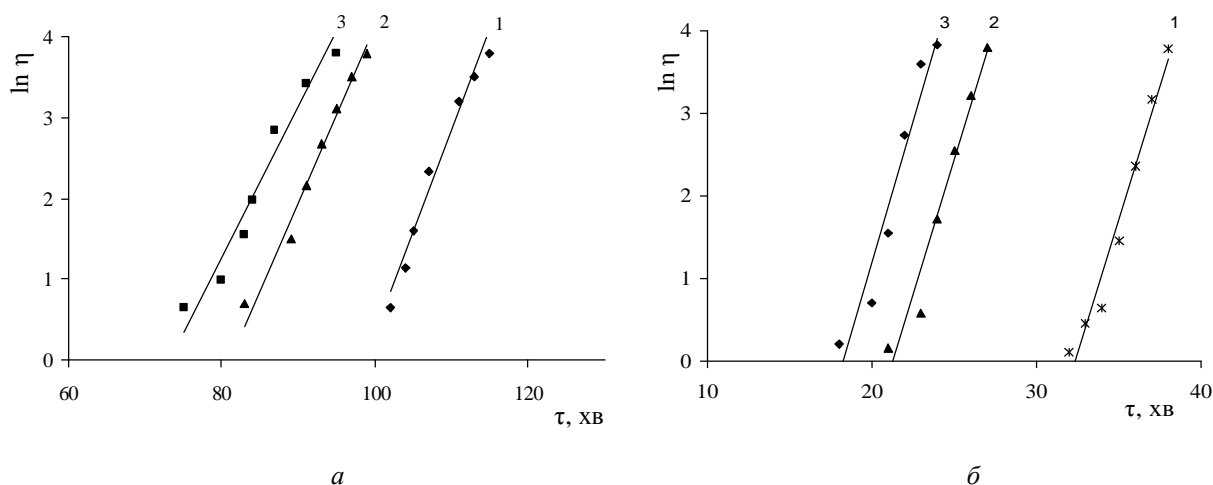


Рис. 1. Кінетичні залежності логарифма в'язкості поліестерних композицій:  
а – Estromal 11LM-01; б – Estromal 11LM-02. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5

Варто відзначити, що введення полівінілхлориду у ненасичену поліестерну смолу незалежно від її марки пришвидшує процес тверднення, що, очевидно, зумовлено впливом полімерного модифікатора на характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи.

Значення кінетичних констант наростання в'язкості залежно від вмісту полімерного модифікатора полівінілхлориду наведено у табл. 1.

Виявлено, що константа наростання в'язкості для композицій на основі НПС марки Estromal 11LM-01 зменшується зі збільшенням вмісту полімерного модифікатора. Очевидно, це викликано істотним зростанням в'язкості системи під час введення у композицію полівінілхлориду. Однак для поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-02 спостерігається дещо інша залежність – зі збільшенням вмісту ПВХ константа наростання в'язкості дещо зростає. Це, очевидно, зумовлено

тим, що полімерний модифікатор полівінілхлорид вступає у фізичні взаємодії з поліестерним олігомером, що позначається на кінетиці проходження реакції структурування. Така закономірність проходження процесу структурування модифікованих поліестерних зв'язних також може бути спричинена утворенням кополімерів і зниженням молекулярної маси полімеру за часткового розчинення ПВХ у поліестерному олігомері.

Таблиця 1

**Залежність значення кінетичної константи наростання в'язкості від вмісту полімерного модифікатора**

№ з/п	Вміст ПВХ, мас.ч.	Константа наростання в'язкості ( $k_\eta$ ), $c^{-1}$	
		Estromal 11LM-01	Estromal 11LM-02
1	0	0,0042	0,0108
2	2	0,0036	0,0109
3	5	0,0031	0,0113

Час гелеутворення ( $\tau_{гел}$ ) визначали із залежності оберненої в'язкості від часу на завершальних стадіях проходження процесу тверднення апроксимацією прямої на вісь абсцис (рис. 2).

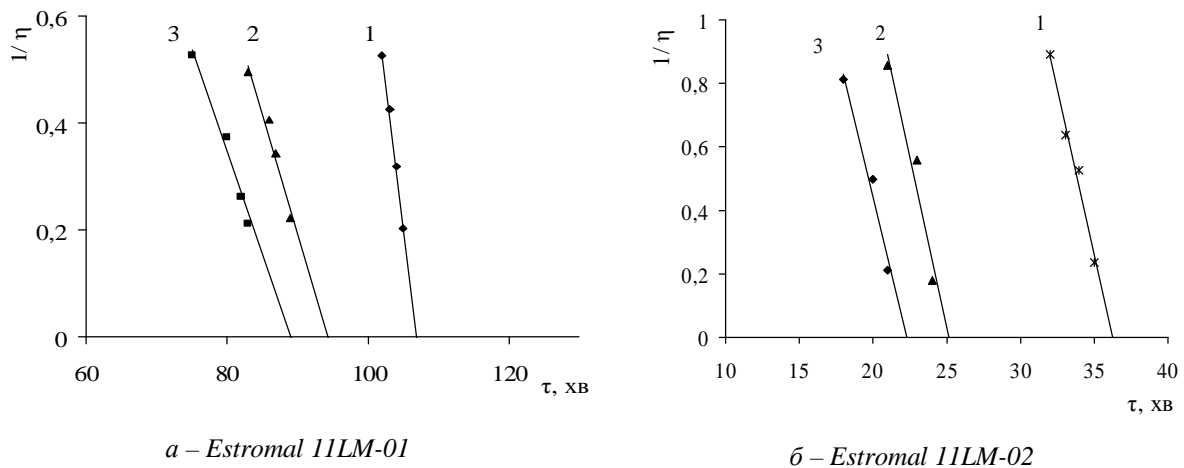


Рис. 2. Залежність оберненої в'язкості поліестерних композицій від часу тверднення. Вміст ПВХ, мас.ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5

Отримані результати визначення часу гелеутворення залежно від природи поліестерної смоли і вмісту полімерного модифікатора наведені у табл. 2.

Таблиця 2

**Залежність початкової в'язкості ( $\eta_0$ ) та часу гелеутворення ( $\tau_{гел}$ ) від вмісту полімерного модифікатора**

№ з/п	Марка НПС	Вміст ПВХ, мас.ч.	Характеристики	
			$\eta_0$ , Па·с	$\tau_{гел}$ , хв
1	Estromal 11LM-01	0	0,45	106,9
2		2	1,12	94,4
3		5	1,34	89,1
4	Estromal 11LM-02	0	0,47	36,3
5		2	0,56	25,1
6		5	0,67	22,3

З отриманих результатів бачимо, що введення полівінілхлориду у кількості 2–5 мас. ч. в композиції на основі НПС марок Estromal 11LM-01 та Estromal 11LM-02 пришвидшує процес гелеутворення системи. Такі закономірності процесу структурування спричинені як різною

природою поліестерних олігомерів, так і істотним зростанням в'язкості системи під час введення полівінілхлориду, а також специфікою міжмолекулярних взаємодій між компонентами.

Варто відзначити, що виявлені закономірності структурування модифікованих полівінілхлоридом поліестерних олігомерів зумовлені характером міжфазних і міжмолекулярних взаємодій у системі. Характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами був оцінений на основі ІЧ-спектроскопічних досліджень, результати яких наведені у табл. 3.

Таблиця 3

**Вплив процесу структурування на характерні довжини хвиль поглинання зв'язків модифікованих поліестерних матеріалів**

Зразок	Довжина хвилі поглинання, см <sup>-1</sup>					
	Тип коливань зв'язку					
	v <sub>s.v.</sub> -СН	v <sub>as.v.</sub> -C=O	v <sub>def.</sub> -C=C-	v <sub>as.v.</sub> -C-O-C-	v <sub>def.</sub> C-H	
Неструктурована НПС	2957	1720	1260	1108	738	708
Структурована НПС	3020	1725	1266	1111	738	708
Структурована модифікована НПС	3010	1734	1270	1115	730	698

На підставі проведених ІЧ-спектроскопічних досліджень виявлено, що введення у поліестерну матрицю полімерного модифікатора полівінілхлориду сприяє зміні інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникнення нових між компонентами реакційної системи. Такі зміни інтенсивності смуг поглинання та їх зміщення у спектрах модифікованих полівінілхлоридом матеріалів вказують на те, що полімерний модифікатор полівінілхлорид впливає на процес структурування поліестерних олігомерів та про виникнення активних взаємодій гідрофобного характеру між поліестерною матрицею і макромолекулами модифікатора [2].

Під час модифікування поліестерних матеріалів полівінілхлоридом, відповідно до структурної теорії гелеутворення [10], формування просторової сітки відбувається через стадію утворення областей локальної впорядкованості, що виникає внаслідок міжмолекулярних взаємодій. Існуюча впорядкованість розташування олігомерних макромолекул робить можливим негомogeneous тверднення полімерних систем під час реакції процесів фазового розділення компонентів. Просторова сітка, що виникає в області гелеутворення, відзначається нерівномірністю відстаней між вузлами структурування. При цьому спочатку відбувається структурування агрегатів розгалужених макромолекул і тільки на глибших стадіях процесу гелеутворення вони утворюють суцільну просторову сітку завдяки зв'язуванню між собою прохідними ланцюгами.

У зв'язку з цим, процес тверднення термореактивних олігомерів відбувається з утворенням у системі частинок мікротелю. При цьому частинки мікротелю можуть утворюватися як з самого початку реакції, так і у певний момент. Це, своєю чергою, дає змогу розглядати системи з мікротелем як наповнені системи, що дає можливість застосовувати відомі реологічні концепції до описання залежності в'язкості від часу тверднення.

Процес структурування біля точки гелеутворення описується скейлінговим (перкуляційним) рівнянням [11]:

$$\eta/\eta_0 = (1 - \tau/\tau_{гел})^{-b}, \quad (3)$$

де  $\tau_{гел}$  – час гелеутворення, с;  $\eta_0$  – початкова в'язкість, Па•с;  $\eta$  – в'язкість, Па•с;  $\tau$  – час, с;  $b$  – “скейлінговий” коефіцієнт, теоретичне значення якого дорівнює  $0,7 \pm 0,07$ .

Мікротелюутворення у системі під час структурування підтверджується перегином на кінетичній залежності в'язкості у логарифмічних координатах  $\ln(\eta/\eta_0)$  від  $\ln(1 - \tau/\tau_{гел})$ . Графічне зображення процесу мікротелюутворення для поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-02 показано на рис. 3.

Варто відзначити, що залежності в'язкості у логарифмічних координатах для композицій на основі ненасичених поліестерних смол Estromal 11LM-01, мають аналогічний характер.

Встановлено, що для досліджуваних систем зміна в'язкості у координатах перкуляційного рівняння (3) описується двома прямими з різними кутами нахилу [11].

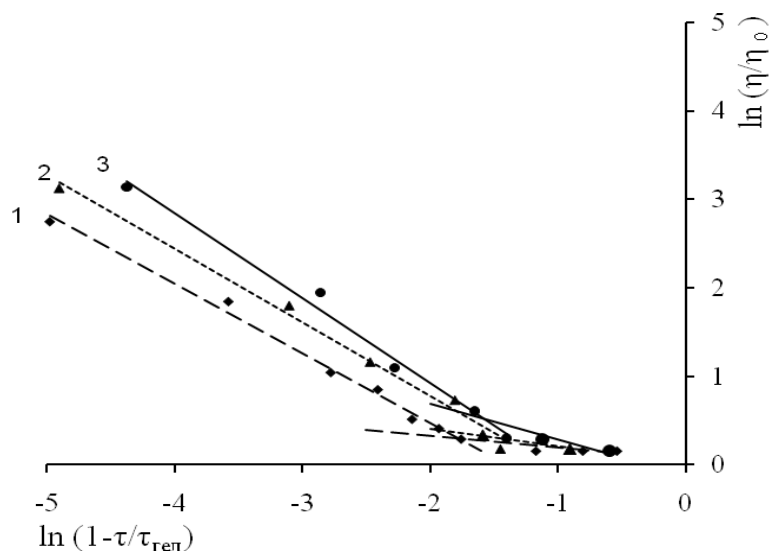


Рис. 3. Залежності  $\ln(\eta/\eta_0)$  від  $\ln(1 - \tau/\tau_{\text{ерр}})$  для модифікованих поліестерних композицій на основі Estromal 11LM-02. Вміст ПВХ, мас. ч.: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5

Характер наведених залежностей свідчить про те, що тверднення поліестерних композитів відбувається неоднорідно через стадію мікрогелеутворення.

Значення “скейлінгових” коефіцієнтів  $b_1$  та  $b_2$ , що характеризують кут нахилу та час мікрогелеутворення ( $\tau_m$ ) від вмісту полімерного модифікатора, наведені у табл. 4.

Таблиця 4

**Значення коефіцієнтів  $b_1$  і  $b_2$  та часу мікрогелеутворення ( $\tau_m$ ) від вмісту полімерного модифікатора**

№ з/п	Марка НПС	Вміст ПВХ, мас.ч.	Характеристики		
			$b_1$	$b_2$	$\tau_m$ , хв
1	Estromal 11LM-01	0	0,9	0,43	92,03
2		2	1,03	0,27	80,25
3		5	1,24	0,58	78,79
4	Estromal 11LM-02	0	0,79	0,13	30,37
5		2	0,84	0,2	19,9
6		5	0,96	0,39	17,91

Встановлено, що скейлінговий коефіцієнт не дорівнює теоретичному значенню 0,7. Тверднення модифікованих полівінілхлоридом поліестерних композитів характеризується зростанням скейлінгового коефіцієнта  $b_1$  як для НПС марки Estromal 11LM-01, так і для Estromal 11LM-02. Такі закономірності зумовлені зміною характеру структурування поліестерних олігомерів під дією макромолекул полівінілхлориду. Введення 2–5 мас. ч. полівінілхлориду у поліестерну композицію зменшує час мікрогелеутворення у досліджуваних системах.

**Висновки.** Виявлено, що модифікування ненасичених поліестерних олігомерів полівінілхлоридом сприяє зміні у кінетичних закономірностях структурування олігомерів, зміні інтенсивності смуг поглинання, їх перерозподілу та виникненню нових між компонентами реакційної системи, а також до формування напіввзаємопроникних просторових сіток через стадію утворення областей

локальної впорядкованості завдяки міжмолекулярним взаємодіям гідрофобного характеру. Модифікування ненасиченої поліестерної смоли полівінілхлоридом сприяє пришвидшенню процесу структурування зв'язного, що підтверджено зменшенням значень часу гелеутворення і мікрогелеутворення у присутності модифікатора.

1. Levytskyi V., Masyuk A., Katruk D., Bratychak M. *Regularities of Obtaining, Morphology and Properties of Metal-Containing Polymer-Silicate Materials and Polyester Composites on their Basis* // *Chemistry&Chemikal Technology*. – 2016. – Vol. 10, № 1. – P. 35–40. 2. Левицький В. Є., Катрук Д. С., Шибанова А. М., Білий Л. М., Гуменецький Т. В. *Фізико-хімічні закономірності одержання і властивості поліестер-полівінілхлоридних композицій* // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2016. – №4. – С. 100–105. 3. Paul D. R., Bucknall C. B. *Polymer Blends: Formulation and Performance, Two-Volume Set* // *Published by Wiley*. – 2000. – P. 1224. 4. Marino Xanthos. *Functional Fillers for Plastics* // *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. – 2005. – 451 p. 5. Zhang Y. et al. *Dynamically asymmetric phase separation and morphological structure formation in the epoxy/polysulfone blends* // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44, №18. – P. 7465–7472. 6. Иржак В. И. *Топологическая структура и релаксационные свойства полимеров* // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 10. – С. 1025–1056. 7. Розенберг Б. А. *Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных полимер-олигомерных системах* // *Рос. хим. ж.* – 2001. – Т. XLV, № 5–6. – С. 23–31. 8. Piau J.-M., Piau M., *The relevance of viscosity and slip early days in rheology and rheometry*. *J. Rheol.* – 2005. – Vol. 49, №6. – P. 807–818. 9. Roller M. B. *Rheology of Curing Thermosets: A Review* // *Polym. Eng. Sci.* – 1986. – Vol. 26, No 6. – P. 432–440. 10. Лунатова Т. Э. *Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток*. – К.: Наук. думка, 1973. – С. 39–49. 11. Малкин А. Я., Исаев А. И. *Реология: концепции, методы, приложения*. – СПб: Профессия, 2007. – 557 с.