

Pharm. Sci. – 2012. – No. 4. – P. 27–32. 4. Белозеров А. Г., Карасев Н. С., Овчинников Н. Л., Бутман М. Ф. Влияние предварительной деляминации силикатного наполнителя на степень его эксфолиации в нанокompозитах “поливиниловый спирт – монтмориллонит” // *Российские нанотехнологии.* – 2014. – № 7–8. – С. 59–63. 5. Ray S. S., Okamoto M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.* *Prog. Polym. Sci.*, 2003, Vol. 28, p. 1539–1641. 6. Gonsalves K.E., Chen X. “Inorganic nanostructured materials”. *Nanostructured materials*, 1996, Vol. 5, p. 3256. 7. Volodymyr Krasynskyi, Oleh Suberlyak, Yurii Klym, Ivan Gajdos. *Innovative production of nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone* // XVII International Scientific Conference „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“ (19 December 2014). – Sjf TU Košice, Slovak Republic. – 2014. – P. 1–6. 8. Krasynskyi V., Suberlyak O., Klym Y., Gajdos I., Jachowicz T. *Nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone / Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Volume III: Lublin, 2015.* – P. 103–112.

УДК 678.743.22:746.222-139

Ю. В. Ларук, В. Є. Левицький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІВІНІЛХЛОРИД- ПОЛІСТИРОЛЬНИХ ПЛАСТИКАТІВ

© Ларук Ю. В., Левицький В. Є., 2016

За результатами віскозиметричних та реологічних досліджень встановлено вплив природи полістирольного модифікатора (суспензійний та удароміцний полістирол) на характеристичну в'язкість розчинів полівінілхлориду у діоктилфталаті. Виявлено вплив полістирольного модифікатора на реологічні параметри, зокрема індекс течії, границю текучості та кесонову в'язкість полівінілхлоридних пластикатів до і після стадії желювання матеріалу. Досліджено зміну показника текучості розтопу полівінілхлоридних пластикатів залежно від вмісту полістирольного модифікатора та температури желювання композиції.

Ключові слова: реологія, полівінілхлорид, модифікування, полістирол, в'язкість.

Yu. V. Laruk, V. Ye. Levytskyi

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLY(VINYL CHLORIDE)- POLYSTYRENE PLASTICATES

© Laruk Yu. V., Levytskyi V. Ye., 2016

Based on viscometry and rheological studies influence of the nature of polystyrene modifier (suspension and high impact polystyrene) on the intrinsic viscosity of the solutions of poly(vinyl chloride) in dioctyl phthalate was found. Influence of polystyrene modifier on the rheological parameters, including flow index, liquid limit and caisson viscosity of poly(vinyl chloride) plasticates before and after the stage of material gelation was revealed. Change of melt flow index of poly(vinyl chloride) plasticates in dependence from polystyrene modifier content and temperature of gelation of composition was studied.

Key words: rheology, poly(vinyl chloride), modification, polystyrene, viscosity.

Постановка проблеми. Полівінілхлорид (ПВХ) є полімером, що практично застосовується майже у всіх галузях промисловості. Із матеріалів на його основі виготовляють лінолеум, труби, шпалери, віконний профіль, вироби конструкційного призначення, ізоляційні покриття, вироби медичної та пакувальної індустрії тощо [1, 2].

Сьогодні існує велика кількість речовин різної природи, що використовуються як модифікатори ПВХ матеріалів [3]. Вони надають виробам на основі ПВХ необхідного для конкретного використання комплексу експлуатаційних властивостей залежно від природи та вмісту компонентів [4]. Серед таких модифікаторів поширені полімери, зокрема й на основі полістиролу [5]. Вони надають ПВХ не тільки властивостей, які притаманні окремим компонентам суміші, а й нових властивостей, що, насамперед, зумовлено наявністю міжфазних областей різного типу [6].

У технології полімерних матеріалів, поряд з фізико-хімічними закономірностями, реологічні властивості є визначальними на усіх етапах розроблення матеріалів та їхнього перероблення у виробі. У випадку ПВХ матеріалів особлива увага приділяється стадії желювання, її впливу на сумісність компонентів та реологічні характеристики матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У процесі перероблення розтопів полімерів, які є нелінійними в'язкопружними рідинами, відбувається їх течія в каналах складної геометрії в неізотермічних умовах, через що реологічні властивості розтопів модифікованих ПВХ матеріалів мають велике практичне значення для вибору оптимальних технологічних параметрів процесів перероблення [7].

Перероблення ПВХ матеріалів відбувається під час деформації, яка супроводжується структурними перетвореннями та змінами реологічних властивостей полімерів. Реологічні характеристики полімерних систем різного складу, що одержані за різних температур та напружень зсуву, дають можливість використовувати обґрунтовані методи розрахунку технологічних режимів перероблення, прогнозувати оптимальні умови процесів, розраховувати та конструювати досконаліше обладнання для перероблення.

Для визначення реологічних характеристик розчинів і розтопів ПВХ-матеріалів використовують методи досліджень [8], які ґрунтуються на встановленні значення характеристичної в'язкості, залежностей напружень зсуву від швидкості зсуву (криві течії і кесонівська в'язкість), показника текучості розтопу.

Мета роботи. Встановлення впливу природи і вмісту полістирольного модифікатора та пластифікатора на реологічні властивості ПВХ матеріалів.

Матеріали та методи досліджень. Для досліджень використовували ПВХ марки Lacovul PB1156, як полістирольні модифікатори – суспензійний полістирол ПСС-500 і удароміцний полістирол марки УПМ-825, а також пластифікатор діоктилфталат (ДОФ) ГОСТ-8728-88.

Композиції для реологічних та віскозиметричних досліджень готували за розробленою методикою [9], згідно з якою полімерний модифікатор розчиняли у діоктилфталаті з подальшим суміщенням з дрібнодисперсним ПВХ. Желювання композицій відбувалось у термошафі 2В-131 впродовж 1 год за 363 К.

Реологічні дослідження виконували на ротаційному віскозиметрі “Rheomat-30” в інтервалі швидкостей зсуву 5–450 с⁻¹ з використанням системи коаксіальних циліндрів згідно з ISO 3219.

Визначали показник текучості розтопу (ПТР) ПВХ матеріалів згідно з ISO 1133-1:2011 на віскозиметрі капілярного типу “ИИРТ-М” за 448 К, використовуючи вантаж 100 Н та стандартного капіляру діаметром 2,095±0,005 мм.

Результати досліджень та їх обговорення. Реологічні властивості модифікованих ПВХ пластикатів значною мірою визначаються компонентним складом, сумісністю інгредієнтів, характером міжмолекулярних і міжфазних взаємодій. Що у розбавлених розчинах за малого вмісту модифікатора довголанцюгові молекули полімерів мало взаємодіють між собою, проте за певних співвідношень вони здатні переплітатись між собою та утворювати сітчасту структуру, що призводить до міжмолекулярних взаємодій. Кількісно встановити щільність такої структури можна, порівнюючи значення в'язкостей сумішей.

Для виявлення особливостей течії модифікованих ПВХ композицій, характеру міжмолекулярних взаємодій у присутності ПСС було використано віскозиметричний метод, який ґрунтується на визначенні в'язкості розчинів складу ПВХ – ПСС – пластифікатор залежно від співвідношення компонентів. Значення характеристичної в'язкості модифікованої композиції дає змогу зробити висновок про конформаційні перетворення макромолекул під впливом полістирольного модифікатора та формування спільної флуктуаційної сітки. Результати віскозиметричних досліджень модифікованих ПВХ композицій наведено на рис. 1.

Зі збільшенням вмісту ПСС до 10 мас.ч. зростає значення характеристичної в'язкості $[h]$ системи ПВХ-ПСС-ДОФ, подальше збільшення вмісту модифікатора

призводить до суттєвого зниження значення $[h]$. Екстремальний характер залежності, очевидно, зумовлений конформаційними змінами макромолекул ПВХ з перегрупованням сегментів під впливом полістирольного модифікатора і діестерфталатного пластифікатора, що призводить до впорядкування макромолекул полімерів, зменшення їхньої рухливості і зміни міжфазних характеристик. При цьому стан енергетичного мінімуму макромолекул або їх сегментів може зберігатись, оскільки під час будь-якого часткового розтягування спіральний фрагмент молекули може встигнути відрелаксувати одночасно з загальною течією всієї маси.

Зазначено у [10], що під час переходу від однофазного стану до двофазного за певних співвідношень компонентів система потрапляє в ділянку нестійкого стану між бінодаллю та спінодаллю. За цих умов система являє собою самовільно утворену емульсію, в якій розміри частинок дуже малі. Завдяки малому розміру частинок та слабкій взаємодії між двома фазами в цій ділянці співвідношень існує високорозвинена міжфазна поверхня, на якій міжмолекулярні взаємодії завдяки відсутності сумісності менші. Високорозвинена поверхня розділу та менша взаємодія на ній призводять до того, що в'язкість системи різко зменшується. Під час наближення системи до складу, який відповідає спінодалі, тобто до ділянки нестабільності, відбувається швидке збільшення розміру частинок, внаслідок чого менша взаємодія на межі розділу вже не суттєво впливає на в'язкість системи.

Вплив структуроутворення на реологічні характеристики ПВХ композицій можна врахувати за допомогою границі текучості τ_{zp} , яка характеризує в'язко-пластичні властивості. За нижчого значення напруження зсуву, ніж значення границі текучості, деформація структури (але не течії) не можлива. Для кількісного аналізу реологічних кривих, а саме для визначення границі текучості використано модель Кесона [8]:

$$\sqrt{t} = k\sqrt{g} + \sqrt{t_0}, \quad (1)$$

де τ – напруження зсуву; t_0 – граничне напруження, k – кесоновий коефіцієнт в'язкості; γ – швидкість зсуву.

Значення τ_{zp} визначали за графічною залежністю $\tau^{1/2} = f(\gamma^{1/2})$ (рис. 2) екстраполяцією її до γ_0 .

У параметрах моделі Кесона відображаються структурні властивості полімерної системи. Граничне напруження зсуву пов'язано з первинним розпадом сітки просторової структури полімерної композиції. Подальше руйнування дрібніших структурних елементів пояснює появу нелінійної залежності, при цьому орієнтація асиметричних агрегатів у потоці створює стан системи, який характеризується кесоною в'язкістю. Визначаючи ці параметри за допомогою точних реологічних вимірювань, можна з'ясувати структурні характеристики композицій. Зручність моделі Кесона полягає в тому, що її параметрам можна надати фізичного змісту.

Вплив полістирольного модифікатора на в'язкість підтверджується значеннями індексу течії (n), кесонової в'язкості (k) і границі текучості (τ_{zp}) (таблиця).

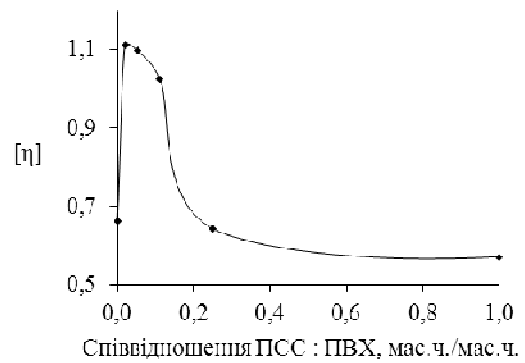


Рис. 1. Залежність характеристичної в'язкості ($[h]$) системи ПВХ – ПСС – ДОФ від співвідношення полімерів. Вміст ДОФ – 100 мас.ч

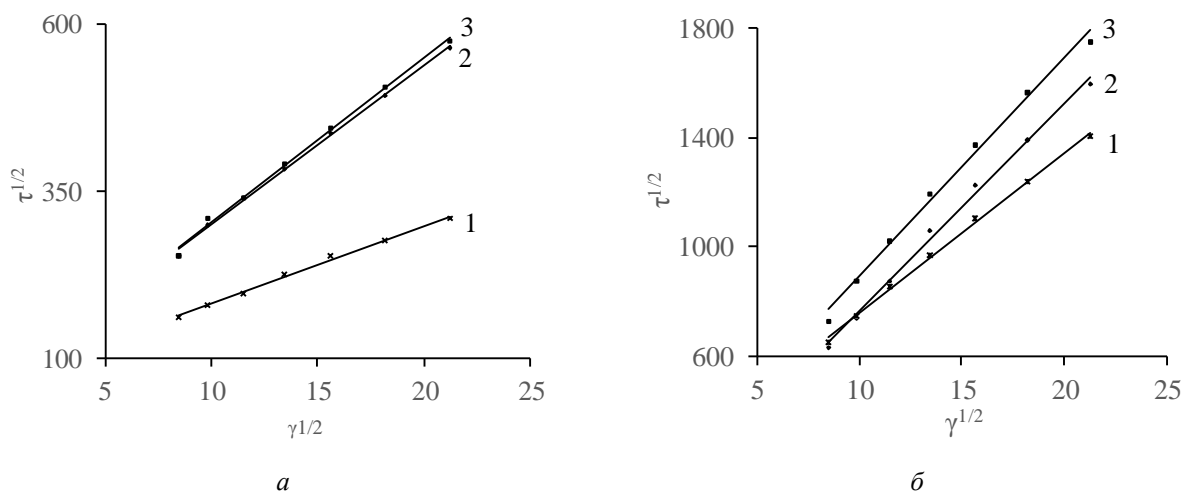


Рис. 2. Графіки залежності $\tau^{1/2}=f(\gamma^{1/2})$ для ПВХ-пластикатів, модифікованих полістирольними додатками: а – без желювання; б – матеріали після стадії желювання ($\tau=1$ год, $T=363$ К). Модифікатор: 1 – відсутній; 3 – ПСС; 2 – УПМ

Реологічні параметри модифікованих ПВХ пластикатів ($g = 50-450 \text{ c}^{-1}$)

№ з/п	Склад композиції, мас.ч.				n	τ_{ep} , Па	k, Па · с
	ПВХ	ДОФ	ПСС	УПМ			
1	20	80	–	–	0,61*	9,3	0,14
					0,84**	73,2	3,43
2	16	80	–	4	0,84	13,2	0,61
					1,00	39,5	5,83
3	16	80	4	–	0,86	14,6	0,57
					0,97	42,6	6,41

* Перед стадією желювання.

** Після стадії желювання.

Для немодифікованих композицій спостерігається значне зростання значення границі текучості після желювання, що зумовлено як взаємним проникненням макромолекул ПВХ і пластифікатора, так і утворенням флукуаційної сітки. Виявлено, що введення полістирольного модифікатора призводить до зростання значення границі текучості полівінілхлоридних композицій, які не піддавались желюванню, і до зниження – після желювання. Такі особливості зміни значення границі текучості модифікованих ПВХ композицій, швидше за все, пов'язані з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами ПВХ і модифікатора, із впливом макромолекул полістирольного модифікатора на набрякання макромолекул ПВХ у пластифікаторі під час стадії желювання, а також заповнення вільного об'єму, що утворився внаслідок розпаду агломератів ПВХ, сегментами макромолекул модифікатора.

У діапазоні швидкостей зсуву $50-450 \text{ c}^{-1}$ для модифікованих композицій, які не піддавались желюванню, спостерігається зростання значення індексу течії, що зумовлено перерозподілом міжмолекулярних взаємодій та їх впливом на характеристики флукуаційної сітки та різним характером впливу модифікатора в різних областях швидкостей зсуву.

Після стадії желювання течія ПВХ пластикатів, модифікованих як УПМ, так і ПСС відзначається індексом течії ≈ 1 , що свідчить про ньютонівський характер течії. У цьому випадку на зміну характеру течії ПВХ композицій, очевидно, впливає низка фізико-хімічних чинників, які зумовлені як введенням модифікаторів різної природи, так і більшою рухливістю сегментів макромолекул за підвищених температур під час желювання, при цьому макромолекули модифікатора проникають у набряклі ПВХ агломерати, спричиняючи морфологічні зміни у ПВХ.

Встановлені залежності зміни границі текучості ПВХ композицій, модифікованих термопластичними полістирольними додатками, дають змогу прогнозувати зміни технологічних параметрів переробки пластифікованих матеріалів на основі ПВХ. Виявлено, що ПСС більшою мірою, ніж удароміцний підвищує значення в'язкості композицій на основі пластифікованого ПВХ під час желювання, що є наслідком перерозподілу міжмолекулярних взаємодій з утворенням щільнішої флукуаційної сітки за участю різнорідних макромолекул.

Результати досліджень впливу полістирольного модифікатора на показник текучості розтопу (ПТР) ПВХ пластикату залежно від температури желювання матеріалу наведено на рис. 3.

Підвищення температури желювання та введення ПСС модифікатора призводить до збільшення значення ПТР. У цьому випадку можливе формування одноріднішої структури з повним розпадом агломератів ПВХ, за відсутності яких текучість розтопу зростає. Також причиною підвищення текучості, а отже, зниження в'язкості може бути неоднорідне розподілення компонентів та виникнення під час розшарування додаткового вільного об'єму, локалізованого у міжфазних областях. Ці області внаслідок механізму розділу характеризуються меншою щільністю, тобто підвищеним вільним об'ємом. Отже, разом з іншими чинниками причиною зниження в'язкості може бути формування нової фази.

Висновки. Встановлено закономірності зміни реологічних властивостей модифікованого ПВХ матеріалу: границі текучості, індексу течії, кесонової в'язкості, показника текучості розтопу дають змогу прогнозувати його поведінку під час перероблення, обрати оптимальні параметри процесу та забезпечити технологічне виготовлення виробів належної якості. На підставі віскозиметричних і реологічних досліджень виявлено, що текучість модифікованого ПВХ матеріалу є вищою, ніж немодифікованого. Встановлено, що на текучість ПВХ матеріалу впливає температура желювання – під час підвищення температури желювання значення текучості розтопу зростає приблизно удвічі. Введення полістирольного модифікатора призводить до зростання значення границі текучості ПВХ-композицій, які не піддавались желюванню, і до зниження – після желювання.

1. Wilkers C. E., Summers J. W., Daniels C. A. Ed. *PVC Handbook*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2005. – 723 p.
2. Patrick S. G. *Practical guide to polyvinyl chloride*. – UK: Rapra Technology Limited. – 2005. – 162 p.
3. Fink F. J. *A concise introduction to additives for thermoplastic polymers*. Hoboken, Salem: Wiley-Scrivener, 2010. – 282 p.
4. Yang H., Guo-zheng L., Qiu-xia Y. *The blending toughening modification of PVC*, *Polymeric Materials Science & Engineering*. – 2006. – № 6.
5. Gawade A. R. *PVC/ABS Blends: Thermal and Morphological Studies* / A. R. Gawade, A. V. Lodha, P. S. Joshi. // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. – 2007. – 47:1. – P. 201–210.
6. Levytskyj V. Ye., Laruk Yu. V., Huminetsky T. V., Sikora J. *The influence of polystyrene modifier and plasticizer nature on the properties of poly(vinyl chloride)*. *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 9, No. 2. – P. 199–203.
7. Xantos M. *Functional fillers for plastics, 2nd edition*. / Xantos. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2010. – 531 p.
8. Климов Д. М., Петров А. Г., Георгиевский Д. В. *Вязкопластические течения. Динамический хаос, устойчивость, перемешивание*. – М.: Наука, 2005.
9. Levyts'kyi V. E., Laruk Yu. V., Bilyi L. M., Kochubei V. V., and Humenets'kyi T. V. *Specific features of the modification of polyvinyl chloride with polystyrene plastics*. *Materials Science*. – 2015. – Vol. 51, No. 3. – P. 388–364.
10. Лунатов Ю. С. *Коллоидная химия полимеров*. – К.: Наук. думка, 1984. – 344 с.

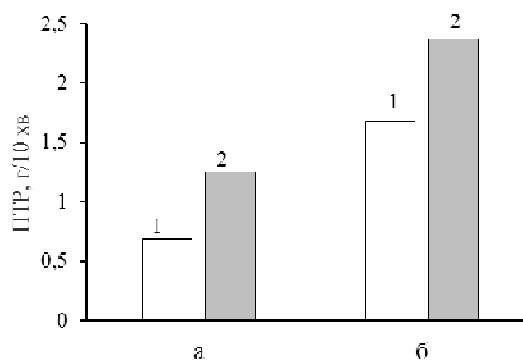


Рис. 3. ПТР модифікованого ПВХ пластикату (ПВХ:ПСС:ДОФ = 100:2,8:30) залежно від температури желювання, К: а – 363; б – 393. Модифікатор: 1 – відсутній; 2 – ПСС