

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК

НА ПРАВАХ РУКОПИСУ

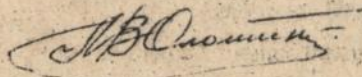
ВОЛОШИН Олег Михайлович

ОДЕРЖАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ  
ФОСФОГІПСУ ЯК НАПОВНЮВАЧІВ ГНУЧКОЛАНЦЮГОВИХ ПОЛІМЕРІВ  
НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

02.00.16 - хімія і технологія  
композиційних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата хімічних наук



Київ - 1993



AB 27.877

Робота виконана на кафедрі фізики  
Рівненського державного педагогічного інституту

Науковий керівник – доктор хімічних наук,  
академік МАПН Б.С. Колупаєв

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук  
В.П. Шумський  
доктор фізико-математичних наук,  
професор М.І. Шут

Провідна установа: Інститут хімії поверхні АН України

Захист відбудеться "15" вересня 1993 р.

о 10 год. 00 хв. на засіданні Спеціалізованої Ради Д.016.18.01  
з захисту дисертації на здобуття вченого ступеня доктора хімічних  
наук при Інституті хімії високомолекулярних сполук АН України за  
адресою: 253660, МПС, Київ-160, Харківське шосе, 48.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту  
Автореферат розісланий "30" серпня 1993 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої ради  
доктор хімічних наук

*Ю.М. Нізельський*  
Ю.М. НІЗЕЛЬСЬКИЙ

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ.** Впровадження в народне господарство нової техніки потребує пошуку нових матеріалів, серед яких провідне місце займають гетерогенні композиції на основі багатотоннажних полімерів, застосування яких дозволяє розв'язати проблему матеріало- та енергоємності.

Змінити структуру полімерів на різних рівнях її організації, а відповідно і властивості, можна різними способами. Одним з найбільш перспективних з них є введення в полімер дисперсних наповнювачів як органічної, так і неорганічної природи.

Однак, поява нових наповнювачів - досить-таки рідкісна подія. В зв'язку з цим перспективними є дослідження, які пов'язані з пошуком нових, нетрадиційних порошкоподібних дрібнодисперсних наповнювачів, вивченням основних закономірностей суміщення та переробки їх з полімерами, модифікації поверхні частинок наповнювачів і отримання на їх основі ПЧМ. Найбільш актуальними є проблеми використання в якості наповнювачів для полімерних матеріалів неперворотних відходів різних виробництв, що крім покращення і (або) надання нових властивостей полімерним композиційним матеріалам дозволяє (хоч частково) розв'язати екологічну проблему.

Робота координувалась Науковою Радою АН України "Полімерні композиційні матеріали" і є частиною комплексної теми "Шляхи направленого регулювання релаксакційних і термічних властивостей гетерогенних полімерних систем на основі гнучколанцюгових полімерів" (номер державної реєстрації 05.86.0000210, 1986-1991-1996 р.р.).

### МЕТА РОБОТИ:

- шляхом модифікації неорганічного синтетичного фосфогіпсу (ФГ) - представника багатотоннажних мінеральних відходів хімічної промисловості іонами важких металів отримати якісно новий клас потенціальних наповнювачів для гнучколанцюгових полімерів;
- на основі полівінілхлориду, як типового представника багатотоннажних гнучколанцюгових полімерів, шляхом введення в нього дисперсних наповнювачів у вигляді модифікованих форм фосфогіпсу, розробити композиційні матеріали з покращеним комплексом фізико-хімічних властивостей;
- вивчити вплив нових дисперсних наповнювачів на структурно-об'ємні, фізико-механічні, термодинамічні та теплофізичні харак-

теристики полімерних систем в полях різної природи;

- використовуючи припущення про структурну організацію аморфних полімерів, отримати ряд аналітичних співвідношень, які дозволять прогнозувати в'язкопружні властивості гетерогенних полімерних систем;

- встановити, виходячи з результатів експериментальних досліджень, кореляційний взаємозв'язок між фізико-механічними, фізико-хімічними та теплофізичними властивостями композицій в залежності від типу та кількості інгредієнтів.

#### НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ:

- вперше розроблено методіку модифікації неорганічного синтетичного фосфогіпсу іонами важких металів  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ , згідно якої отримано якісно нові дисперсні наповнювачі  $\Phi_{Pb}$ ,  $\Phi_{Hg}$  та  $\Phi_{Bi}$  для полівінілхлориду;

- показано, що модифіковані форми фосфогіпсу є екологічно чистими і, виступаючи в ролі наповнювачів, можуть, на відміну від вихідного фосфогіпсу та типових глинистих мінеральних наповнювачів, більш інтенсивно змінювати фізико-механічні, структурно-об'ємні, термодинамічні та теплофізичні характеристики ПКМ, будучи одночасно і термостабілізаторами для ПВХ-систем;

- на основі ПВХ, шляхом введення в нього дисперсних наповнювачів у вигляді модифікованих форм фосфогіпсу, отримано нові ПКМ з покращеним комплексом фізико-хімічних властивостей;

- встановлений кореляційний взаємозв'язок між фізико-механічними, фізико-хімічними та теплофізичними властивостями отриманих композицій в залежності від типу та кількості інгредієнтів;

- отримано рівняння стану ПВХ-систем, на основі розв'язку якого визначено максимально допустиму внутрішню напругу в досліджуваних ПКМ, що дозволило прогнозувати динамічні в'язкопружні властивості останніх.

#### ПРАКТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ РОБОТИ:

- запропоновані нові дисперсні наповнювачі гнучкопластикових лінійних аморфних полімерів у вигляді модифікованих форм фосфогіпсу, використання яких відкриває шляхи розв'язання екологічних проблем та дозволяє знизити собівартість полімерної продукції за рахунок виключно низької вартості наповнювачів на базі відходів хімічної промисловості;

- визначено оптимальний склад та технологічний режим отримання

- нових ПКМ на основі полівінілхлориду;
- в широкому інтервалі температур та вмісту  $\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Bi}$  вивчені фізико-хімічні властивості ПКМ;
  - теоретично встановлено і експериментально підтверджено область ізотропності отриманих ПКМ при їх динамічному навантаженні, що відкриває шляхи практичного застосування ПКМ в області динамічних полів;
  - розроблено вимірвальний комплекс для широкодіапазонних досліджень теплоємності та теплопровідності ПКМ;
  - розроблено і апробовано пакет прикладних програм для комплексних досліджень в'язкопружних та теплофізичних властивостей ПКМ;
  - теоретичні розрахунки та результати експериментальних досліджень дозволили отримати полімерні системи з підвищеною працездатністю, які задовільняють вимогам Держпланів найважливіших НДР ІХВС АН України, ІХВ ім. А.В. Думанського АН України, ІВС АН Росії, РДПІ МО України (шифр НДР - 2.11.45).

#### ПОЛОЖЕННЯ, ЯКІ ЗАХИЩАЮТЬСЯ:

- методика отримання нових дисперсних наповнювачів гнучколанцюгових аморфних полімерів на основі фосфогіпсу, модифікованого іонами важких металів  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ;
- технологія отримання гетерогенних полімерних систем на основі ПВХ, наповненого дисперсними модифікованими формами фосфогіпсу;
- закономірності зміни структурно-об'ємних, в'язкопружних та теплофізичних властивостей полімера при введенні в нього дисперсних низькомолекулярних домішок;
- теоретично обґрунтований і експериментально підтверджений метод направленої регуляції фізико-хімічних властивостей полімерних систем типу: "полімер-наповнювач";
- кореляційний взаємозв'язок між фізико-механічними, фізико-хімічними та теплофізичними властивостями отриманих ПКМ в залежності від типу та кількості інгредієнтів;
- розробки по прогнозуванню властивостей і практичному застосуванні полімерних систем.

#### АПРОБАЦІЯ РОБОТИ.

Основні результати роботи доповідались і обговорювались на щорічних звітних наукових конференціях професорсько-викладацького складу Рівненського державного педагогічного інституту (1985 - 1993 р.р.), на Республіканській науково-технічній конференції "Економія матеріальних ресурсів і покращення якості виробів і

конструкції на основі застосування нових полімерних матеріалів" (10-12.10.1985 р., м. Виноградів), на Всесоюзній науковій нараді "Прогнозування експлуатаційних властивостей полімерів" (4-5.12.1985 р., м. Москва), на VI Республіканській конференції з високомолекулярних сполук (30.11-2.12.1988 р., м. Київ), на Всесоюзному симпозіумі з композиційних полімерних матеріалів під девізом "Нове мислення в застосуванні полімерних композитів на шляху в XXI століття" (26-27.06.1989 р., м. Москва), на IV Всесоюзній конференції з хімії та фізикохімії олігомерів (11-13.09.1990 р., м. Нальчик), на V Всесоюзному семінарі "Фізична хімія і технологія фосфідів і фосфоровмісних сплавів" ("Фосфіди-90") (2-4.10.1990 р., м. Алма-Ата), на Українській студентській фізичній конференції (23-27.04.1991 р., м. Львів), на VII Республіканській конференції з високомолекулярних сполук (15-16.10.1991 р., м. Рубіжне), на звітній науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу, наукових працівників і аспірантів УПІ ім. Івана Федорова (14-17.04.1992 р., м. Львів), на III науково-практичній конференції молодих вчених і спеціалістів (22-25.09.1992 р., м. Москва), на Міжвузівській науково-практичній конференції "Розвиток наукової діяльності студентів на основі експериментальних досліджень в галузі теплофізики дисперсних систем" (9-10.06.1992 р., м. Київ), на науково-практичній конференції "Розвиток технічної і прикладної творчості молоді та фізико-технічного експерименту" (3-4.03.1993 р., м. Рівне).

Дисертацію обговорено на розширеному засіданні кафедри фізики Рівненського державного педінституту (протокол N 10 від 25 травня 1993 року).

**ПУБЛІКАЦІЇ.** З теми дисертації опубліковано 34 друковані роботи, 23 з яких, що відбивають її основний зміст, перелічено нижче.

**СТРУКТУРА І ОБ'ЄМ РОБОТИ.** Дисертація складається з вступу, трьох розділів, підсумків та загальних висновків, а також - додатку. Зміст роботи викладено на 135 сторінках машинописного тексту, включає 36 рисунків, 7 таблиць, список цитованої літератури, що містить 145 найменувань.

#### **ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ.**

У ВСТУПІ обґрунтовується актуальність роботи, формулюються мета і завдання досліджень.

У ПЕРШОМУ РОЗДІЛІ зроблено короткий огляд сучасних уявлень про отримання нових полімерних композиційних матеріалів шляхом

введення дисперсних наповнювачів у полімери. Проведено класифікацію дисперсних наповнювачів з охарактеризуванням їх властивостей. Відмічено, що важливою характеристикою системи "полімер-наповнювач" є середня відстань між частинками, яка, очевидно, впливає на фізико-хімічні властивості ПКМ.

При розгляді фізико-хімічних основ наповнення полімерів велику увагу приділено вивченню питань перспективної адсорбційної теорії адгезії, яка пов'язує адгезію з дією міжмолекулярних сил на межі поділу "полімер-тверда поверхня". Зроблено огляд різних моделей адсорбційного шару з урахуванням еволюції розвитку наукових уявлень.

Проведений аналіз результатів фундаментальних та прикладних досліджень з проблем використання наповнювачів як модифікуючих домішок ПКМ дозволив зробити висновок про те, що даний напрямок досліджень до нинішнього часу зберігає свою актуальність. Зокрема, відсутня чітка класифікація наповнювачів, немає єдиної теорії про вплив ступеня наповнення на комплекс властивостей ПКМ, інформація про вплив модифікації поверхні частинок наповнювачів на фізико-механічні, фізико-хімічні та теплофізичні характеристики наповнених полімерів носить розрізнений характер, практично не піддається узагальненню використання відходів різних виробництв в якості наповнювачів.

У ДРУГОМУ РОЗДІЛІ обґрунтований вибір об'єктів та методів дослідження, описана методика отримання нових наповнювачів для полімерів та технологія отримання ПКМ.

Основним об'єктом досліджень був вибраний представник багатотоннажних лінійних гнучколанцюгових аморфних полімерів вінілового ряду - промисловий ПВХ суспензійної полімеризації марки С-65, який був попередньо очищений пересадженням з розчину, що дозволило позбавитися низькомолекулярних домішок, залишків ініціатора, емульгатора, захисних колоїдів, з  $MM_{\text{в}} \cdot 1,4 \cdot 10^5$ .

Як наповнювачі ПВХ були використані дисперсні  $FG_{P_2O_5}$ ,  $FG_{H_2}$  та  $FG_{B_2}$ , отримані на базі фосфогіпсу - багатотоннажного і надто обтяжливого відходу при виробництві концентрованих простих та складних фосфорних добрив і екстракційної фосфорної кислоти в процесі сірчанокислої переробки апатитів і фосфоритів. На нинішній момент його виробництво перевищало 100 млн. тонн і нещадно продовжує зростати, створюючи при цьому екологічну проблему.

Детальне вивчення нами фізико-хімічних властивостей  $FG$  дозволило виявити, що він може сорбувати деякі катіони і утримувати

їх навколо елементарних структурних шарів. Це дозволило отримати фосфогіпс з різними катіонами, які сорбуються в поверхневому шарі. Для модифікації були вибрані розчинні солі важких металів Pb, Bi, Hg, які утворюють найбільш стійкі хлоридні комплекси, константи нестійкості яких для  $PbCl^+$   $2,3 \cdot 10^{-2}$ , для  $BiCl^{2+}$   $3,6 \cdot 10^{-3}$ , для  $HgCl^+$   $5,4 \cdot 10^{-6}$ . Щоб уникнути руйнування кристалічної ґратки наповнювача, обробку суспензії ФГ водним розчином солей  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  марки "хч" при їх десятикратному надлишку у порівнянні з іоннообмінною ємністю фосфогіпсу проводили в два етапи. Пізніше отримані модифіковані форми фосфогіпсу ( $\Phi_{Pb}^*$ ,  $\Phi_{Bi}^*$  і  $\Phi_{Hg}^*$ ) промивали багатократно дистильованою водою і видалення іонів важких металів  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  і  $Hg^{2+}$  контролювали по їх реакції на йодистий калій та методом амперсметричного титрування.

Рентгеноструктурний аналіз отриманих наповнювачів  $\Phi_{Pb}^*$ ,  $\Phi_{Bi}^*$ ,  $\Phi_{Hg}^*$  та ФГ, проведений на дифрактометрі ДРОН-3 на  $CoK_{\alpha}$ -випромінюванні з застосуванням  $\beta$ -фільтра, та відповідний хімічний аналіз показали, що в результаті введення іонів  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$  у фосфогіпс тверді розчини (наприклад,  $PbSO_4 - CaSO_4$ ) не утворюються, а навколо кожної з дисперсних частинок ФГ утворюється оболонка з рентген-аморфних продуктів реакції. Підтвердження даного висновку є проведення експеримент з  $\Phi_{Pb}^*$ . Суспензію  $\Phi_{Pb}^*$  заливали розчином тіосечовини, нагрівали до 352 К і через 300 с доливали КОН, доводячи  $pH \approx 14$ . Спостерігалось не тільки почорніння суспензії, а й утворення чорно-коричневого дзеркала PbS на стінках посудини. Така реакція характерна для сполук свинцю з  $(NH_2)_2CS$ .

Отримані наповнювачі  $\Phi_{Pb}^*$ ,  $\Phi_{Bi}^*$  і  $\Phi_{Hg}^*$  сушили з використанням вакуумного фільтра при температурах 393 К, 873 К, 923 К та 1273 К з одночасним проведенням хроматографічного аналізу на газовому хроматографі марки "Цвет-100". При термообробці модифіковані форми фосфогіпсу токсичні фтор і фосфор не виділяють. Вологовміст наповнювачів після їх термообробки, наприклад, при 923 К не перевищує 0,13% (показник заломлення  $n_g = 1,595$ ;  $n_p = 1,562$ ; білизна 94,5%), що задовільняє технологію отримання ПКМ.

Фізико-механічні властивості отриманих модифікованих форм фосфогіпсу ідентичні фізико-механічним властивостям вихідного фосфогіпсу, лише густина зростає в ряді:  $\rho_{\Phi_{Hg}^*} = 3296 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $\rho_{\Phi_{Bi}^*} = 3297 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ;  $\rho_{\Phi_{Pb}^*} = 3347 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  (відносна похибка вимірювань складає  $\epsilon = 0,7\%$ ). Розміри частинок отриманих дисперсних наповнювачів складають  $(1-4) \cdot 10^{-5} \text{ м}$ .

Спразки ПКМ готували методом механічного змішування ПХ з

фосфогіпсом та його модифікованими формами з наступним пресуванням в Т-р режимі в ідентичних умовах ( $T=403\text{ K}$  і  $p=10\text{ МПа}$ ) на установці, яка дозволяє підтримувати необхідний тиск і багатократно проводити лінійне нагрівання, витримку в часі при сталій температурі і охолодження зразка по заданій програмі. Температурний режим підтримувався за допомогою розробленого нами електронного програматора температури.

Якість зразків контролювалась за допомогою металографічного мікроскопа "ММ-8М" та ультразвукового дефектоскопа.

Для вимірювання динамічних механічних характеристик використовувався ультразвуковий метод, який ґрунтується на вимірюванні швидкості і коефіцієнта поглинання пружних хвиль. Похибка вимірювання в'язкопружних властивостей складає:  $\epsilon_{\nu_1} = 0,5\%$ ;  $\epsilon_{\nu_2} = 1,5\%$ ;  $\epsilon_{\alpha_1} = 8-10\%$  і залежить від релаксаційного стану композиції. Густина  $\rho$  ПКМ вимірювалась дилатометричним методом, в основу якого покладено метод гідростатичного зважування (відносна похибка вимірювань густини  $\epsilon_{\rho} = 0,03\%$  при  $\alpha = 0,95$ ).

Розроблений нами автоматичний комплекс для широкотемпературних вимірювань теплофізичних величин ПКМ на базі серійних установок типу "ИТ-С-400" (ГОСТ 8.001-71) та "ИТ-λ-400" (ГОСТ 8.001-80), в основу принципу роботи яких покладено метод монотонного нагріву зразка, дозволив дослідити температурні залежності питомої теплоємності ( $c_p$ ) та теплопровідності ( $\lambda$ ) композицій при контролі температури з точністю  $\epsilon_T = 0,1\%$ . Похибка вимірювань  $c_p$  не перевищує 1%,  $\lambda$  - 3% при  $\alpha = 0,95$  у всьому робочому діапазоні температур.

За допомогою методів ДТА та ТГА, які об'єднує в собі дериватограф системи Ф.Паулік, І.Паулік і Л.Ердей марки "3427-1000 °С" фірми "МММ" (Угорщина), визначали напрямок і величину зміни ентальпії ( $\Delta H$ ), величину теплових ефектів зразків, швидкість втрати маси та ін. (відносна похибка вимірювань даних методів складає  $\epsilon = 6\%$ ).

Визначення  $c_p$  дублювалось також за методикою, розробленою на основі методів ДТА та ТГА. Для розв'язання окремих завдань використовувались також оптичний, газово-хроматографічний, рентгеноструктурний та інші методи.

Аналіз похибок методів проводився у відповідності до нормативних документів Держстандарту.

Математична обробка та аналіз результатів досліджень проводились на машинах типу "ДБК-3", "Пошук-2", "IBM PC/AT" в системах MSDOS 3.30 та MSDOS 5.0 на мовах BASIC і PASCAL за складеними

програмами, пакет яких приведено у ДОДАТКУ дисертації.

У ТРЕТЬОМУ РОЗДІЛІ представлені результати дослідження структурно-об'ємних, в'язкопружних, теплофізичних та термодинамічних характеристик ПВХ, наповненого дисперсними модифікованими формами фосфогіпсу з відповідними теоретичними викладками.

З експериментально отриманих значень густини ( $\rho$ ) ПВХ-композицій випливає, що вона залежить не тільки від типу наповнювача, а й від його вмісту ( $\phi$ ) в системі. Аналіз залежності  $\rho$  від  $\phi$  показує, що величина густини ПКМ ПВХ+ФГ, ПВХ+ФГ<sub>Pb</sub>, ПВХ+ФГ<sub>Bi</sub> та ПВХ+ФГ<sub>Hg</sub> зростає з ростом  $\phi$  наповнювачів. При цьому в усьому діапазоні концентрацій наповнювачів ФГ, ФГ<sub>Pb</sub>, ФГ<sub>Bi</sub> та ФГ<sub>Hg</sub> спостерігається зменшення густини ПКМ в ряді: ПВХ+ФГ, ПВХ+ФГ<sub>Bi</sub>, ПВХ+ФГ<sub>Pb</sub>, ПВХ+ФГ<sub>Hg</sub>. Це, очевидно, обумовлене розмірами іонів  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , розміщених на поверхні дисперсних частинок фосфогіпсу, які зростають відповідно в ряді:  $^{80}_{80}S^{201}$ ,  $^{82}_{82}Pb^{207}$ ,  $^{83}_{83}Bi^{209}$ , а також значною полярністю макромолекул ПВХ, що створює можливість для виникнення диполь-дипольної взаємодії між елементами надмолекулярної структури полімера і їх помітний взаємний вплив на власну рухливість під дією межі поділу фаз. Крім цього, для композиції з модифікованими формами ФГ на межі поділу фаз "полімер-наповнювач" можливе виникнення координаційних зв'язків між компонентами по типу донорно-акцепторної взаємодії, оскільки іони металів володіють акцепторними, а макромолекули полімерної матриці, що містять полярні групи хлору, донорними властивостями.

В роботі розрахована густина полімерного в'язкого  $\rho_{п.в}$  та побудовані графічні залежності  $\rho_{п.в}$  від  $\phi$ .

Порівняння експериментальних значень густини ( $\rho$ ) з результатами теоретичних розрахунків  $\rho_{п.в}$  для ПВХ-систем, виконаних за правилом адитивності, дало можливість зробити висновок про стан граничного шару (ГШ) на межі поділу фаз "полімер-наповнювач".

На основі величини інкремента теплоємності для наповненого  $\Delta c_{рн}$  і ненаповненого  $\Delta c_p$  полімера визначили міру активності наповнювача

$$\alpha = \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta c_p}{\Delta c_{рн}}$$

а також - товщину ГШ

$$l_{ГШ} = r_0 \left[ \sqrt{\left(1 + \frac{\rho_{рн}}{\phi_n \rho_{ГШ}}\right) (1 - e^{-\alpha N})} - 1 \right]$$

та значення  $\phi$ .

Аналітично залежність  $\rho_{ГШ}$  від зміни товщини міжфазного шару ( $x$ ) у випадку ефективної його товщини ( $l_{ГШ}$ ) представлено у вигляді

$$\rho_{ГШ} = \rho_H e^{-\frac{x}{l_{ГШ}} \ln \frac{\rho}{\rho_{ПВХ}}}$$

На основі цього зроблено висновок, що при віддаленні від поверхні наповнювача густина ГШ зменшується.

Як показали дослідження, зміна структурно-об'ємних параметрів ПКМ також істотно впливає на в'язкопружні властивості композицій. Найбільш інтенсивно змінюються дійсні ( $E'$ ,  $\mu'$ ,  $k'$ ) та уявні ( $E''$ ,  $\mu''$ ,  $k''$ ) частини модулів  $E$ ,  $\mu$  і  $k$  при вмісті всіх видів наповнювачів ( $\PhiГ$ ,  $\PhiГ_{РБ}$ ,  $\PhiГ_{В1}$  та  $\PhiГ_{НГ}$ ) в діапазоні концентрацій 0,1-0,5 об.%. Аналогічно до  $E'$ ,  $\mu'$  змінюється і швидкість поширення в досліджуваних композиціях ультразвукових хвиль ( $v_l$ ,  $v_t$ ). Наявність такої кореляції пояснюється тим, що  $v_l$ ,  $v_t$  так як і  $E'$ ,  $\mu'$  залежать від величини внутрішньої і міжмолекулярної взаємодії, щільності упаковки, впорядкованості розміщення макромолекул. Зростання величини концентрації наповнювачів приводить до обмеження рухливості полімерних ланок, а також до розпушення полімерної матриці, що в свою чергу приводить до збільшення коефіцієнтів поглинання  $\alpha_l$  і  $\alpha_t$  УЗ-хвилі. Значення  $E'$  та  $\mu'$  визначається в основному молекулярною рухливістю. Для всіх досліджуваних ПКМ мінімальні значення  $E'$  та  $\mu'$  спостерігаються лише при вмісті інгредієнтів  $\PhiГ$ ,  $\PhiГ_{РБ}$ ,  $\PhiГ_{В1}$  та  $\PhiГ_{НГ}$  0,5 - 1 об.%. В області концентрацій 0,2 - 0,6 об.% спостерігаються локальні максимуми  $E'$  та  $\mu'$ . При подальшому збільшенні вмісту наповнювачів в ПКМ зростають дисипативні втрати енергії. Однак, для композицій ПВХ+ $\PhiГ_{В1}$ , ПВХ+ $\PhiГ_{РБ}$ , ПВХ+ $\PhiГ_{НГ}$  значення  $E'$ ,  $\mu'$ ,  $k'$  менші, ніж для композицій ПВХ+ $\PhiГ$ , ПВХ+ПК.

Використавши результати Хашіма і Штрикмана по дослідженню макроізоотропії та усереднення по Фойгту та Рейссу, вивели умову ізоотропності ПКМ при їх динамічному навантаженні

$$\mu = \frac{E \left[ 1 - \left( \frac{v_l}{v_t} \right)^2 \right]}{4 - 3 \left( \frac{v_l}{v_t} \right)^2}$$

Отримані функціональні залежності  $\mu(\phi)$ ,  $\frac{E}{2(1+\nu)}(\phi)$ ,  $\mu^v(\phi)$  та

$\mu^R(\varphi)$  показали, що отримані ПКМ можна вважати ізотропними в області 0,1-10 об.% вмісту наповнювачів.

Коефіцієнт Пуассона для досліджуваних систем лежить в межах:  $0,35 \leq \nu \leq 0,40$ .

Виведене співвідношення

$$\sigma_{\max} = \frac{14,94}{lM} \rho \left[ \frac{V}{6\pi^2 N} \right]^{\frac{2}{3}} (\beta + 2\alpha)$$

дозволило теоретично визначити максимально допустиму величину внутрішніх напруг у випадку динамічного зовнішнього навантаження.  $1,42 \cdot 10^9 \text{ Па} \leq \sigma_{\max} \leq 1,95 \cdot 10^9 \text{ Па}$ , що добре корелює з експериментальними даними.

Дослідження залежності  $c_p(T)$  ПКМ показали, що для всіх композицій величина  $c_p$  зростає при збільшенні  $T$  у всьому діапазоні концентрацій наповнювачів  $\Phi_{Pb}$ ,  $\Phi_{V1}$ ,  $\Phi_{Hg}$  і графічно відображається ідентичними кривими. Для наповненого ПВХ значення  $c_p$  дещо нижчі, ніж для вихідного ПВХ при  $T = \text{const}$ . В області склоподібного стану спостерігається незначний ріст  $c_p$  для всіх ПКМ.

Швидкість зміни  $(dc_p/dT)_{\varphi = \text{const}}$  для ПКМ відповідно складає:  $Pb + \Phi_{Pb} - 2,82-3,42 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ,  $Pb + \Phi_{Hg} - 2,73-3,21 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ,  $Pb + \Phi_{V1} - 2,61-3,13 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ . Введення модифікованих форм фосфору в ПВХ не тільки сприяє додатковому упорядкуванню структури, але й помітно обмежує рухливість полімерних ланок поблизу поверхні, що найбільш помітно спостерігається при вмісті наповнювачів понад 10 об.%.

Аналіз температурної залежності  $c_p$  та кривих ДТА показує, що введення вказаних вище наповнювачів приводить до підвищення температури  $\beta$ -переходу, температури склування ( $T_g$ ) та температури початку першої стадії термодеструкції ( $T_d$ ).

Вони лежать, відповідно, в межах:

$$\begin{aligned} T_{\beta} &= 328-338 \text{ К (313 К для вихідного ПВХ);} \\ T_g &= 360-363 \text{ К (353 К для вихідного ПВХ);} \\ T_d &= 433-443 \text{ К (408 К для вихідного ПВХ).} \end{aligned}$$

При цьому максимальні значення усіх трьох величин характерні для композиції  $Pb + \Phi_{V1}$ .

Користувачись співвідношенням

$$\lg \left[ \ln \left( \frac{m_1}{m} \right) \right] = - \frac{E_a}{RT} + \lg \left[ \frac{\Delta AT}{(RH)} \right],$$

визначили енергію активації  $E_a$  процесу дегідрохлорування в ПВХ-композиціях, яка залежить не тільки від типу, але й від вмісту дисперсних наповнювачів у ПКМ. Максимальне значення  $E_a$  характерне для композиції ПВХ + 4 об.%  $\text{ФГ}_{\text{Ві}}$ , і рівне  $118 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Зміна ентальпії ( $\Delta H$ ) для всіх досліджуваних систем з ростом температури зростає. Значення  $\Delta H$  наповнених систем дещо нижчі, ніж для вихідного ПВХ.

Залежність  $\Delta H$  від  $T$  для досліджуваних систем добре описується рівнянням  $\Delta H = a(T - T_0)$ , де  $a$  - коефіцієнт пропорційності, який в залежності від типу ПКМ лежить в межах  $0,47 - 6,09 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Наявність інкремента ентальпії на залежностях  $\Delta H = f(T)$  зумовлена інтенсивним ростом рухливості структурних елементів ПКМ.

Максимальне значення теплопровідності ( $\lambda$ ) характерне для композицій ПВХ+ $\text{ФГ}_{\text{Ві}}$ . Найбільш істотна відносна зміна  $\lambda$  спостерігається при вмісті  $\text{ФГ}_{\text{Рb}}$ ,  $\text{ФГ}_{\text{Ві}}$  та  $\text{ФГ}_{\text{Hg}}$  в ПКМ в кількості  $0,1 - 4 \text{ об.}\%$  та  $10 - 20 \text{ об.}\%$ .

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.

1. Шляхом модифікації неповоротного багатотонажного відходу хімічної промисловості - неорганічного синтетичного фосфогіпсу іонами важких металів отримано якісно нові дисперсні наповнювачі  $\text{ФГ}_{\text{Рb}}$ ,  $\text{ФГ}_{\text{Ві}}$  та  $\text{ФГ}_{\text{Hg}}$  для полівінілхлориду - типового представника лінійних гнучколанцюгових аморфних полімерів. Розроблена методика отримання модифікованих форм  $\text{ФГ}$ .

2. Експериментально обґрунтований метод направленої регулювання фізико-механічних та теплофізичних властивостей полімерних систем шляхом введення фосфогіпсу та його модифікованих форм.

3. Показано, що модифіковані форми фосфогіпсу є екологічно чистими і, виступаючи в ролі наповнювачів, можуть, на відміну від вихідного фосфогіпсу та типових глинчастих мінеральних наповнювачів, більш інтенсивно змінювати фізико-механічні, структурно-об'ємні, термодинамічні та теплофізичні характеристики ПКМ, будучи одночасно і термостабілізаторами для ПВХ-систем.

4 На основі ПВХ, шляхом введення в нього дисперсних наповнювачів у вигляді модифікованих форм фосфогіпсу, отримано нові ПКМ з покращеним комплексом властивостей. Найбільш активним являється наповнювач - фосфогіпс, модифікований іонами  $\text{Ві}^{3+}$ .

5. Встановлено область ізотропності отриманих ПКМ при їх динамічному навантаженні: вона складає  $0,1 - 10 \text{ об.}\%$  вмісту наповнювачів, що відкриває шляхи практичного застосування ПВХ-систем в

області динамічних полів.

6. Показано, що при  $\varphi \geq \varphi_{кр}$  трикомпонентна гетерогенна система вироджується в двохкомпонентну типу: "наповнювач-ІІІ", що дозволило представити її як одномірний суперкристал, в якому частинки наповнювача утворюють просту кубічну ґратку з періодом  $8,45 \cdot 10^{-6} \text{ м} \leq l \leq 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ .

7. Отримане рівняння стану ПВХ-систем, на основі розв'язку якого визначено максимально допустиму внутрішню напругу в досліджуваних ПКМ:  $1,42 \cdot 10^9 \text{ Па} \leq \sigma_{\text{max}} \leq 1,95 \cdot 10^9 \text{ Па}$ , що дозволило прогнозувати динамічні в'язкопружні властивості останніх. Показано, що процес УЗ-коливань у досліджуваних системах поширюється у вигляді еліпсоїда обертання.

8. Встановлений кореляційний взаємозв'язок між фізико-механічними, фізико-хімічними та теплофізичними властивостями отриманих композицій в залежності від типу та кількості інгредієнтів.

9. Використання як дисперсних наповнювачів для лінійних гнучколанцюгових аморфних полімерів модифікованих форм фосфітису відкриває шляхи розв'язання екологічних проблем та дозволяє знизити собівартість полімерної продукції за рахунок виключно низької вартості використовуваних наповнювачів на базі відходів хімічної промисловості.

10. На основі серійних установок "ІТ-С-400" та "ІТ-А-400" за рахунок використання ЕОТ та удосконалення методу математичної обробки результатів розроблено вимірвальний комплекс для широко-температурних досліджень питомої теплоємності та теплопровідності полімерних композиційних матеріалів.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ:

1. Панченко М.С., Мосієвич А.С., Волошин О.М. // Электронная обработка материалов. №3. Кишинев: Штилица. 1980. С. 76-81.
2. Волошин О.М., Башко А.С., Мельниченко З.М. Исследование вязкоупругих свойств эластомеров на ультразвуковых частотах. / Тезисы докладов республиканской научно-технической конференции "Экономия мат. ресурсов и улучшение качества изделий и конструкций на основе применения новых полимерных материалов". Киев, 1985, вып.3. С. 26.
3. Швец Т.М., Мельниченко З.М., Чицева Р.Д., Волошин О.М., Демьянчик Б.П., Колуцаев Б.С. // Диагностика и прогнозирование разрушения сварных конструкций. №3, 1986. С. 72-74.
4. Липатов Ю.С., Бердик Н.А., Волошин О.М., Колуцаев Б.С. //

Пласт. массы. №8. 1988. С. 30-32.

5. Иванищук С.Н., Волошин О.М., Бестяк Ю.Н., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. // Пласт. массы. №12. 1988. С. 21-23.
6. Бестяк Ю.Н., Бордик Н.А., Волков В.А., Волошин О.М., Демьяник Б.П., Иванищук С.Н., Муха Б.И. Релаксационные и термические свойства смесей и композиционных материалов на основе гибкоцепных полимеров. / Тезисы докладов VI Республиканской конференции по ВМС. Секция 2. Физико-химия полимеров и полимерных материалов. ППП Укр. НИИТИ, 1988. С.13-14.
7. Бордик Н.А., Волошин О.М., Бестяк Ю.Н., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. // Пласт. массы. №8, 1990. С. 86-88.
8. Бордик Н.А., Волошин О.М., Демьяник Б.П., Липатов Ю.С., Колупаев Б.С. //Высокомолек. соед. А. 1990, Т.32. №6. С.1232-1237.
9. Волошин О.М., Бордик Н.А., Бестяк Ю.Н., Иванищук С.Н., Колупаев Б.С. Разработка технологии получения экологически чистого фосфогипса // Тезисы докладов V Всесоюзного семинара "Фосфиды - 90". Алма-Ата, 1990. С. 25-27.
10. Швец Т.М., Мельниченко З.М., Колупаев Б.С., Чалык Г.И., Волошин О.М. // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. №3, 1990. С. 44-48.
11. Волков В.А., Волошин О.М., Бордик Н.А., Кутепов Е.В., Колупаев Б.С. Антикоррозионные покрытия металлов на основе новых олигомерных систем // Тезисы докладов на IV Всесоюзной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Нальчик, 1990. С. 281.
12. Бестяк Ю.Н., Волошин О.М., Кутепов Е.В. Измерительный комплекс для широкотемпературных измерений теплофизических свойств полимерных материалов. / Тезисы докладов VII Республиканской конференции по ВМС. Киев, 1991. С. 124-125.
13. Волошин О.М. Дослідження релаксаційних властивостей наповненого ПВХ // Тези Української студентської фізичної конференції. Львів, 1991. С. 120-121.
14. Волошин О.М., Бордик М.А., Колупаев Б.С. Дослідження явища теплопереносу та теплофізичних властивостей в наповнених гнучколанцюгових полімерах. / Тези доповідей міжвузівської науково-практичної конференції "Розвиток наукової діяльності студентів на основі експериментальних досліджень в галузі теплофізики дисперсних систем". Ч.1. Київ, 1992.
15. Маик В.З., Волошин О.М. Термостойкие фотополимерные штампы (Теплофизические аспекты) / В кн. "Печать. Молодежь. Рынок."

- М.: Всесоюзный молодежный центр, 1992. С. 37-38.
16. Машенко В.А., Волошин О.М., Сідлецький В.О., Борджок М.А. Тези доповідей і повідомлень науково-практичної конференції. Розвиток технічної і прикладної творчості молоді та фізико-технічного експерименту. Ч.2. Рівне, 1993. С. 155.
  17. Борджок М.А., Колупаєв В.С., Дем'янюк Б.П., Волошин О.М. Вивчення властивостей полімерних матеріалів при проведенні лабораторних робіт і практикуму з фізики в середній школі. / Фізика конденсованих систем. Наукові записки Рівненського державного педагогічного інституту. 1993. Т. 1. С. 173-187.
  18. Дем'янюк Б.П., Муха Б.І., Демчук В.Б., Волошин О.М. Вплив наповнювачів на структуроутворення в сумішах полімерів. / Фізика конденсованих систем. Наукові записки Рівненського державного педагогічного інституту. 1993. Т. 1. С. 31-36.
  19. Дем'янюк Б.П., Колупаєв В.С., Борджок М.А., Волошин О.М., Іваніщук С.М., Ларіна В.І. Термічне розширення сумішей полімерів. / Фізика конденсованих систем. Наукові записки Рівненського державного педагогічного інституту. 1993. Т. 1. С. 38-43.
  20. Колупаєв В.С., Дем'янюк Б.П., Волошин О.М. Акустичні властивості суміші полімерів. / Фізика конденсованих систем. наукові записки Рівненського державного педагогічного інституту. 1993. Т. 1. С. 32-37.
  21. Борджок М.А., Волошин О.М., Колупаєв В.С., Дем'янюк Б.П., Іваніщук С.М., Ларіна В.І. Дослідження впливу дисперсних наповнювачів на об'ємні характеристики граничного шару гетерогенних полімерних систем. / Фізика конденсованих систем. Наукові записки Рівненського державного педагогічного інституту. 1993. Т. 1. С. 25-31.
  22. Колупаєв В.С., Борджок М.А., Волошин О.М., Дем'янюк Б.П., Іваніщук С.М., Сідлецький В.О. Структурні аспекти теплопереносу в гнучколанцюгових полімерах. / Фізика конденсованих систем. Наукові записки Рівненського державного педагогічного інституту. 1993. Т. 1. С. 15-24.
  23. Колупаєв В.С., Ліпатов Ю.С., Нікітачук В.І., Борджок М.А., Волошин О.М. Дослідження поведінки ТПУ-систем в механічних полях різної природи. / Фізика конденсованих систем. Наукові записки Рівненського державного педагогічного інституту. 1993. Т. 1. С. 3-10.

Тир. 100, зак. 126. Рівне ЦНТІ 1993р.



465818

AB 27.877

**AB 27.877**