**Левицький Володимир Євстахович. Теоретичні основи технологій гетерофазної модифікації термопластів полівінілпіролідоном : Дис... д-ра наук: 05.17.06 – 2008**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Левицький В. Є. Теоретичні основи технологій гетерофазної модифікації термопластів полівінілпіролідоном. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних та композиційних матеріалів. –Національний університет “Львівська політехніка”, Львів 2008 р.**  Дисертація присвячена розробленню теоретичних засад технологій одержання модифікованих полівінілпіролідоном термопластів у гетерофазних умовах: полімеризацією гідрофобних вінілових мономерів в емульсійних та дисперсійних середовищах, суміщенням у в’язкотекучому стані з промисловими термопластами, що відрізняються за своєю хімічною природою, текучістю та надмолекулярною структурою, а також модифікацією з розчину термопластів, зокрема спіненого полістиролу, у набряклому стані.  Встановлено вплив фізико-хімічних чинників за безпосередньої активної участі макромолекул полівінілпіролідону на міжфазні характеристики систем, способи та умови модифікації, співвідношення компонентів, технологічні режими переробки та надмолекулярну структуру і властивості одержуваних матеріалів різного призначення.  На основі розроблених технологій одержані литтєві вироби конструкційного та електротехнічного призначення, волокна з підвищеною антистатичністю та водопоглинанням, високоселективні сорбенти, полімер-неорганічні композити для флексографських фарб. | |
| |  | | --- | | 1. Вирішена важлива науково-технічна проблема одержання функціональноактивних матеріалів на основі ПВП внаслідок розроблення теоретичних основ технологій процесів гетерофазної модифікації полівінілпіролідоном різних за хімічним складом і фізичним станом термопластів в емульсійних та дисперсійних умовах, а також у в’язкотекучому та твердому набряклому стані, з широкими можливостями регулювання складу, структури та властивостей модифікованих матеріалів через направлений вплив на орієнтаційні, сольватаційні, адсорбційні явища на межі фаз за участю макромолекул ПВП.  2. Виявлені фізико-хімічні чинники впливу на технологічні особливості одержання кополімерів на основі ПВП і вінілових мономерів в емульсійних та дисперсійних умовах, серед яких визначальними є характер і природа міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи, адсорбційні характеристики макромолекул ПВП на межі фаз, величина міжфазного потенціалу, солюбілізаційна здатність ПВП відносно молекул мономерів, а також його безпосередня участь в ініціюванні реакції, що обґрунтувало оптимальну концентрацію ПВП з молекулярною масою 12–28.103, яка становить 0,09-0,15 осн.-моль/л у водній фазі.  3. Вперше встановлений вплив таких показників конформаційного стану макромолекул ПВП у водних та спиртових розчинах, як константа Хагінса, коефіцієнти з рівняння Марка-Куна-Хаувінка, а також характеристики адсорбованих шарів, на кінетичні та технологічні закономірності полімерної модифікації в гетерофазних умовах та визначено концентрації мономерів та ініціатора в реакційній масі під час одержання відповідних кополімерів методом емульсійної та дисперсійної полімеризації.  4. Вперше розроблені фізико-хімічні та технологічні засади одержання полімер-неорганічних композитів на основі ПВП, гідрофобних вінілових мономерів та оксидів цинку і титану полімеризацією в дисперсійних умовах і обґрунтована необхідність попередньої термічної обробки оксиду титану при 1023-1073 К та доведена послідовність стадій процесу з підготовчою стадією адсорбції ПВП впродовж 50-60 хв. на поверхні оксидів із водного розчину з подальшим введенням ініціатора та мономерної фази, що, внаслідок зміни поверхневих характеристик оксидів, призводить до інтенсифікації процесу, зменшення вмісту залишкового мономеру в кінцевому продукті до 0,5-0,8 % та підвищення седиментаційної стійкості дисперсії у 2,5 рази. Встановлено, що активність реакційної суміші вища в присутності оксиду цинку, а розбілююча та покривна здатність одержаних дисперсій значно вища у випадку оксиду титану.  5. Розроблені фізико-хімічні основи технології полімерної модифікації пінополістирольних пластиків полівінілпіролідоном з його розчину при одночасному вивільненні газової фази пінопласту. Виявлено, що основними чинниками впливу на процес адсорбції макромолекул ПВП на поверхні ППС та його дегазації є природа середовища і температура. Встановлені оптимальні температурно-часові та концентраційні технологічні параметри процесу модифікації (розчинник – бутанол, температура – 363 К, час – 1-1,5 хв., концентрація ПВП – 0,5 осн.-моль/л) та визначений їх вплив на структуру і властивості полістирольного модифікату, а також обґрунтовано рекомендації щодо здійснення технологічного процесу за неперервною схемою.  6. Вперше розроблений метод одержання однорідних сумішей аліфатичних поліамідів та модифікованого пінополістиролу. Встановлено, що модифікований ППС у кількості 1-5 % підвищує міцність при розриванні та поверхневу твердість сумішей на 8-10 %, теплостійкість на 10-15 К та понижує технологічну усадку при литті під тиском поліамідів у 2,5-4 рази при одночасному зменшенні водопоглинальної здатності виробів.  7. Вперше встановлені закономірності гетерофазної модифікації полівінілпіролідоном у в’язкотекучому стані промислових термопластів, які відрізняються за своєю хімічною природою, текучістю та надмолекулярною структурою. Показано, що під впливом ПВП ефективна в’язкість та енергія активації в’язкої течії усіх сумішей зменшується, а аномалії в’язкості при швидкостях зсуву більших за 10 с-1 зростають для сумішей з ПА на відміну від ПС, а також встановлена термодинамічна сумісність між ПА-6 і ПВП та підвищена здатність до кристалізації ПА-6 під впливом ПВП (Ткр. 473-483 К) з утворенням структури, яка відповідає структурі термообробленого ПА-6, що обґрунтувало лиття під тиском сумішей при понижених, порівняно з ПА-6, температурі розтопу та форми. Встановлені оптимальні технологічні параметри переробки сумішей методом лиття під тиском для ПА-6 – ПВП: ТР = 503 К, Тф = 313 К, фохол. = 15 с і екструзією з глибокою витяжкою при 393 К.  8. Показано, що властивості сумішей ПА-6 – ПВП залежать від умов приготування компонентів до змішування. Суміші полімерів, які одержують з компонентів, що сушаться сумісно перед змішуванням у в’язкотекучому стані, мають вищу здатність до кристалізації. Обґрунтована послідовність стадій та умови і параметри змішування (механічне змішування компонентів з подальшим сумісним сушінням при 358 К впродовж 2 год.; стоплюванням в поршневому циліндрі з наступним перетисканням розтопу через сопло малого діаметру при 503 К і швидкості течії 2 г/с; подрібненням екструдату з наступним змішуванням у шнековому пластикаторі при 503 К впродовж 15 хв.); розроблена технологічна схема гетерофазної модифікації у розтопі ПА та норми технологічного процесу.  9. Науково обґрунтована можливість регулювання сорбційних властивостей модифікованих полівінілпіролідоном ПММА і ПС направленою зміною компонентних складів та технологічних параметрів їх одержання в полімеризаційних процесах залежно від функціональності та рКaсорбованих речовин та встановлено, що залежність сорбції від рКa носить бімодальний характер із максимумами при значенні рКa1,3 та 5, що корелює зі структурними параметрами макромолекул ПВП у водних розчинах; причому сумарна сорбційна здатність вища для кополі(ВП-пр-стирол), порівняно з кополі(ВП-пр-ММА).  10. Розроблені матеріали на основі сумішей ПА6/66 – ПВП мають високу адсорбційну здатність зі зменшенням вмісту у повітрі в 1,8-4 рази за вуглекислим газом, ацетиленом, водяною парою і повністю вловлюють пари літію та ртуті; а емульсійні дрібнодисперсні кополімери ПВП-пр-ПММА і ПВП-пр-ПС – за компонентами суміші на основі толуїлендиізоціанату, хлористого метилену і СО зі зменшенням їх вмісту на виході у 2,5-4 рази та досягненням вмісту у повітрі, меншим за ГДК.  11. Розроблені ефективні технології дозволили одержати матеріали зі спеціальними властивостями на основі термопластів, модифікованих полівінілпіролідоном, які пройшли випробування в промислових умовах і рекомендовані для використання: а) литтям під тиском при виготовленні виробів електротехнічного та конструкційного призначення з підвищеними експлуатаційними показниками, пониженим водопоглинанням і малою усадкою (суміш ПА-6 – ППС модифікований); б) текстильних волокон з підвищеною антистатичністю та водопоглинанням екструзійним методом (суміші поліамідів з ПВП); в) високоселективних сорбентів для розділення парогазових сумішей шкідливих речовин при очищенні викидів промислових виробництв (суміш ПА 6/66 – ПВП, а також кополі(ВП-пр-стирол) і кополі(ВП-пр-ММА); г) полімер-неорганічних композитів для стійких до седиментації та коагуляції флексографських фарб (кополі(ВП-пр-ММА)). Одночасно, поряд з створенням технології одержання функціонально-активних матеріалів з відходів ППС, розширюються можливості утилізації полімерних відходів. Розроблені тимчасові регламенти технологій одержання полімер-мінерального композиту для поліграфічних фарб та модифікованого полістирольного пластику на основі ППС. | |