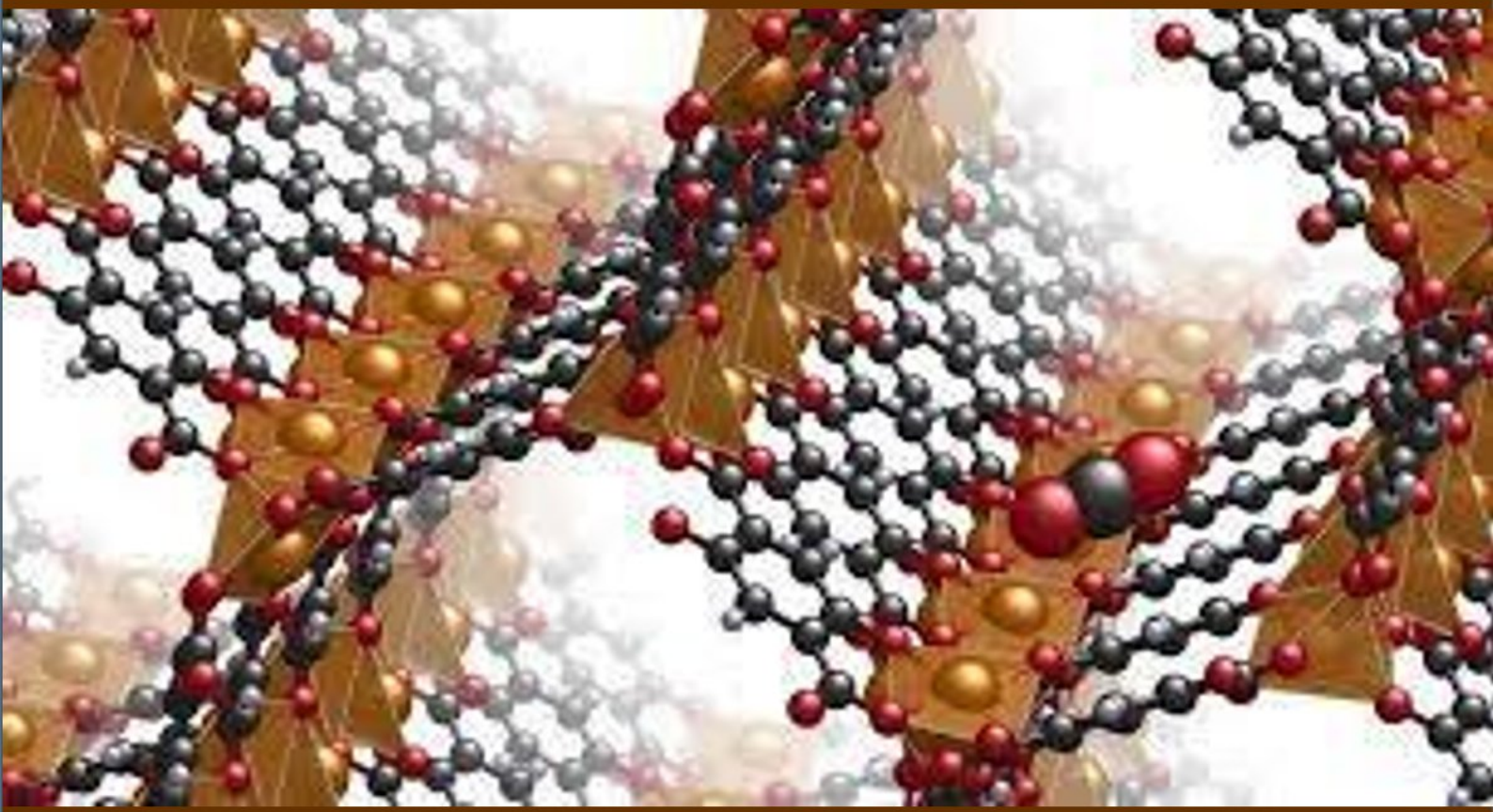
Валентин Сідлецький
Андрій Доцик

ВПЛИВ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ НАНОДИСПЕРСНИХ МЕТАЛІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ТЕРМІЧНУ СТАБІЛЬНІСТЬ КОМПОЗИТІВ ПВХ



Методичний посібник

Міністерство освіти і науки України
Рівненський державний гуманітарний університет
Факультет документальних комунікацій, менеджменту, технологій та фізики
Кафедра фізики, астрономії та методики викладання

Валентин Сідлецький
Андрій Доцик

Вплив малих концентрацій нанодисперсних металічних наповнювачів на термічну стабільність композитів ПВХ

Методичний посібник для організації дослідницької навчальної діяльності з фізики та астрономії для здобувачів вищої освіти з спеціальностей: Е5 Фізика та астрономія, А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія), А4.15 Середня освіта (Природничі науки)

Рівне – 2025

УДК: 538.9:539.21:620.17:620.92
С 34

Друкується за рішенням навчально-методичної комісії факультету документальних комунікацій, менеджменту, технологій та фізики Рівненського державного гуманітарного університету (протокол №2 від 27.10.2025 р.).

С34 **Вплив малих концентрацій нанодисперсних металічних наповнювачів на термічну стабільність композитів ПВХ.** Методичний посібник для організації дослідницької навчальної діяльності з фізики для здобувачів вищої освіти з спеціальностей: Е5 Фізика та астрономія; А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія); А4.15 Середня освіта (Природничі науки) / Автори-укладачі: В. Сідлецький, А. Доцик. – Рівне: РДГУ, 2025. – 95 с.

Автори-укладачі:

В. Сідлецький, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики, астрономії та методики викладання РДГУ;

А. Доцик, магістр середньої освіти спеціальності А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія) факультету Документальних комунікацій, менеджменту, технологій та фізики РДГУ.

Рецензент: В.А. Мащенко – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри автоматизації, електротехнічних та комп'ютерно-інтегрованих технологій НУВГП.

Відповідальний редактор В.О. Мислінчук, кандидат педагогічних наук, доцент, завідувач кафедри фізики, астрономії та методики викладання РДГУ.

Методичний посібник призначений для організації самостійної науково-дослідницької діяльності з фізики та астрономії. Він буде корисний для вчителів, фізиків-практиків, учнів та здобувачів вищої освіти спеціальностей: Е5 Фізика та астрономія, А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія), А4.15 Середня освіта (Природничі науки).

Методичний посібник схвалений та рекомендований до друку кафедрою фізики, астрономії та методики викладання РДГУ (протокол №9(а) від 29 вересня 2025 р.).

Зміст

ВСТУП

Актуальність досліджень

Полівінілхлорид (ПВХ) – один із найбільш поширених багатотоннажних полімерів. Світовий об'єм виробництва ПВХ та сополімерів вінілхлориду у 2000 р. становив 25,7 млн. тонн і збільшується щорічно на понад 4% [1]. Широке застосування полівінілхлориду в різних галузях промисловості обумовлене доступністю та відносно низькою вартістю сировини, поєднанням ряду цінних експлуатаційних характеристик і можливістю отримання на його основі композиційних матеріалів з широким діапазоном властивостей [2-6].

Основною проблемою ПВХ є його досить низька стабільність. Під дією тепла, УФ-випромінювання, кисню та ін. він легко розпадається по закону перетворення обрамляючих груп з елімінуванням хлористого водню та утворенням послідовностей подвійних ненасичених С=С зв'язків у макромолекулах з появою небажаного забарвлення (від жовтого до чорного). Тому при зберіганні, переробці й експлуатації ПВХ, а також при отриманні, зберіганні та використанні материалів і виробів на його основі необхідно застосовувати сукупність методів, які б призводили до підвищення стікості ПВХ до дії різних факторів, до його стабілізації.

Незважаючи на багаторічні досідження, аномально низька термостійкість полімерів вінилхлориду до цих пір не знаходить вичерпного пояснення [6-13].

Деструкція ПВХ в масі, в різних розчинниках, у тому числі й пластифікаторах, у сумішах з іншими полімерами, в різних температурних інтервалах, під дією ініціаторів (радикальних та іонних) – це області, в яких деструкція ПВХ протікає за своїми законам, і кожна з яких потребує самостійного дослідження.

Однією з головних проблем постає проблема побудови адекватної теорії деструкції ПВХ в масі при чисто термічній дії. Розв'язання цієї задачі актуальне при вивченні взаємозв'язку будови макромолекул полімера з його властивостями і встановленні принципів стабілізації ПВХ і сополімеров ВХ.

Природно вважати, що серед багатьох аспектів, що обумовлюють низьку стабільність ПВХ і відносно невеликий час служби матеріалів та виробів на його

основі, первинне значення має знання причин аномально високої порівняно з низькомолекулярними моделями швидкості розпаду його макромолекул. Ця проблема виявилася достатньо складною для розуміння спеціалістів, пов'язаних з отриманням і переробкою ПВХ, і, по суті, дискутується до цих пір.

Для стабілізації ПВХ-композицій, підвищення експлуатаційних і технологічних характеристик матеріалів використовують різні стабілізатори. У промислових масштабах найбільш ефективними та широко застосовними первинними стабілізаторами ПВХ є солі кадмію, свинцю, барію, однак вони токсичні, а тому можливість використання таких стабілізаторів при виробництві матеріалів і виробів, які контактують, наприклад, з медичними та харчовими продуктами, обмежена [14].

Підсумовуючи сказане, відмітимо, що розробка ефективних добавок неорганічної природи, які б, з одного боку, сприяли підвищенню термостійкості матеріалів, а з іншого – забезпечували її поєднання з іншими високими експлуатаційними показниками, становить важливе завдання полімерного матеріалознавства. Такими модифікаторами можуть служити високодисперсні наповнювачі, специфіка взаємодій яких з макромолекулами полімера позначається на різних рівнях структурної організації композитів і, відповідно, може суттєво впливати на їх стабільність по відношенню різних зовнішніх дій [15-18]. Разом з тим, на даний час недостатньо вивченими залишаються питання впливу металічних наповнювачів нанометрових розмірів, морфології та способу формування нанодисперсної фази на параметри термодеструкції полімерних композитів.

Метою посібника є вироблення розуміння впливу малих концентрацій нанодисперсних металічних наповнювачів на термічну стабільність композитів на основі полівінілхлориду (ПВХ), набуття практичних навиків визначення оптимальних концентрацій і типів нанодисперсних наповнювачів, які б забезпечували підвищення термостійкості матеріалу без суттєвого погіршення його механічних та фізико-хімічних властивостей.

Основні задання включають:

- вивчення механізму термічного розпаду у композитах ПВХ –

нанодисперсний метал;

- встановлення впливу нанорозмірних частинок металів на параметри термодеструкції полімерних композитів на основі полівінілхлориду;
- дослідження можливих механізмів регулювання процесу дегідрохлорування нанокомпозитів на основі ПВХ;
- розрахунок кінетичних характеристик термодеструкції матеріалів та дослідження їх залежності від модифікуючих факторів.

Об'єкт досліджень: процеси термодеструкції гетерогенних систем ПВХ – нанодисперсний метал та можливості їх регулювання шляхом наповнення нанодисперсними металічними частинками різної фізико-хімічної природи.

Предмет досліджень: залежність термічних і структурно-кінетичних властивостей композитів на основі лінійного аморфного ПВХ від індивідуальних характеристик нанодисперсних металічних наповнювачів та способу формування композитів.

Теоретичне значення дослідження: визначено критерії напрямленого регулювання термічної стійкості ПВХ за рахунок взаємодій його структурних одиниць з наночастинками металічного наповнювача.

Практичне значення дослідження: отримані результати дають можливість регулювати функціональні властивості ПВХ-систем шляхом введення невеликої кількості нанодисперсного металу.

Основні методи досліджень:

- теоретичні (методи статистичної термодинаміки, моделювання структури матеріалу, теорія гетерогенних реакцій);
- експериментальні (дериватографічний метод).

РОЗДІЛ І
ЗАКОНОМІРНОСТІ, ОСНОВНІ МЕХАНІЗМИ ТА НАПРЯМИ РЕГУЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ПВХ

1.1. Характеристики термостійкості полімерів

Під термостійкістю розуміють ту граничну температуру, при якій відбувається хімічна зміна структури полімера, що позначається на його властивостях [19], або здатність полімера зберігати незмінною хімічну будову при підвищенні температури [20].

Термостійкість визначається тією температурою, при якій починається термічна деструкція полімерів, що супроводжується виділенням летких продуктів, а відповідно, зменшенням маси полімера. Тому широкого поширення отримав метод визначення термостійкості за даними динамічного термогравіметричного аналізу (ТГА), отриманому при різних швидкостях нагріву зразка [21].

Хоча термостійкість полімерів вичерпно характеризується кривою ТГА, однак отримані результати зручно виражати в тих чи інших цифрових індексах, які характеризують різні точки кривої ТГА. Це температури, при яких або починається втрата маси (T_0), або досягається певне значення цих втрат: 10% (T_{10}), 20% (T_{20}), 30% (T_{30}) і т.д. Термостійкість можна характеризувати також і за втратою маси в ізотермічних умовах при одній певній температурі.

Проблеми, що виникають при визначенні тривалої термостійкості, розглянуті в [19, 22, 23], де при порівняльному аналізі різних методик визначення термостійкості особливо відмічені підходи Горовіца, Дойле, Мадорського та інших. Горовіц запропонував для оцінки термостійкості полімерів застосовувати «температуру розкладу», яка відповідає температурі початку втрати маси при нагріванні.

Дойле запропонував для характеристики термостійкості полімерів застосовувати температурний індекс, який називається «інтегральною процедурною температурою розкладу». Ця температура визначається як інтегральна температура видалення половини маси зразка.

У методі ізотермічного термогравіметричного аналізу кількісна оцінка термостійкості дається за втратою маси полімера при його нагріванні визначений

час при заданих температурах. Отримані за допомогою ізотермічного методу результати дають більш повне уявлення про тривалу термостійкістиь полімерів.

Методи визначення термостійкості за втратою маси не можна використовувати як єдиний та абсолютний критерій термостійкості полімера. Їх можна застосовати лише в ролі методів порівняльної оцінки різних матеріалів. Дані ТГА, які часто використовуються в літературі для характеристики термостійкості, не дозволяють в повній мірі судити про властивості полімерів як при тривалій дії високих температур, так і при тимчасовій дії теплових потоків великої інтенсивності [21].

Реакції розкладу прийнято поділяти на два основні класи – реакції деполімеризації та реакції замісників [24].

Реакції радикальної та нерадикальної деполімеризації характеризуються розривом основного полімерного ланцюга, і продукти, які утворюються на кожній з проміжних стадій, аналогічні вихідному матеріалу в тому сенсі, що мономерні одиниці все ще можна ідентифікувати. Кінцевим продуктом можуть бути мономер, або леткі продукти, утворені в результаті фрагментації ланцюга.

Незважаючи на те, що різні полімери по-різному поводять себе в процесі деструкції, цей процес може бути описаний однаковою схемою деполімеризації, яка включає в себе наступні стадії [24]: статистичне ініціювання (по закону випадку); ініціювання на кінцевих групах (з кінця ланцюга); розвиток ланцюга; реакцію, обернену росту ланцюга; внутрішньомолекулярний перенос і розрив; міжмолекулярний перенос; розрив ланцюга; обрив ланцюга.

Загалом, характер розпаду полімерних молекул визначається їх будовою. С одного боку, хімічно нестійкі зв’язки можут бути однаково реакційно здатними, з іншого боку, кінцеві зв’язки можуть володіти підвищеною реакційною здатністю, що призводить до ускладнення процесу деструкції. Крім того, в полімерах можуть бути зв’язки з підвищеною реакційною здатністю – «слабка зв’язки».

Ван Кревелен [25] розрізняє два типи термодеструкції – ланцюгову деполімеризацію і статистичну деструкцію. При цьому ланцюгова деполімеризація –

це процес послідовного відщеплення мономерних ланок від кінця полімерного ланцюга або по мсцях слабких зв'язків, тобто по суті реакція, зворотня полімеризації. Деполімеризація починається в точці, яка відповідає деякій граничній температурі. Статистична деструкція здійснюється шляхом розриву ланцюга по випадково розподілених місцях вздовж макромолекули і призводить до утворення суміші фрагментів; довжина останніх зазвичай перевищує розмір мономерної ланки.

Два названі типи термічної деструкції можуть здійснюватися роздільно або у поєднанні один з одним.

Конкретні механізми термічної деструкції ПВХ будуть розглянуті нижче (див. п. 1.3).

1.2. Особливості хімічної будови макромолекул ПВХ

Полівінілхлорид отримують шляхом полімеризації хлорпохідної етилену – вінілхлориду. Лінійні макромолекули полімера, отримані в результаті реакції, вирізняються низькою розгалуженістю (близько 0,2–0,5% у розрахунку на ланцюг). Мономерна ланка (рис. 1.1) має вигляд плоского зигзагу.

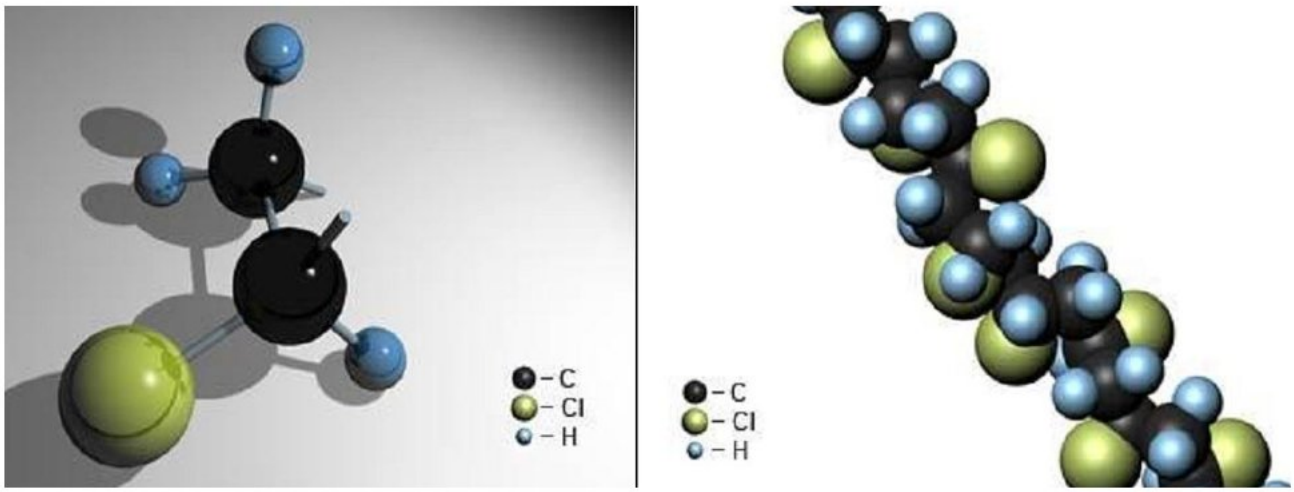
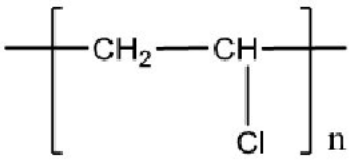


Рис. 1.1. Фрагмент молекули ПВХ.

Для ПВХ притаманна значна полідисперсність. Одна й та ж марка полімеру може містити фракції з різними відносними молекулярними масами (ММ).

Промисловий ПВХ є продуктом, утвореним в результаті ряду взаємопов'язаних процесів. Деталі механізму полімеризації визначають основну структуру полімерного ланцюга, яка до того ж виявляється модифікованою за рахунок випадкових актів деструкції та процесів окислення макромолекул полімера. При цьому суттєву роль відіграють і технологічні фактори.

Молекулярну структуру реального полімера не можна описати звичною формулою:



(1.1)

Це пов'язано з формуванням у процесі синтезу великої кількості аномальних груп [26, 27]. Раніше було показано [1, 28], що полімер, який володіє такою структурою, повинен бути значно термостійкішим, ніж отриманий реально.

В процесі росту полімерного ланцюга формується основна структура полімерної макромолекули – приєднання мономерних ланок по типу «голова до хвоста» з 1,3-розташуванням атомів хлору [6, 29]. Проте через побічні та вторинні реакції, що відбуваються під час полімеризації, випадкові акти елімінування HCl і окислення ПВХ при виділенні та зберіганні полімеру, структура реальних полімерних ланцюгів в окремих ділянках зазнає змін. Так, у макромолекулах можуть міститися:

- віцінальні (в положенні 1,2) атоми хлору [30-32], які утворюються в результаті рекомбінації радикалів;
- фрагменти ініціаторів [6];
- внутрішні [32] і кінцеві [32, 33] ненасичені подвійні зв'язки вуглець-вуглець, які формуються в результаті часткового елімінування HCl [33, 35], передачі ланцюга на мономер [33, 36] та обриву матеріального ланцюга диспропорціюванням [33];
- атоми хлору при третинному атомі вуглецю C-Cl (A_m) [33];
- розгалуження різної довжини [29], які виникають в результаті протікання реакції передачі ланцюга на полімер [29, 37], ізомеризації макрорадикалів

чи приєднання чергової молекули мономера за принципом «голова до голови» з одночасною ізомеризацією [29, 38-41];

- різні кисневмісні групування, що включають гідроперекисні [27, 39], гідроксильні [27, 42] та карбонільні групи [27, 43, 44].

1.3. Умови деструкції ПВХ

При дії високих температур у полімерах можуть протікати різні хімічні й фізичні процеси, що призводять до зниження термостійкості і теплостійкості полімерних матеріалів.

Незважаючи на тривалі дослідження процесів термічного руйнування ПВХ, спільної думки по цьому питанню поки немає. Причиною початку руйнування полімера є нестабільні структури. Одні дослідники вважають, що це безкисневі структури, такі як хлоральні чи атоми хлору у третинного атома вуглецю. Інші схильні вважати такими структурами карбоксильні, які здійснюють основний внесок у нестабільність ПВХ.

Існує думка, що нормальні ланки ПВХ при особливому просторовому розміщенні замісників здатні викликати руйнування ПВХ. Отже, стереорегулярність може впливати на стабільність молекул. Також не існує спільної думки стосовно механізму дегідрохлорування ПВХ.

При переробці ПВХ за температур порядку 150-180 °С, основні хімічні перетворення макроланцюгів пов’язані з реакціями перетворення обрамляючих групувань (деструкція) і процесами зшивання макромолекул (структурування). Розриву хімічних зв’язків основного ланцюга (деградація) за цих умов не спостерігається [6, 28]. Основною реакцією є дегідрохлорування і HCl виступає практично єдиним летким продуктом [6, 45, 46]. Надалі розглянемо літературні джерела по термічній деструкції ПВХ, яка протікає за таких умов:

- відсутні джерела вільних радикалів, що визначається спеціально прийнятими мірами подавлення [45];
- ПВХ розглядається в твердій фазі, або порошкоподібний, або у вигляді плівки, товщина якої повинна бути невеликою, причому тим меншою, чим вища

температура деструкції [8]. Цих умов необхідно дотримуватися, щоб уникнути автокаталітичного характеру реакції дегідрохлорування ПВХ [7, 47];

- температурний інтервал 150-180 °С. В цьому інтервалі температур ПВХ близький до температури плавлення, рухливість макроланцюгів достатньо велика, але полімер не переходить у розплав [48], частинки ПВХ не злипаються, таким чином не перешкоджаючи ефективному видаленню хлороводню, що виділяється із зони реакції [8].

Як уже зазначалося, від будови й термостабільності дефектних груп в макроланцюгах ПВХ багато в чому залежать теоретичні основи термодеструкції полімера, починаючи від схем хімічних реакцій і відповідних кінетичних рівнянь, і закінчуючи принципами стабілізації ПВХ.

Багаторічна, далеко ще не завершена дискусія стосовно будови й термостабільності дефектних структур в макромолекулах ПВХ обумовлена дуже низьким вмістом цих груп у полімері, так що прямі інструментальні вимірювання не дозволяють зробити однозначного висновку про їх будову і термостабільність.

При термічній деструкції ПВХ швидкість брутто-дегідрохлорування (V_{HCl}) має стале значення до конверсії по HCl порядку 2-3 % [6, 46, 49], тому зв'язок між термічною стабільністю і хімічною будовою макромолекул зручно вивчати, співвідносячи швидкість дегідрохлорування ПВХ з вмістом аномальних груп тієї чи іншої будови або їх сукупності в складі макромолекул. При використанні такого підходу були висунуті припущення, що реакція дегідрохлорування ПВХ ініціюється такими структурними аномаліями, як різні кінцеві групування, віцинальні атоми хлору, внутрішні β-хлоралільні групи, трет-хлоридні, кисневмісні групування, а також полієнілхлоридні послідовності.

Найчастіше як центри ініціювання термічного дегідрохлорування ПВХ розглядають групи з аллільним атомом хлору ($\sim CH = CH - CHCl - CH_2 \sim$), що зустрічається всередині чи на кінцях макромолекул полімера.

Припущення стосовно активності кінцевих ненасичених груп пов'язане з тим, що в багатьох випадках спостерігали обернену залежність швидкості дегідрохлорування від величини молекулярної маси полімера [50-52]. Дослідження

структури кінцевих груп методами ЯМР показали, что в ПВХ присутні ненасичені групи $\sim Cl-CH_2-CH=CH-CH_2\sim$ в кількості до 3 ммоль/осново-моль ПВХ [53], 0,8 ммоль/осново-моль ПВХ [54], 0,7 на макромолекулу [50]; $\sim Cl-CH_2-CH=CH-CHCl\sim$ в кількості 0,25 на макромолекулу [55]. Ці структури містять аллільний атом хлору, тому в роботах [50, 53, 55, 56] вважалося, що вони можуть ініціювати термічне дегідрохлорування ПВХ. Однак пізніше в роботах [49, 54] чітко було показано, что вміст і будова кінцевих груп з аллільним атомом хлору не змінюється в процесі деструкції ПВХ. В роботі [57] пряма лінія залежності швидкості дегідрохлорування з формуванням полієнових послідовностей від внутрішньої ненасиченості макромолекул екстраполюється в початок системи координат, що також свідчить про достатню стабільність кінцевих груп. Тому слід визнати, що кінцеві групи не впливають на термостабільність ПВХ.

Вміст у ПВХ внутрішніх ненасичених груп на 1-1,5 порядки нижчий, ніж кінцевих ненасичених груп. Тим не менше, загальновизнано, що саме внутрішні ненасичені групи в основному обумовлюють низьку термостабільність ПВХ [6, 13, 45, 50, 58-62]. Ряд дослідників [9, 13, 59, 60, 63, 64] вважають, що ці лабільні групи є β-хлоралільними та ініціюють реакцію дегідрохлорування ПВХ з утворенням полієнілхлоридних послідовностей. Однак, концепція β-хлоралільної активації не дозволяє пояснити наступні експериментальні факти:

- свіжовиготовлені зразки ПВХ і полімерні продукти, синтезовані за відсутності молекулярного кисню, характеризуються низькими значеннями швидкості дегідрохлорування при відносно високому вмісті внутрішніх подвійних С–С зв'язків [6, 46, 65];

- подвійні С-С зв'язки, які достатньо швидко накопичуються в сополімерах вінілхлориду в результаті статистичного елімінування HCl із тріад ZBXBX (Z – сомономер), не активують ріст полієнових послідовностей [66, 67];

- накопичення внутрішніх β-хлоралільних груп в результаті статистичного елімінування HCl із нормальних ланок макроланцюга ПВХ і подальше активування росту полієнових послідовностей повинно призводити до автокаталізу

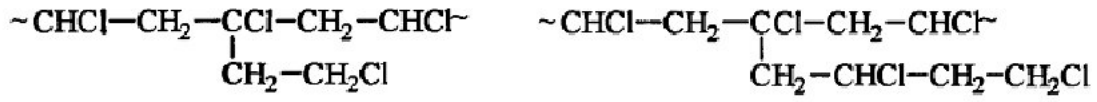
реакції дегідрохлорування полімера, тоді як експериментально спостерігається стала швидкість виділення хлористого водню при термодеструкції ПВХ до достатньо високих ступенів конверсії (1-3%) [6, 46, 49, 68];

- збільшення в процесі термодеструкції внутрішньої ненасиченості макромолекул ПВХ (тобто сумарної кількості β-хлоралільних груп і полієнілхлоридних послідовностей), яке визначається озонолітичним методом [69, 70], відбувається з однаковою швидкістю для зразків полімера з різною (відмінною в кілька разів) швидкістю брутто-дегідрохлорування [58]. Звідси можна зробити висновок, що β-хлоралільні групи, які з'являються в складі макромолекул при деструкції ПВХ, слабо ініціюють ріст полієнових послідовностей.

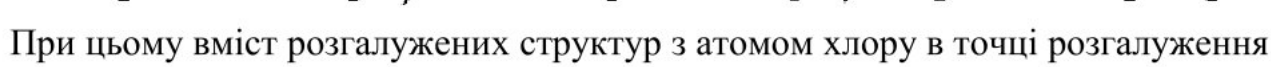
Внаслідок протікання реакції передачі ланцюга на полімер та ізомеризації утворених вільних радикалів, у тому числі при приєднанні мономера по типу «голова до голови», що мають місце при вільно-радикальному механізмі полімеризації вінілхлориду, можливе утворення дефектних розгалужених структур [50, 71-80]. Так як рухливість атома хлору при третинном атомі С дуже велика, то першочергове значення має питання присутності атома Cl в точці розгалуження.

В [50] для ПВХ, синтезованого при тиску мономера ниже тиску насичення (U-ПВХ) [81], знайдена лінійна залежність між швидкістю дегідрохлорування і концентрацією в полімері довгих розгалужень, які містять атом хлору в точці розгалуження. Вміст таких розгалужень, визначений методом ЯМР, оцінюється до 5 ммоль/осново-моль ПВХ для U-ПВХ і ~ 1 ммоль/осново-моль ПВХ для комерційного полімера (S-ПВХ).

Дані інших авторів показують, що зазвичай у ПВХ містяться в основному короткі розгалуження з атомом водню в точці розгалуження в концентраціях до 10 ммоль/осново-моль ПВХ [72-75]. Вміст довших відгалужень з атомом хлору, суттєво нижчий – менше 2 ммоль/осново-моль ПВХ [71, 72, 75-77]. В роботах [82-84] при аналізі спектрів ^{13}C ЯМР ПВХ, відновленого до поліетилену, виявлено, що ПВХ містить розгалужені фрагменти з атомами водню і хлору:

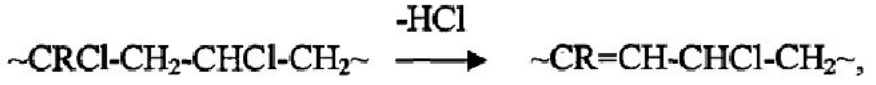


а також кінцеві групи наступної будови



При цьому вміст розгалужених структур з атомом хлору в точці розгалуження в різних зразках ПВХ коливається в діапазоні 1–2,8 ммоль/осново-моль ПВХ.

Деякі автори вважають, що в ПВХ немає груп, які містять атом хлору в точці розгалуження, тобто немає трет-хлоридних груп [78, 79]. Однак, враховуючи, що при елімінуванні HCl трет-хлоридні групи перетворюються в β-хлоралільні структури:



слід визнати, что трет-хлоридні групи не можуть бути основною причиною низької термостабільності ПВХ незалежно від їх вмісту у вихідному полімері.

В ПВХ припускають присутність насичених дефектних структур виду $\sim CHCl-CHCl\sim$, тобто віцинальних атомів хлору всередині чи на кінцях макроланцюгів [6, 50, 53-55]. Вміст кінцевих груп будови $\sim CH_2-CHCl\sim$ оцінюється в 0,8-0.9 на макромолекулу ПВХ [50], а вміст внутрішніх віцинальних атомів хлору достовірно не встановлено. В [58] припускається, що коли атоми хлору в 1,2 положенні й утворюються всередині макроланцюгів, то в процесі синтезу, сушки і зберігання ПВХ один з атомів хлору елімінує у вигляді HCl з форуванням β-хлоралільної структури.

Вплив стереоізомерії макроланцюгів ПВХ на термостійкість полімера достовірно не вияснений. В циклі робіт [85-91] покладається, що швидкість дегідрохлорування й розподіл полієнових послідовностей в частково деструктованому ПВХ залежать від тактичності полімера. Результати, які обговорюються з позицій можливих конформацій тріад, передбачають, що деякі атоми хлору в GTTG ізотактичних і в TTTG гетеротактичних тріадах можуть розглядатися як лабільні структури в ПВХ. Виявлено, що зі збільшенням синдіотактичності зразків ПВХ зростає швидкість дегідрохлорування і середня довжина утворених полієнових послідовностей [85, 92, 93]. Це пов'язують з тим,

що синдіотактичні послідовності в ПВХ менш стійкі, ніж ізотактичні. Між тим, на противагу цьому добре відомо, що ПВХ, синтезований при низьких температурах полімеризації, має велику ступінь синдіотактичності, і стійкіший до термодеструкції, ніж полімер, отриманий при вищих температурах і має, відповідно, меншую синдіотактичність [28].

Скоріше всього, більш низьку термостабільність полімера з підвищеним вмістом синдіотактичних послідовностей не слід однозначно пов'язувати зі стереорегулярністю ланцюга без аналізу вмісту різних дефектних структур у макроланцюгах ПВХ. Тим більше, що мова йде про елімінування HCl із нормальних ланок макроланцюга з утворенням β-хлоралільних груп, тобто зі збільшенням внутрішньої ненасиченості в процесі термодеструкції. А процес збільшення внутрішньої ненасиченості практично однаковий для зразків ПВХ різної термостійкості [58].

У [49] відмічається, що в процесі термодеструкції ПВХ збільшується частка ізотактичних мезо-діад і, відповідно, падає частка синдіотактичних діад. Автори вважають, що це відбувається в результаті послідовних реакцій відщеплення та реприєднання хлористого водню.

У будь-якому випадку, стереорегулярність не може бути визначальною причиною низької термостабільності ПВХ, оскільки може впливати, та й то в незначній мірі, лише на реакцію статистичного елімінування HCl із ланок макроланцюга ПВХ нормальної будови, але жодним чином не на ініціювання росту полієнових послідовностей.

Таким чином, розглянуті вище дефектні групи всередині макроланцюгів ПВХ, які містять атом хлору в точці розгалуження чи віцинальні атоми хлору, або нормальні ділянки макроланцюгів різної стереорегулярності, елімінуючи хлористий водень, перетворюються в ненасичені структури з аллільним атомом хлору. Якби β-хлоралільні групи з достатньо великою швидкістю перетворювались у дієнові структури по реакції

$$\sim CH{=}CH{-}CHCl{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2\sim \xrightarrow{-HCl} \sim CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHCl{-}CH_2\sim ,$$

то можна було б вважати концепцію β-хлоралільного ініціювання росту полієнових послідовностей цілком імовірною. Однак, як уже відмічалося вище, ця концепція не може пояснити багато закономірностей процесу деструкції ПВХ.

Альтернативою є концепція «полієнільної активації» розпаду ПВХ, згідно якої термостабільність ПВХ визначається дефектними групами зі спряженими подвійними зв'язками [6, 45, 46, 57, 58, 61, 65, 66, 94-98]. Такими групами в ПВХ вважаються кисневмісні карбонілалілхлоридні групи $\sim C(O)CH = CH - CHCl \sim$ і полієнові послідовності $\sim (CH = CH)_n - CHCl \sim$. Як правило, у вихідних (не деструктованих) зразках суспензійного і масового полімера, а також в ряді сортів емульсійного ПВХ відсутні полієнові групи. Тому з хорошою точністю виділення в процесі термодеструкції ПВХ хлористого водню, яке спостерігається експериментально, описується виразом [57]

$$V_{\mathrm{HCl}} = V_c + V_n = a_0 k_c + \gamma_0 k_n, \qquad (1.2)$$

де V_{HCl} – швидкість брутто-дегідрохлорування ПВХ, a_0 = 1 моль/осново-моль ПВХ – вміст нормальних ланок у макромолекулах ПВХ, V_c, k_c – швидкість і константа швидкості реакції статистичного елімінування HCl із нормальных ділянок макроланцюга ПВХ:

$$\sim CHCl\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2\sim \xrightarrow{-HCl} \sim CH{=}CH\text{-}CHCl\text{-}CH_2\sim, \qquad (1.3)$$

γ_0 – вміст карбонілаллільних груп, V_n, k_n – швидкість і константа швидкості реакції дегідрохлорування в результаті росту полієнових послідностей:

$$\sim(\text{-}CH{=}CH\text{-})_n\text{-}CHCl\sim \xrightarrow{-HCl} \sim(\text{-}CH{=}CH\text{-})_{n+1}\text{-}CHCl\sim. \qquad (1.4)$$

При цьому покладається, що константа швидкості елімінування HCl із полієнових структур будови $\sim (CH = CH)_n - CHCl \sim$ практично рівна константі швидкості дегідрохлорування карбонілалілхлоридної групи $\sim C(O) - CH = CH - CHCl \sim$. Як бачимо, тут має місце нехтування реакцією (1.2) ініціювання росту полієнових послідовностей β-хлоралільними групами.

Брутто-швидкість дегідрохлорування ПВХ V_{HCl} (1.2) є складною величиною, яка включає як швидкість елімінування HCl при деструкції

нормальних ланок у макроланцюгу ПВХ по закону випадку V_c ($E_{акт} = 90 \pm 6{,}5$ кДж/моль, $\lg A = 3{,}4 \pm 0{,}7$ [58]), так і швидкість послідовного дегідрохлорування ланок вінілхлориду з утворенням полієнів V_n ($E_{акт} = 146{,}5 \pm 6{,}5$ кДж/моль, $\lg A = 14{,}9 \pm 0{,}8$ [58]).

У процесі статистичного дегідрохлорування всі вінілхлоридні ланки полімерного ланцюга беруть участь рівноймовірно незалежно від будови макромолекул, умов синтезу та інших характеристик полімера, тому при даній температурі для різних зразків ПВХ величина V_c однакова [6, 46]. Процес формування полієнів, навпаки, обумовлений наявністю дефектів у будові полімерних ланцюгів, і величина V_n кількісно залежить від їх вмісту. По цій причині при строгому встановленні кореляції між хімічною будовою ланцюгів ПВХ та його термічною стабільністю слід розглядати величину V_n, а не брутто-швидкість V_{HCl}. Це тим більше необхідно, що в залежності від умов експерименту, наприклад, наявності каталітичних чи інгібуючих домішок і добавок, значення V_c та V_n можуть змінюватися неоднаково [99, 100], і пошук кореляційної залежності на основі сумарної величини V_{HCl} стає некоректним. Наприклад, присутній в зоні реакції кисень призводить до значного збільшення швидкості статистичного елімінування хлористого водню V_c [100], і величина V_{HCl} уже не визначається однозначно власною стабільністю полімера.

Суттєві похибки у визначенні V_{HCl} можуть бути пов'язані з каталізом реакції дегідрохлорування ПВХ виділеним HCl. В [8, 101] чітко визначені умови, за яких не можна нехтувати каталітичним впливом HCl. Якщо HCl виводиться із зони реакції потоком інертного газу, то каталітичний вплив HCl проявляється незалежно від волі дослідника, коли швидкість дифузії HCl із зразка співмірна чи менша швидкості некаталітичного розпаду полімера [101]:

$$V_{\mathrm{HCl}} = 4V^0_{\mathrm{HCl}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \exp\left[k_3 - \dfrac{\pi^2 D}{l^2}(2n-1)^2\right]t}{\dfrac{(2n-1)^2 \pi^2 D}{l^2} - k_3}.$$

Тут D – коефіцієнт дифузії HCl, k_3 – ефективна константа каталітичного

дегідрохлорування ПВХ, l – лінійні розміри полімерного зразка (товщина плівки). Умови переходу процесу елімінування HCl при деструкції ПВХ в автокаталітичний режим через дифузійні ускладнення видалення HCl визначаються розмірами досліджуваних зразків. При 453 К критична товщина плівки $l_{кр}$ становить $2{,}7 \cdot 10^{-2}$ см і зменшується приблизно в 1,6–2 рази при збільшенні температури на 20°. Однак навіть при розмірах зразка менше $l_{кр}$, величина V_{HCl}, залишаючись сталою, може значно перевищувати швидкість первинного некаталітичного дегідрохлорування ПВХ. Обов'язкова умова при кількісних дослідженнях – використання зразків з розмірами, в 5-6 разів меншими критичних [101].

При кінетичному вивченні дегідрохлорування твердого ПВХ необхідно слідкувати, щоб полімер не переходив у розплав. Висока розчинність HCl і ускладнення його дифузії з розплаву при перевищенні критичних розмірів частинок полімера при сплавленні легко стають факторами, які помітно змінюють швидкість реакції. Зокрема, прогрівання ПВХ при 450-488 К призводить до часткового чи повного плавлення кристалічної фази і сплавлення первинних частинок між собою. По цій причині, чим нижча температура експерименту, тим менша ймовірність, що масопередача буде визначати швидкість реакції.

Суттєвим чином вказаних недоліків позбавлене експериментальне визначення V_{HCl} при зв'язуванні виділеного HCl інертними по відношенню до ПВХ металовмісними стабілізаторами – акцепторами HCl. По-перше, при наявності стабілізатора – акцептора HCl різко зменшуються вимоги до критичних розмірів зразка як в динамічних, так і в статичних (замкнута система) умовах. По-друге, ефективні акцептори зв'язують HCl з великою швидкістю [6, 46]. Однак слід врахувати, що при використанні акцепторів HCl можливі похибки у визначенні V_{HCl} якщо: а) металовмісний стабілізатор і відповідні йому хлориди металів проявляють каталітичну дію на дегідрохлорування ПВХ (карбоксилати Zn, Fe, Li); б) стабілізатор інгібує розпад полімера (карбоксилати Pb, Cd, Sn); в) реакція зв'язування HCl оборотна, і вільний HCl з'являється в об'ємі над полімером ще до витрачання стабілізатора (стеарат Li); г) стабілізатор

з'вязує набагато менше HCl, ніж можна очікувати по стехіометричному рівнянню (стеарати Mg, Ca) і швидко перестає працювати як акцептор HCl навіть при відносно великому вмісті в полімері. Одним з найзручніших акцепторів HCl при дослідженні швидкості розпаду ПВХ є стеарат барію, який інертний у відношенні розпаду полімера, необоротно й з великою швидкістю взаємодіє з HCl з ефективністю зв'язування 98-99% [6, 46].

Питання про наявність карбонілалільних груп у ПВХ на даний час все ще обговорюється, хоча отримано достатньо експериментальних фактів, які свідчать про їх присутність у складі макромолекул ПВХ. Полімери вінілхлориду, синтезовані звичайними методами суспензійної, емульсійної полімеризації та полімеризації в масі містять до 5 ммоль/осново-моль ПВХ C=C зв'язків у складі кінцевих і внутрішніх ненасичених груп [46, 58].

Так як кінцеві ненасичені групи не виявляють впливу на термічну стабільність ПВХ, то вона визначається наявністю лише внутрішніх ненасичених груп, вміст яких на один-півтора порядки нижчий. У кожному конкретному випадку в макромолекулах ПВХ можуть бути присутніми індивідуально чи спільно в будь-якому співвідношенні два типи ненасичених дефектних (у тому числі й розгалужених) структур: кисневмісні карбонілалілхлоридні групи виду $\sim C(O) - CR = CH - CHCl \sim$ і β-хлоралільні групи виду $\sim CR = CH - CHCl - CH_2 \sim$, де R = H або розгалуження довільної довжини.

Існує дві специфічні реакції, використання яких дозволяє з достатньою точністю кількісно визначати вміст карбонілалільних і β-хлоралільних груп у складі макромолекул ПВХ. Загальний вміст внутрішніх ненасичених груп у вихідному не деструктованому ПВХ, рівний сумарній кількості карбоніл- і β-хлоралільних груп, легко визначається при використанні методів окислювального розщеплення макромолекул по $C = C$ зв'язках з коректним розрахунком числа розривів [102] із експериментальних даних по депресії середньочисельної молекулярної маси полімера. Необхідно відмітити, що в [102] розрахункові формули приведені тільки для найбільш імовірного молекулярно-масового розподілу, коли співвідношення середньовагової та середньочисельної молекулярних мас близьке

до двох. Реально ПВХ може мати як значно вужчий, так і більш широкий молекулярно-масовий розподіл. У цьому випадку формули для визначення числа розривів макроланцюгів потребують суттєвого корегування.

Загалом, аналіз робіт, присвячених термічній деструкції ПВХ показав наступне.

Встановлено, що при термічній деструкції ПВХ протікають дегідрохлорування і зшивання макромолекул.

За умов, які виключають автокаталіз, експериментальна залежність виділеного хлористого водню від часу деструкції носить лінійний характер до ступенів конверсії по HCl до 2-3%. Незважаючи на такий простий вигляд залежності $[HCl](t)$, процес дегідрохлорування представляє цілий комплекс паралельно-послідовних реакцій. Основними з них є статистичне елімінування HCl із нормальних ділянок макроланцюгів ПВХ і реакція виділення хлористого водню при рості довжини спряження в полієнілхлоридних послідовностях. Загальнприйнято, що ініціювання появи полієнових послідовностей у ПВХ здійснюється в результаті дегдрохлорування дефектних структур в макромолекулах полімера. Однак до цих пір ведеться дискусія стосовно природи найлабільніших дефектних структур.

Розроблені методики визначення вмісту в макромолекулах ПВХ різних дефектних груп: карбонілалільних, β-хлоралільних, полієнілхлоридних послідовностей, кінцевих груп різної будови, груп із розгалуженнями, які містять у точці розгалуження як атом водню, так і атом хлору. Єдиним спільним висновком, до якого прийшли всі дослідники, є висновок про те, що кінцеві групи не впливають на термостабільність ПВХ, а основним негативом є внутрішньоланцюгові дефектні структури. Однак методики визначення їх вмісту в ПВХ в ряді випадків мають певні недоліки. У випадку визначення як кисневмісних, так і інших внутрішніх ненасичених груп методом ^{1}H-ЯМР, точність методу недостатня. У випадку визначення внутрішньої ненасиченості макромолекул ПВХ методами озонолітичного і гідролітичного розщеплення макромолекул коректний розрахунок кількості розривів макроланцюгів по

депресії молекулярної маси можливий лише для найбільш імовірного молекулярно-масового розподілу вихідного ПВХ, коли співвідношення середньовагової та середньочисельної молекулярних мас близьке до двох. Реально ПВХ може мати як вужчий, так і ширший молекулярно-масовий розподіл. У цьому випадку формули для визначення числа розривів макроланцюгів потребують суттєвого корегування. Методика інтерпретації електронних спектрів поглинання, яка застосовується для визначення вмісту полієнових послідовностей в деструктованому ПВХ не враховує можливу присутність у полімері кетополієнів. Як наслідок неточностей у методиках, спостерігаються великі, можна сказати, принципові, розходження в експериментальних результатах різних дослідників по кількісному визначенню вмісту в макромолекулах ПВХ дефектних груп різної будови. Це призвело до того, що різні колективи авторів десятиліттями відстоюють свою точку зору на причину низької термічної стабільності ПВХ. Такою причиною вважається наявність в макромолекулах ПВХ внутрішньоланцюгових або β-хлоралільних груп, трет-хлоридних, або карбонілалільних груп [103].

Для пояснення термостійкості різних груп у ПВХ широко застосовують як матеріал по розпаду низькомолекулярних модельних хлоровмісних сполук, так і материалі вивчення спеціально синтезованих макромолекулярних моделей – полімерів з високим вмістом дефектних груп. Однак практично відсутні відомості про параметри реакції дегідрохлорування аномальних груп безпосередньо в полімері [103].

Якщо шляхам утворення в ПВХ β-хлоралільних і трет-хлоридних груп присвячено велику кількість робіт, то виникнення карбонілалільних груп вивчено недостатньо.

Кінетичні схеми дегідрохлорування ПВХ, що базуються на концепціях β-хлоралільної та трет-хлоридної активації терморозпаду ПВХ, кількісно не можуть описати експериментально зафіксоване виділення HCl із різних зразків ПВХ, деструктованих при різних температурах. У випадку гіпотези карбонілалільної активації існує лише наближена формула, яка пов’язує

швидкість реакції дегідрохлорування ПВХ з вмістом у полімері тільки карбонілалільних груп [6, 10]. Тому актуальною є побудова повної кінетичної схеми дегідрохлорування ПВХ, яка б враховувала вплив усіх можливих у макроланцюгах полімера дефектних структур.

Реакція зшивання при термічній деструкції ПВХ в основному протікає за механізмом Дільса-Альдера [104], однак детально цей процес не вивчений.

Причина формування в деструктованому ПВХ специфічного набору полієнових послідовностей також не виявлена.

1.4. Методи визначення параметрів термостійкості полімерних матеріалів

Будь-які процеси, що відбуваються в матеріалі при зміні температури – від хімічних реакцій до фазових переходів, – завжди призводять до змін термодинамічних параметрів системи. Це супроводжується або поглинанням, або виділенням тепла. У відповідних випадках говорять про ендотермічні чи екзотермічні ефекти. Подібні термічні зміни можна зафіксувати за допомогою диференціально-скануючої калориметрії (ДСК), дериватографії чи інших подібних методів, а у випадку зміни маси зразків – термогравіметрично. Ці класичні термоаналітичні методи використовуються в науці вже понад сто років.

Останнім часом поряд з підвищенням аналітичної точності й рівня автоматизації установки термічного аналізу оснащуються додатковими інформаційними каналами (мас-спектрометрія, Фур'є-ІЧ-спектроскопія, рентгенівська дифрактометрія тощо), які дозволяють значно розширити аналітичні можливості методів термічного аналізу речовин і матеріалів.

Важливим джерелом інформації в термічному аналізі є візуальне спостереження за зразком у процесі проведення експерименту. Суміщення методів візуально-політермічного аналізу з методами диференціально-термічного аналізу (ДТА) і термогравіметрії (ТГ) може бути дуже перспективним як при вивченні фазових і хімічних перетворень у системах конденсованих речовин, так і при визначенні особливостей поведінки матеріалів при нагріванні.

Диференціальний термічний аналіз – це метод, в якому температура

досліджуваної речовини порівнюється з температурою термічно інертного матеріалу при їх одночасному нагріванні чи охолоджженні в ідентичних умовах із заданою рівномірною швидкістю.

В ДТА зразок досліджуваного матеріалу поміщають поряд з термічно інертним матеріалом (еталонним зразком), зазвичай калацитом або α-глиноземом, у відповідний тримач або блок. Різниця температур між ними безперервно реєструється по мірі їх нагрівання. Блок нагрівається в електричній печі, тобто обидва зразки нагріваються в однакових умовах.

Характеристики кривих ДТА

Ідеалізоване представлення двох основних процесів, що спостерігаються в ДТА, проілюстровано на рис. 1.2, де ΔT відкладено по осі ординат, а T – по осі абсцис. Ендотерми відкладаються вниз, а екзотерми – вгору. Для екзотермічної реакції температура зразка вища, ніж температура еталона, для ендотерм температура зразка відстає від температури еталона.

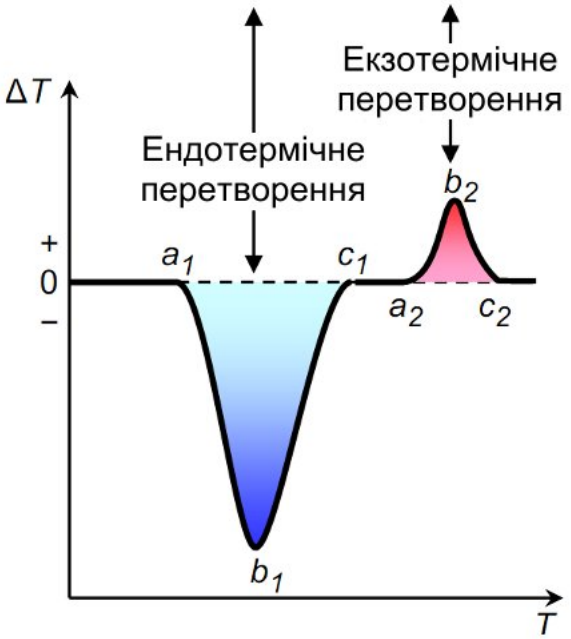


Рис. 1.2. Представлення кривої ДТА, що містить екзотерму, ендотерму та базову лінію зміни температури.

Коли в досліджуваному матеріалі не відбувається жодної реакції, температура зразка співпадає з температурою еталонної речовини. Це пояснюється тим, що обидві речовини нагріваються за однакових умов, тобто

різниця температур ΔT дорівнює нулю за відсутності реакції. Але як тільки реакція починається, на кривій різниці температур ΔT відносно температури печі або часу з'являється пік.

Швидкість виділення/поглинання теплоти в результаті реакції дорівнює різниці між швидкістю виділення/поглинання теплоти в інертній речовині та у зразку. Пікова температура (наприклад, b_2 для екзотермічної реакції) відповідає максимальній швидкості виділення тепла. Вона не є ні максимальною швидкістю реакції, ні завершенням екзотермічного процесу. Таким чином, положення точки b_2 не має великого значення в ДТА експериментах.

У деякій визначальній точці процес теплової оцінки завершується, і після цієї точки теплова оцінка продовжує зменшуватися до c_2. Корисність методу полягає в тому, що пікова температура, як правило, є характерною для матеріалу в зразку. Площа піку $a_2b_2c_2$ пропорційна кількості матеріалу, що прореагував. Для ендотермічної реакції пік $a_1b_1c_1$ матиме вигляд, як показано на ідеалізованій кривій. Цей пік показує, що ΔT буде від'ємним, оскільки тепло поглинається і, відповідно.

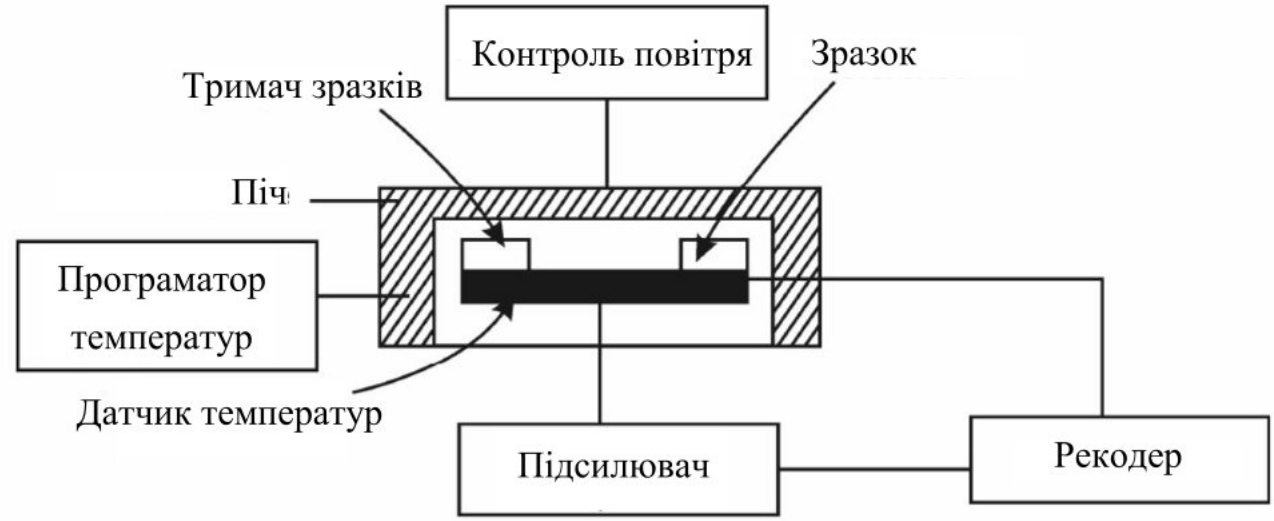
Криві ДТА не тільки допомагають в ідентифікації матеріалів, але й надають кількісну інформацію про масу зразка (m), теплоту реакції (зміна ентальпії, ΔH) та такі фактори, як геометрія зразка і теплопровідність. Якщо останні два фактори виразити коефіцієнтом K, який називається калібрувальним коефіцієнтом, то площа піку може бути виражена наступним чином:

$$S = \pm Km\Delta H$$

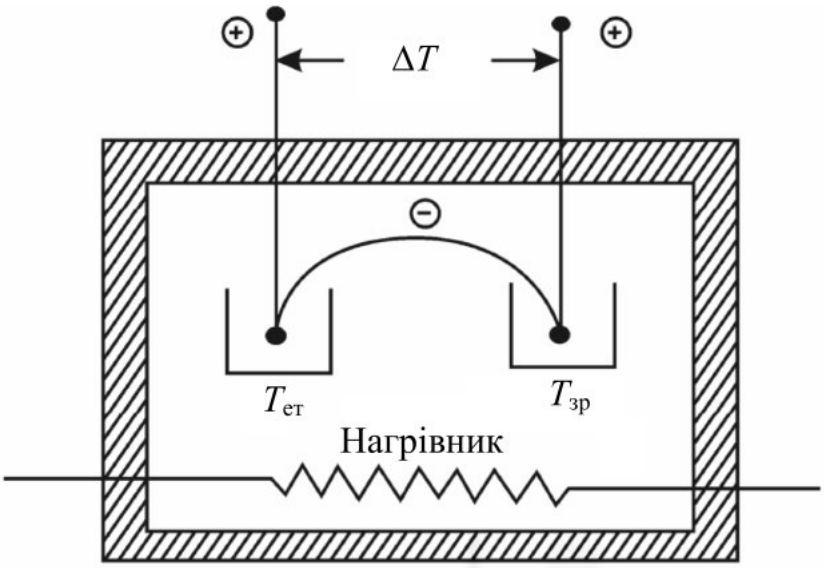
Знак «+» відповідає ендотермічній реакції ($\Delta H > 0$), тобто коли температура зразка буде відставати від температури еталона, а знак мінус – для екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$), коли температура зразка буде перевищувати температуру еталона. Коефіцієнт K залежить від температури. Його можна визначити, калібруючи ДТА за допомогою якогось стандарту. Знаючи значення K при певній температурі, площу піку можна використовувати для кількісного аналізу, щоб визначити масу зразка або енергію (зміну ентальпії) реакції. Крім того, крива ДТА також допомагає оцінити теплоємність зразка.

На рис. 1.3 показана структурна схема диференціального термоаналізатора. Він складається з наступних основних компонентів:

1. Піч (нагрівник).
2. Тримач для зразків та еталону з датчиком температури.
3. Програматор температури.
4. Система реєстрації температури.
5. Обладнання для контролю атмосфери в печі та тримачі зразків.



а)



б)

Рис. 1.3. Принципова схема диференціального термічного аналізатора: а) повна схема; б) частина печі, що розділяє неперервне нагрівання зразка та еталону.

Прилад вимірює диференціальну температуру зразка як функцію температури, яка зростає з постійною лінійною швидкістю. Джерело рівномірного нагріву: ніхромова піч (сплав нікелю і хрому) може використовуватися до 1300 °С, платина та її сплави – до 1750 °С, молібден (Mo) – до 2000 °С. Для вищих температур може використовуватися спеціальний тип високочастотного індукційного нагріву.

Тримач зразків

Тримач зразків призначений для розміщення навіть невеликої кількості матеріалу і забезпечує максимальний тепловий ефект. Він може бути виготовлений з платини, нікелю, нержавіючої сталі, срібла та сплавів, таких як Pt-Rh. Деякі керамічні матеріали, такі як спечений глинозем, кремнезем, вогнетривка глина, термостійке скло і навіть графіт, рекомендовані в якості тримача зразка матеріалу для досліджуваного зразка і еталонного матеріалу.

Вимірювання температури

В якості термопари для вимірювання температури зазвичай використовується сплав рідкісних металів, таких як Pt (Pt-10-13% Rh). Для більш високих температур до 2000 °С можна також використовувати термопару W-Mo.

Система реєстрації температури

Візуальні гальванометричні спостереження, хоч і незручні, також можна використовувати, коли потрібно дослідити лише кілька зразків. На сьогоднішній день автоматичний електронний самописець з ручкою і чорнилом виявився більш зручним.

Прямий запис кривої нагріву

Коли зразок нагрівається з постійною швидкістю, температурна функція T є лінійною до моменту, коли зразок зазнає змін, її нахил відображає швидкість нагрівання, яка залишається постійною.

У момент, коли відбувається екзотермічна або ендотермічна зміна, форма кривої змінюється, як показано на рис. 1.2. Екзотермічна реакція викликає збільшення швидкості нагрівання, тоді як ендотермічна реакція викликає зменшення швидкості нагрівання. Основним недоліком цього методу є його

чутливість, оскільки невеликі зміни температури спричиняють невеликі відхилення в лінійності кривої, які іноді не можна помітити. Таким чином, невеликі зміни температури, що відбуваються в зразку, як правило, не виявляються цим методом. Оскільки детекторні термопари вмикаються назустріч одна одній, невелика різниця темпрератур між зразком та інертним матеріалом може бути виявлена після відповідного підсилення напруги (рис. 1.3). Таким чином, в цьому методі можна використовувати дуже малий розмір зразка. Таким чином, запис диференціальної кривої є вигідним, оскільки він може реєструвати малі зміни ентальпії, які не супроводжуються зміною ваги.

Еволюція методу ДТА, спрямована на підвищення точності кількісного вимірювання теплових ефектів, привела до виникнення нового дослідницького методу – диференціальної скануючої калориметрії (ДСК).

Поряд з методом ДТА речовин активно застосовується і метод термогравіметрії. З його допомогою можна з високою точністю прослідкувати за зміною маси проби при підвищенні температури.

Схему методу можно представити таким чином: пробу нагрівають до певної температури, потім охолоджують, після чого зважують з аналітичною точністю. Процес повторюють циклічно, кожен раз збільшуючи температуру. Якщо результати зважування, що відносяться до певних температурних значень, представити в координатах температура – маса зразка і сполучити отримані точки, то отримують термогравіметричну (ТГ) криву.

Значно швидше й точніше проводити вимірювання за допомогою термоваг, які неперервно реєструють зміну маси зразка [106].

Термоваги працюють за таким принципом. Зразок поміщають у тигель (рис. 1.4), який спирається на важіль терезів. Потім його нагрівають зі сталою швидкістю. Температура печі вимірюється термопарою, підключеною до мілівольтметра, а маса зразка фіксується через певні інтервали часу, наприклад, кожні 5 К.

Графічне відображення результатів вимірювань формує ТГ-криву. У разі автоматичної реєстрації зміни маси, ТГ-крива будується по осі часу, а не температури. Проте, осі можна змінювати, якщо одночасно фіксується

залежність температури печі від часу. Найпростіший спосіб зміни осі абсцис здійснюється тоді, коли температура в печі підвищується рівномірно в часі. На основі ТГ-кривої можна визначити, як змінювалася маса зразка при нагріванні, а отже, при яких температурах відбувалися хімічні перетворення.

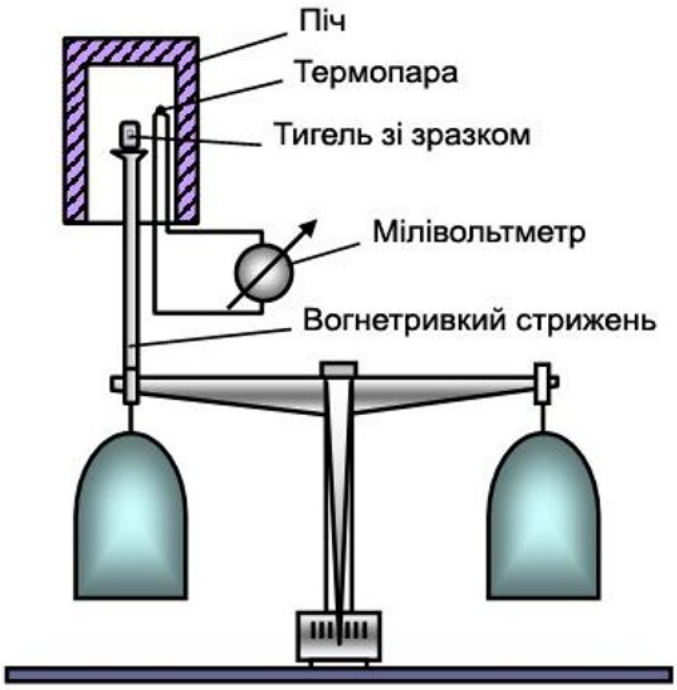


Рис. 1.4. Термоваги.

Складнощі в оцінці ТГ-кривих підштовхнули Ф. Пауліка, І. Пауліка та Л. Ердеї до створення методу деривативної термогравіметрії [107]. Вони використовували обчислювальні методи вимірювання замість диференціального підходу. Спочатку вони спробували графічно диференціювати ТГ-криву. Значення зміни маси між окремими точками кривої, розташованими якомога ближче одна до одної і розбитими на рівномірні проміжки часу, відкладалися на новому графіку паралельно осі ординат у відповідних точках часу, відміряних по осі абсцис, і сполучалися лінією.

Графічне диференціювання виявилося надзвичайно складним і неточним через обмеження рівня розвитку обчислювальної техніки на той час. Тому було створено установку, яка працює за принципом індукції, для інструментального визначення похідної ТГ-кривої (рис. 1.5). У термовагів одна з чаш була замінена

на котушку з великою кількістю витків, яка підвішувалась у гомогенне поле двох підковоподібних постійних магнітів і підключалась до високочутливого гальванометра. Завдяки цьому пристрою можна точно визначати як ТГ-криву, так і її похідну (швидкість зміни маси зразка).

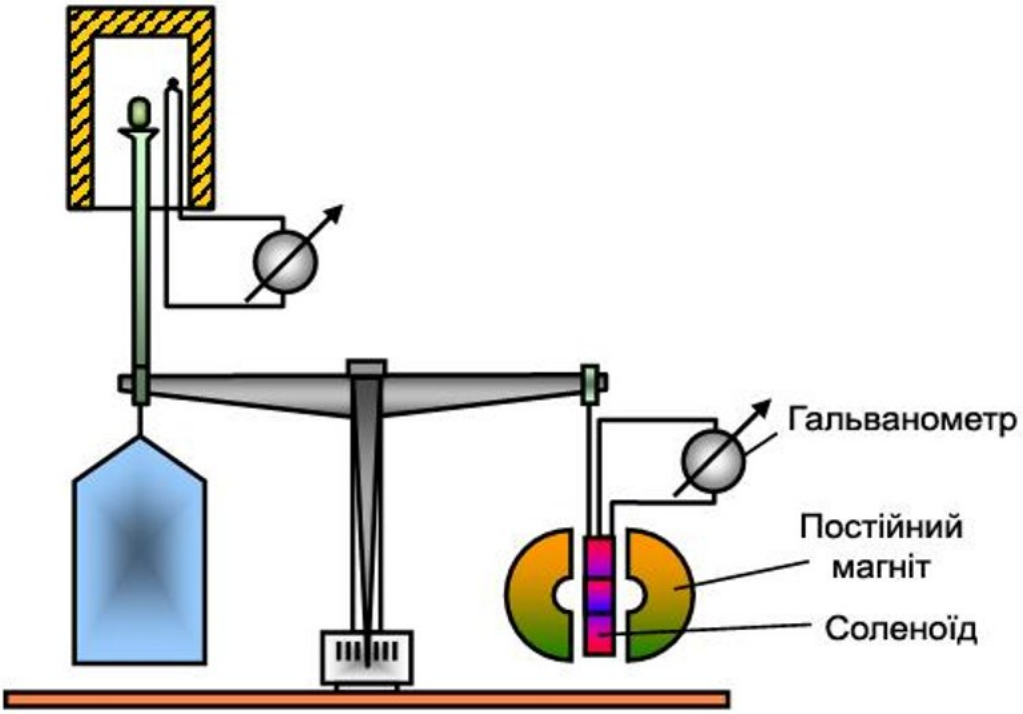


Рис. 1.5. Деривативна установка Ф. Пауліка, І. Пауліка та Л. Ердеї.

Коли терези виходять зі стану рівноваги, котушка починає рухатись разом із ними, перетинаючи силові лінії магніта своїми витками. Це призводить до виникнення струму у котушці, сила якого залежить від швидкості руху. Зміна сили індукованого струму реєструється відхиленням гальванометра.

Для випробування цієї конструкції було підвищено температуру, яка контролювалась за допомогою мілівольтметра, під'єднаного до термопари в зоні печі. Через кожні 5-10 К на шкалі терезів фіксувалась зміна маси зразка та одночасно відхилення гальванометра. Загальний вигляд результатів вимірювань зображено на рис. 1.6.

Згодом дійшли висновку, що інтерпретація основної кривої стає значно простішою при одночасному записі деривативної термогравіметричної кривої (ДТГ).

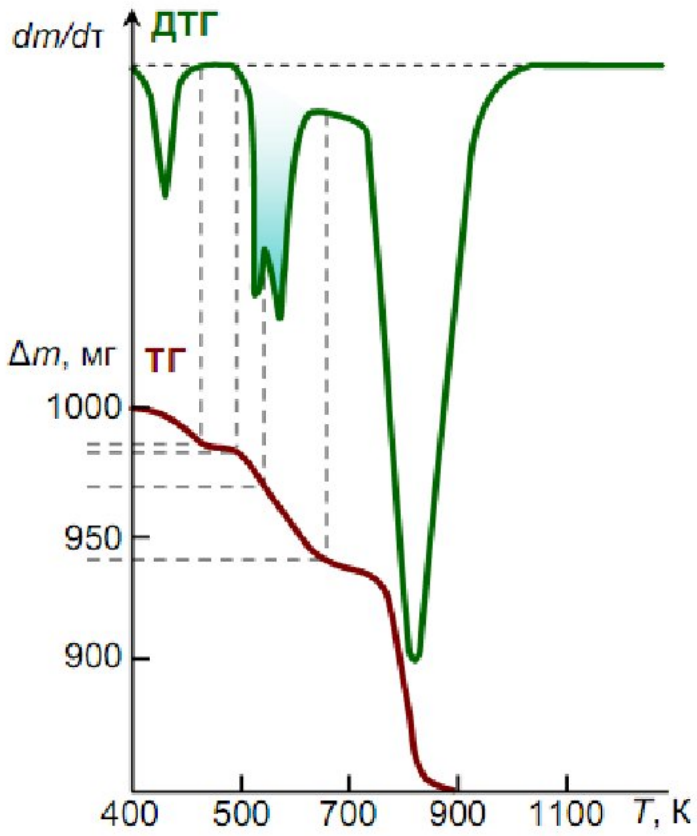


Рис. 1.6. Результати досліджень, проведених на деривативній установці.

Аналіз ДТГ-кривої надає більш точне і повне уявлення про термічні перетворення у зразку. Процеси, які йдуть майже безперервно один за одним на ТГ-кривій, виглядають змішаними, тоді як на ДТГ-кривій вони чітко розділені.

1.5. Кінетика реакцій

Динамічна термогравіметрія є ефективним методом дослідження кінетики реакцій термічного розкладу. Дойль [108] відмічає, що одна динамічна крива зміни маси еквівалентна великій кількості відповідних ізотермічних кривих; крім того, відсутні похибки, пов’язані з заміною зразків, оскільки всю інформацію отримують за допомогою одного й того ж зразка. Слід, однак, відмітити деяку обмеженість термогравіметричних даних при проведенні кінетичного аналізу, оскільки вони дозволяють отримувати лише звичайні кінетичні параметри процесу зміни маси за певних умов експерименту. Ці кінетичні дані, якими б переконливими вони не здавалися, все-таки залишаються емпіричними [108]. Як

правило, деякі кінетичні параметри можуть бути оцінені на основі термогравіметричних даних лише у поєднанні з додатковою інформацією, отриманою іншими методами. Так у випадку полімерів отриманої інформації зазвичай недостатньо для проведення на її основі повного кінетичного аналізу. Тому дані про зміну маси для цих матеріалів як правило піддають чисто емпіричній обробці.

Переваги визначення параметрів неізометричними методами у порівнянні зі звичайними ізотермічними полягають в наступному [109]: а) потрібно значно менше даних; б) кінетичні параметри можуть розраховуватися неперервно для всього інтервалу температур; в) коли при нагріванні зразка до необхідної температури він вступає в реакцію, результати, отримані ізотермічними методами, викликають сумніви; г) потрібен лише один зразок. Певним недоліком неізотермічних методів у порівнянні з ізотермічними зазвичай є неможливість встановлення механізму реакції та визначення достовірних значень енергії активації, порядку реакції та частотного фактору.

При обробці результатів диференціально-термічного аналізу (ДТА) роблять наступні допущення:

1) хімічну реакцію розкладу схематично зображають

$$\mathrm{A_{ТВ}} \rightarrow \mathrm{B_{ТВ}} + \mathrm{СГ}\uparrow;$$

2) розрахунки кінетичних параметрів по ТГ-кривій базуються на формальному кінетичному рівнянні [110]:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n, \tag{1.5}$$

де x – маса зразка, що вступила в реакцію; k – константа швидкості реакції; n – порядок реакції; t – час; це рівняння добре описує кінетику термічного розкладу твердих речовин;

3) залежність константи швидкості реакції від температури описується рівнянням Арреніуса [106]

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \tag{1.6}$$

де A – передекспоненціальний множник; R – універсальна газова стала; T –

температура.

Тоді з (1.5) отримують диференціальне рівняння

$$-\frac{dx}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)x^n, \tag{1.7}$$

яке часто подають у вигляді:

$$-\frac{dx}{dT} = A_T\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)x^n, \tag{1.8}$$

де $A_T = A/\beta$; β – швидкість нагріву зразка.

Із (1.8) отримують інтегральну форму [106]:

$$\int\frac{dx}{x^n} = -A_T\int\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT. \tag{1.9}$$

Так як аналітично неможливо розв'язати праву частину рівняння (1.9), то на практиці застосовують різні наближені методи. Як наслідок, на даний час існує ряд методик для ідентифікації коефіцієнтів у рівнянні (1.8).

Для обробки результатів термічного аналізу полімерних матеріалів найчастіше використовують методи, розглянуті нижче. При використанні будь-якого з методів у результаті розрахунку отримують значення ефективних енергії активації, передекспоненти, порядку реакції.

1.5.1. Метод Ньюкірка

За допомогою однієї ТГ-кривої Ньюкірк [111] отримав константи швидкості реакцій розкладу (рис. 1.5.). Для ряду температур T_1 і T_2 залишкові маси зразка рівні $a - x_1$ та $a - x_2$, а швидкості реакції $(dx/dt)_1$ та $(dx/dt)_2$ визначалися як тангенси кутів нахилу дотичних до ТГ-кривої в точках *1* і *2*. У випадку реакції першого порядку

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

і логарифм константи швидкості реакції k на графіку залежності від $1/T$ має вигляд прямої лінії. Результати вимірювань, виконаних в ізотермічних та неізотермічних умовах, описуються майже паралельними прямими, як показано

на рис. 1.5.

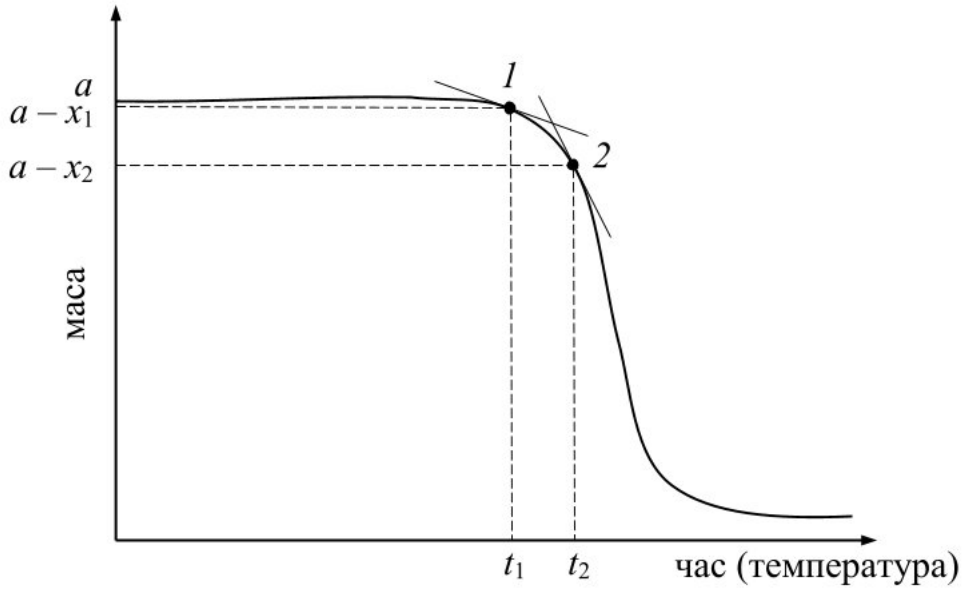


Рис. 1.5. Визначення швидкості реакції та маси прореагованої речовини методом Ньюкірка.

1.5.2. Метод Фрімена і Керола

Перевага методу Фрімена і Керрола [112] полягає в тому, що в порівнянні з ізотермічним методом для нього потрібно значно менше експериментальних даних, а кінетичні параметри можуть бути знайдені в довільній точці всього інтервалу температур.

Порядок реакції n та енергія активації реакції E визначаються за рівнянням

$$-\frac{E}{2,3R}\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln w_r} = -n + \frac{\Delta \ln(dw/dt)}{\Delta \ln w_r}, \qquad (1.10)$$

де $w_r = w_c - w$, w_c – максимальна втрата маси, w – загальна втрата маси на момент часу t.

1.5.3. Метод Вахуски-Ваборіла

При використанні цього методу [113] кінетичні сталі розраховують по ТГ-кривих за допомогою диференціального методу. Тут також беруть до уваги

теплові ефекти реакцій, що призводять до відхилення температури зразка від заданих значень, які відповідають лінійному закону. За основу береться рівняння термічного розкладу твердої речовини

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \tag{1.11}$$

де α – ступінь перетворення. Логарифм цього рівняння має вигляд

$$\ln\frac{d\alpha}{dt} = \ln k + n\ln(1-\alpha) - \frac{E}{RT}. \tag{1.12}$$

Нехай α і T – функції часу. Тоді, диференціюючи (1.12) по часу, знаходимо

$$\frac{\frac{d^2\alpha}{dt^2}T^2}{\frac{d\alpha}{dt}\frac{dT}{dt}} = \frac{E}{R} - n\frac{\frac{d\alpha}{dt}T^2}{(1-\alpha)\frac{dT}{dt}}. \tag{1.13}$$

Порядок реакції n можна розрахувати за кутом нахилу кривої, побудованої за допомогою цього рівняння, а відрізок цієї кривої, що відсікається на осі, дає енергію активації.

1.5.4. Метод Коутса і Редферна

Для реакцій, порядок яких невідомий, Коутса і Редферн [109] отримали наступний вираз:

$$\ln\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \ln\frac{AR}{bE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT}, \tag{1.14}$$

де α – масова частка зразка, що розклалася за час t, b – швидкість нагрівання.

Зокрема, для $n=1$

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{bE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT}. \tag{1.15}$$

Залежність величини $\ln\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}$ від $1/T$, або $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ при $n=1$ від $1/T$ при правильному виборі n має вигляд прямої лінії з нахилом, який визначається величиною $-E/R$.

Величину

$$\ln\left(\frac{AR}{bE}\right)\cdot\left(1-\frac{2RT}{E}\right)$$

можна вважати сталою для більшості значень E та інтервалу температур, в якому протікає більшість реакцій.

1.6. Визначення механізму реакції за кінетичними даними, отриманими в неізотермічних умовах

Проблема встановлення механізму реакції за допомогою неізотермічних кінетичних методів обговорювалася Сестаком і Берггреном [114], а також Сатавою [115]. Метод, запропонований останнім, базувався на припущенні, що неізотермічну реакцію в нескінченно малому інтервалі часу можна розглядати як ізотермічну, швидкість якої описується виразом

$$\frac{d\alpha}{dt}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot f(\alpha), \tag{1.16}$$

де α – масова частка речовини, що розклалася за час t, і $f(\alpha)$ залежить від механізму реакції. При сталій швидкості нагрівання $dT/dt=q$ інтегрування рівняння (1.16) дає

$$\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=g(\alpha)=\frac{E}{qR}P(x), \tag{1.17}$$

де $P(x)$ визначається виразом

$$P(x)=\frac{e^{-x}}{x}-\int_{+x}^{\infty}\frac{e^{-u}}{u}du-\frac{e^{-x}}{x}+Ei(-x). \tag{1.18}$$

Тут $u=E/RT$, $x=E/RT$ і T – температура, при якій масова частка зразка α вступила в реакцію.

Після логарифмування рівняння (1.17) отримуємо

$$\lg g(\alpha)-\lg P(x)=\lg\frac{AE}{qR}. \tag{1.19}$$

Права частина цього рівняння, на відміну від лівої, не залежить від

температури. У першому наближенні функція $\lg P(x)$ лінійно залежить від $1/T_\alpha$, якщо величина x достатньо велика, і, таким чином, $\lg g(x)$ також повинна бути лінійною функцією $1/T_\alpha$. У випадку точного опису механізму реакції залежність $\lg P(x)$ від $1/T_\alpha$ повинна виражатися прямою лінією. В іншому випадку це твердження не вірне.

Типи механізмів реакцій, які зустрічаються найчастіше, приведені в табл. 1.1, а на рис. 1.6. вказана методика визначення механізму реакції по ТГ-кривій. Із графіка видно, що тільки крива, яка відповідає механізму F_1, являє собою пряму лінію.

Таблиця. 1.1.

Механізми реакцій, що зустрічаються найчастіше [115]

Функція	Рівняння	Процес, що визначає швидкість реакції
D_1	$\alpha^2 = kt$	Одномірна дифузія.
D_2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha = kt$	Двомірна дифузія; циліндрична симетрія.
D_3	$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = kt$	Трьохмірна дифузія; сферична симетрія; рівняння Джанджера.
D_4	$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	Трьохмірна дифузія; сферична симетрія; рівняння Гістлінга-Браунштейна.
F_1	$-\ln(1-\alpha) = kt$	Випадкове утворення зародків; одне ядро на кожну частинку.
A_2	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/2} = kt$	Випадкове утворення зародків; рівняння Авраамі (I).
A_3	$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/3} = kt$	Випадкове утворення зародків; рівняння Авраамі (II).
R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	Реакція на межі поділу фаз; циліндрична симетрія.
R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$	Реакція на межі поділу фаз; сферична симетрія.

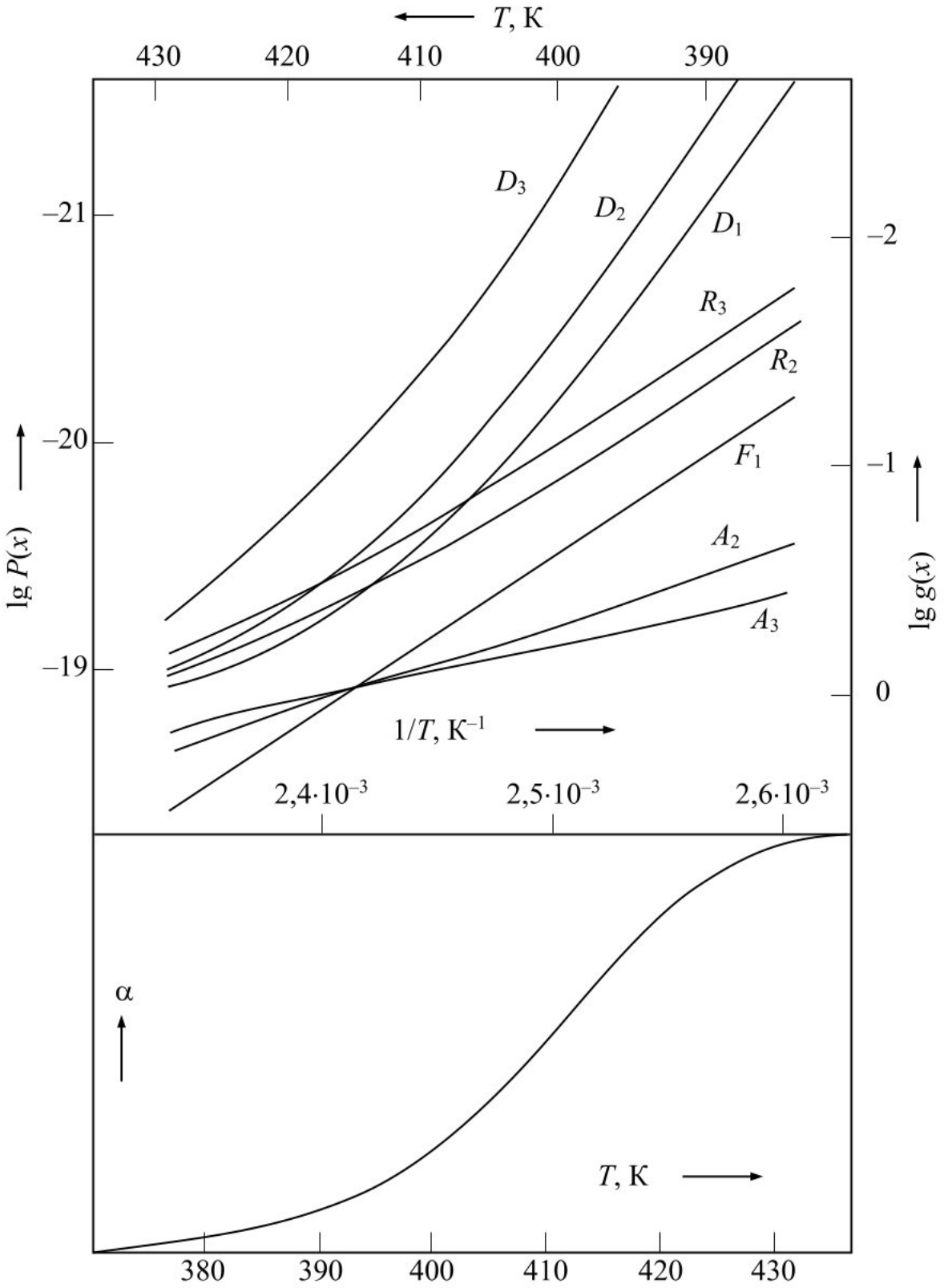


Рис. 1.6. Методика визначення механізму реакції по ТГ-кривій [115].

Нижня крива відповідає кінетичному рівнянню F_1 (див. табл. 1.1); $E = 126$ кДж/моль; $q = 1$ К/хв. Верхні криві являють собою графіки $\lg g(x)$, як функції $1/T_\alpha$, побудовані по ТГ-кривій для різних кінетичних рівнянь. Пряма, що

відповідає кінетичному рівнянню F_1, співпадає з графіком $-\lg P(x)$ функції $1/T_\alpha$ або $E = 126$ кДж/моль.

1.7. Вплив низькомолекулярних наповнювачів на термічну стабільність полімерних матеріалів

Наповнювачі полімерів використовуються для модифікації та покращення фізичних, механічних, термічних та економічних характеристик полімерних матеріалів. Їхнє застосування дозволяє адаптувати властивості композитів для різних технічних цілей та умов експлуатації. При цьому, в залежності від поставлених завдань в якості наповнювачів полімерів використовують різноманітні речовини та матеріали, вміст яких, при забезпеченні термодинамічної умови сумісності, може варіюватися у досить широких межах.

Використання різних наповнювачів також виявляє неоднозначу дію на схильність композитів до теплового старіння. Полімер, модифікований наповнювачами, активними у відношенні надмолекулярного структуроутворення, знаходиться в стані, ближчому до рівноважного, ніж ненаповнений. Тому значення його фізичних властивостей лежать ближче до рівноважних значень і відповідають більш досконалим і упорядкованим структурам. При старінні такі структури мало змінюються. Це відбувається як внаслідок їх переважного знаходження у більш рівноважному стані (термодинамічний фактор), так і внаслідок меншої рухливості макромолекул (кінетичний фактор), яка обумовлена великою щільністю їх упаковки в цих досконаліших утвореннях (структурний фактор) і взаємодією поверхні наповнювача з полімером.

Залежно від характеру надмолекулярних утворень, сформованих у присутності наповнювачів, їх стабільність відносно зовнішньої дії може бути різною.

У роботі [116] показано, що старіння при 373 K зразків чистого й наповненого поліетилену відбувається приблизно однаково при вмісті напоювача до 15%. При вищому вмісті наповнювачів поведінка матеріалу змінюється – різко зменшується відносне видовження при розриві, погіршується морозостійкість, з’являється крихкість. Це особливо помітно в композитах, які

містять тальк і каолін з розміром частино 25 мкм. Різну дію наповнювачів автори пояснюють, перш за все, їх впливом на формування надмолекулярних структур ПЕ. При великому вмісті наповнювачів може спостерігатися зменшення різмірів кристалітів, відбуватися аморфізація, а також розрихлення сферолітів, збільшення числа дефектних ділянок, виникнення перенапруг, мікротріщин, про що свідчить значне підвищення водопоглинання високонаповненими зразками. Все це призводить до полегшення термодеструкції та деструкції при опроміненні, оскільки для розриву перенапружених макромолекул і макромолекул, що знаходяться в дефектних ділянках, потрібно менше енергії. Збільшення дефектності структури наповненого полімера з ростом концентрації напоювача також сопроводжується підвищенням окислювальної деструкції, так як кисень повітря легше проникає в дефектні й нещільно упаковані ділянки [117].

Виявлено, що при введенні 5 об.% ультрадисперсних частинок $CaCO_3$ температура максимальної швидкості термодеструкції зростає на 50 °С порівняно з такою у вихідного поліпропілену (ПП), тоді як подальше збільшення концентрації наповнювача слабо впливає на цей параметр [118].

Полімеризаційне наповнення поліметилметакрилату (ПММА) крейдою супроводжується, з одного боку, зростаням термостійкості полімера, а з іншого – зниженням термостійкості наповювача [119].

Збільшення довговічності поліетилену високої густини (ПЕВГ) при введенні наповнювача – кальциту пов’язують з тим [120], що високорозвинена поверхня наповнювача ускладнює ріст статистичної тріщини завдяки ефекту гальмування при зустрічі зростаючої тріщини з частинкою наповнювача.

У [121] встановлено стабілізуючу дію дрібнодисперсних наповнювачів на процес деструкції сополімера етилену з вінілацетатом. При цьому значення фактора самоприскорення процесу окислення полімера для наповнених систем (тальк, крейда) в 3-5 разів нижче, ніж відповідні значення його для ненаповненого сополімера.

Використання вуглецевих нановолокон у композиціях ПП призводить до збільшення вогнестійкості та стійкості до старіння композитів у порівнянні з

ненаповненим полімером [15].

Для багатьох важливих галузей застосування, таких як внутрішні чи зовнішні деталі автомобілів, наповнений ПП забарвлюється в чорний колір. Однак зафіксовано, що сажа (технічний вуглець), яка при цьому використовується, суттєво знижує тривалу термічну стабільність матеріалу [122].

У зразках ПА-66 з 30 мас.% скловолокна, які піддавалися прискореному штучному старінню при температурі 200 °С, волокна більшою мірою виходять на поверхню порівняно з вихідними зразками. Результати порівняння зразків ПМ, які піддавалися дії температури при 150 і 200 °С, показують, що, незважаючи на сильну деструкцію поверхні зразка при 200 °С, «глибина старіння» в обох випадках становить близько 50 мкм [123].

Встановлено, що в ПП, який містить 30% шунгіту, термодеструкція протікає інтенсивніше, ніж у ненаповненому полімері [16].

Встановлено, що монтморилоніт не є лише інертним наповнювачем у поліпропіленовій матриці, а й викликає незначний каталітичний ефект, який проявляється у зниженні індукційного періоду окислення. При дослідженні товщини окисленого шару полімерної плівки виявлено, що для чистого ПП вона становить 17 мкм, а для нанокомпозиту – 10 мкм. Ця відмінність пояснюється зменшенням на 40% коефіцієнта дифузії кисню при використанні монтморилоніту у порівнянні з чистим поліпропіленом [124].

Введення в ПП охри незначно впливає на температуру плавлення, початок деструкції та максимальну швидкість деструкції [125]. Однак попередня термообробка охри при різних температурах дозволяє отримати наповнювачі, які проявляють різний вплив на термічну поведінку ПКМ.

У роботі [126] було встановлено, що термостійкість вихідного полісульфонаміду при введенні аромідного волокна зростає, суттєво у випадку 15 мас.% (на 28-140 °С). У цьому ж випадку збільшується і енергія активації процесу термодеструкції.

Приведені дані свідчать, що за допомогою наповнювачів різної природи, форми та розміру можна досягти підвищення термостабільності полімерних композитів.

РОЗДІЛ II
ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Структурні властивості та фізико-хімічні характеристики досліджуваних матеріалів

2.1.1. Полівінілхлорид

Як уже згадувалося, деталі механізму полімеризації й технологічні фактори визначають основну структуру полімерного ланцюга та пов'язаний із нею комплекс властивостей матеріалу. Основою створення нанокомпозитів (матричний полімер) було обрано промисловий ПВХ типу С-6359-М, отриманий методом суспензійної полімеризації. Основні етапи процесу включають: диспергування (мономер розподіляється у водній фазі у вигляді дрібних крапель); стабілізацію суспензії (додаються стабілізатори, які запобігають агломерації крапель мономеру); полімеризацію (перетворення мономеру на полімер всередині крапель під дією ініціатора, наприклад, пероксидів чи азосполук). Кінцевий продукт, як правило, містить залишки відповідних компонентів кожного етапу [28], що може суттєво вплинути на достовірність результатів досліджень. По цій причині вихідний гранульований ПВХ попередньо очищували переосадженням із розчину. В результаті отримували однорідний білий порошок полімеру, який і використовувався для формування зразків.

Полівінілхлорид володіє рядом цінних властивостей, що робить його одним із найбільш поширених полімерів у різних сферах діяльності [2-5]. Так, завдяки високій полярності ПВХ вважається хорошим ізолятором. Електроізоляційні властивості є меншими порівняно з неполярними полімерами, такими як поліетилен і поліпропілен. Як правило, він підходить для низьковольтних і низькочастотних ізоляційних матеріалів.

ПВХ має високі механічні властивості та твердість. Зі збільшенням молекулярної маси механічні властивості також покращуються, але це відбувається зі зниженням температури. З підвищенням температури механічні

властивості знижуються.

ПВХ має високу стійкість до жирів і спиртів на основі кислотних солей, а також до корозійного впливу.

Деякі важливі структурні та фізичні показники вихідного полівінілхлориду зведені в таблиці 2.1 [2-5, 28].

Таблиця 2.1.

Базові фізико-хімічні і технічні характеристики ПВХ

Властивість	Значення
Хімічна формула	$[C_2H_3Cl]_n$
Запах	Без запаху
Розчинність у воді	Нерозчинний
Розчинність у спиртах	Нерозчинний
Розчинність у тетрагідрофурані	Помірно розчинний
Густина (кг/м^3):	
жорсткий ПВХ	1300–1450
гнучкий ПВХ	1100–1350
Теплопровідність (Вт/(м·К))	
жорсткий ПВХ	0,14–0,28
гнучкий ПВХ	0,14–0,17
Температура склування (°С)	82
Міцність на розрив (МПа)	
жорсткий ПВХ	34–62
гнучкий ПВХ	6,9–25
Модуль Юнга (ГПа)	3,4
Міцність на згин (МПа)	72
Межа текучості (МПа)	
жорсткий ПВХ	31–60
гнучкий ПВХ	10–24,8
Коефіцієнт термічного розширення (лінійний) (К$^{-1}$)	$5\cdot10^{-5}$
Діелектрична проникність (на частоті10 МГц)	3,1
Магнітна сприйнятливість	$-10{,}71\cdot10^{-6}$
Ізоляційна міцність (МВ/м)	40

2.1.2. Нанодисперсні наповнювачі

Наноматеріали вважаються передовим класом матеріалів з унікальними властивостями, пов'язаними з їх розмірами. Найбільш важливими властивостями для промислового застосування є: дуже хороші механічні показники, електропровідність, теплопровідність, вогнестійкість [127, 128]. Що стосується наноматеріалів, добавлених у полімерну матрицю, то існує багато досліджень, які показують зростання термічних характеристик кінцевих композитів навіть при малому вмісті наноматеріалу [129-131]. Важливо забезпечити дуже хорошу дисперсію наноматеріалів у полімерну матрицю, так як лише таким чином властивості наноматеріалів переносяться в кінцевий композит. Різні методи отримання однорідного нанокомпозиту виділені в науковій літературі [132, 133].

Сучасні дослідження у галузі наукового матеріалознавства зосереджені на формуванні теоретичних і практичних засад створення полімерних нанокомпозитів, які формують шляхом поєднання полімерів із наповнювачами, що містять частинки в нанометровому діапазоні [134]. Один із шляхів отримання нанопорошків пов'язують з електричним вибухом провідників (ЕВП) [135-137]. Це процес вибухового руйнування металічної дротини під дією струму великої густини (понад 10^6 А/см^2).

ЕВП характеризується такими особливостями: час вибуху 10^{-5}–10^{-8} с; температура в момент вибуху може досягати значення понад 10^4 К, тиск ~ 10 ГПа; швидкість розльоту частинок 1–5 км/с. Матеріал дротини за відповідних умов перетворюється на частинки нанорозмірного діапазону (10...100 нм) [138].

Електровибухові нанопорошки мають, як правило, сферичну форму частинок, стійкі до окислення і спікання при кімнатній температурі та характеризуються високою дифузійною активністю при нагріванні [136].

Одним із найважливіших параметрів, що визначає технічні характеристики і, відповідно, сферу застосування, є дисперсний склад частинок [139]. Він, поряд з іншими характеристиками нанопорошків, залежить від умов вибуху. У першу

чергу це стосується електричних параметрів (енергії, яку отримує провідник перед вибухом, енергії дугової стадії, швидкості підведення енергії). Крім того, на дисперсність та інші властивості частинок впливають природа матеріалу дротини та його геометрія (довжина і діаметр), мікроструктура, параметри навколишнього середовища – тиск і вид газу тощо [135-139].

Дана технологія є екологічно безпечною: процес виробництва нанопорошків здійснюється в закритій камері, технологічні викиди відсутні. ЕВП в інертних газах використовується для отримання порошків металів, сплавів та інтерметалічних сполук. ЕВП у хімічно активному середовищі використовується для отримання нанопорошків хімічних сполук металів: оксидів, нітридів, карбідів тощо [138].

Принципова схема експериментальної установки для отримання нанопорошків металів, що використана в нашій роботі, наведена на рис. 2.1.

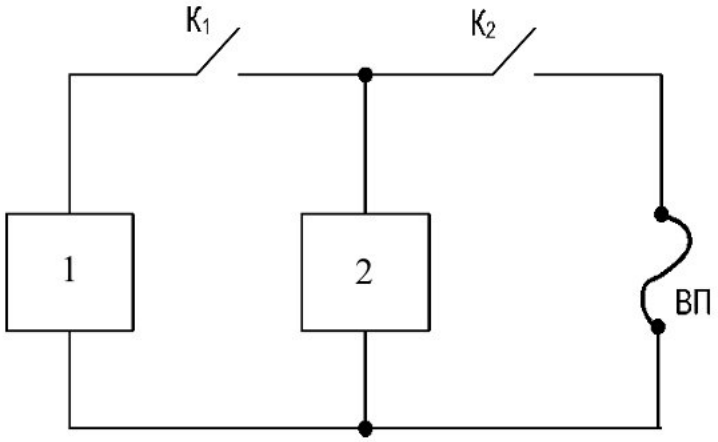


Рис. 2.1. Принципова схема установки ЕВП: 1 – високовольтне джерело енергії, 2 – накопичувач енергії, ВП – вибухаючий провідник, $К_1$, $К_2$ – комутатори.

В експериментах використовували мідні та ніхромові дротини довжиною та діаметром, відповідно, 66 мм і 0,78 мм (Cu) та 70 мм і 0,28 мм (NiCr). Параметри електричного кола: ємність C = 6,6 мкФ; зарядна напруга U = 10 кВ.

Фазовий аналіз отриманих порошків проводили за допомогою CuKα-випромінювання рентгенівського дифрактометра ДРОН-3.0.

Розрахунок розмірів наночастинок здійснювали на основі формули [140]

$$\langle d \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos\Theta}. \qquad (2.1)$$

Тут $\langle d \rangle$ – середній діаметр частинок, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, Θ – кут дифракції, β – ширина дифракційного рефлексу (на половині висоти), K – стала Шерера, яка враховує форму кристалітів (для частинок сферичної форми вважається рівною 0,9).

Переважний розмір частинок металів, отриманих у процесів ЕВП становив:

$$\langle d \rangle_{\mathrm{Cu}} = 45 \pm 2 \text{ нм}, \ \langle d \rangle_{\mathrm{NiCr}} = 52 \pm 2 \text{ нм}.$$

Крім описаного способу ЕВП, було отримано інший набір зразків, для яких частинки мідного наповнювача формували методом фізико-хімічного синтезу. Надалі цей тип наповнювача будемо позначати як Cu-2.

Спочатку здійснювали відновлення міді із $CuSO_4$ за допомогою вискодисперсного алюмінію, результатом чого стало отримання первинних частинок (у вигляді осаду). Потім, після очищення, через водну суспензію міді у спеціальному резервуарі пропускали змінний електричний струм (рис. 2.2) частотою 1-10 Гц при напрузі 10-30 кВ. Паралельно відбувалося перемішування мідного колоїдного розчину ультразвуковими хвилями на частоті 40 кГц.

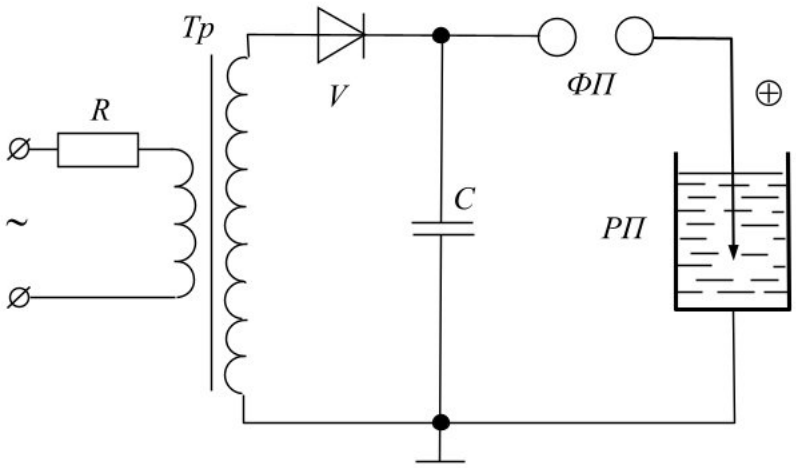


Рис. 2.2. Схема процесу електрогідравлічного подрібнення мідного наповнювача: *R* – зарядний опір; *Тр* – трансформатор; *V* – випростувач; *ФП* – формуючий іскровий проміжок; *C* – конденсатор; *РП* – робочий іскровий проміжок).

Окрім забезпечення однорідності робочого середовища, ультразвук виступає джерелом утворення мікробульбашок газу, які суттєво активізують процес подрібнення.

Таким чином, розв'язок поставленої задачі досягається тим, що нанодисперсні метали отримуються в рідкій фазі, не маючи можливості для коагуляції та утворення поверхневої окисної плівки.

На рис. 2.3. відображені результати рентгеноструктурного аналізу порошку міді, утвореного описаним методом.

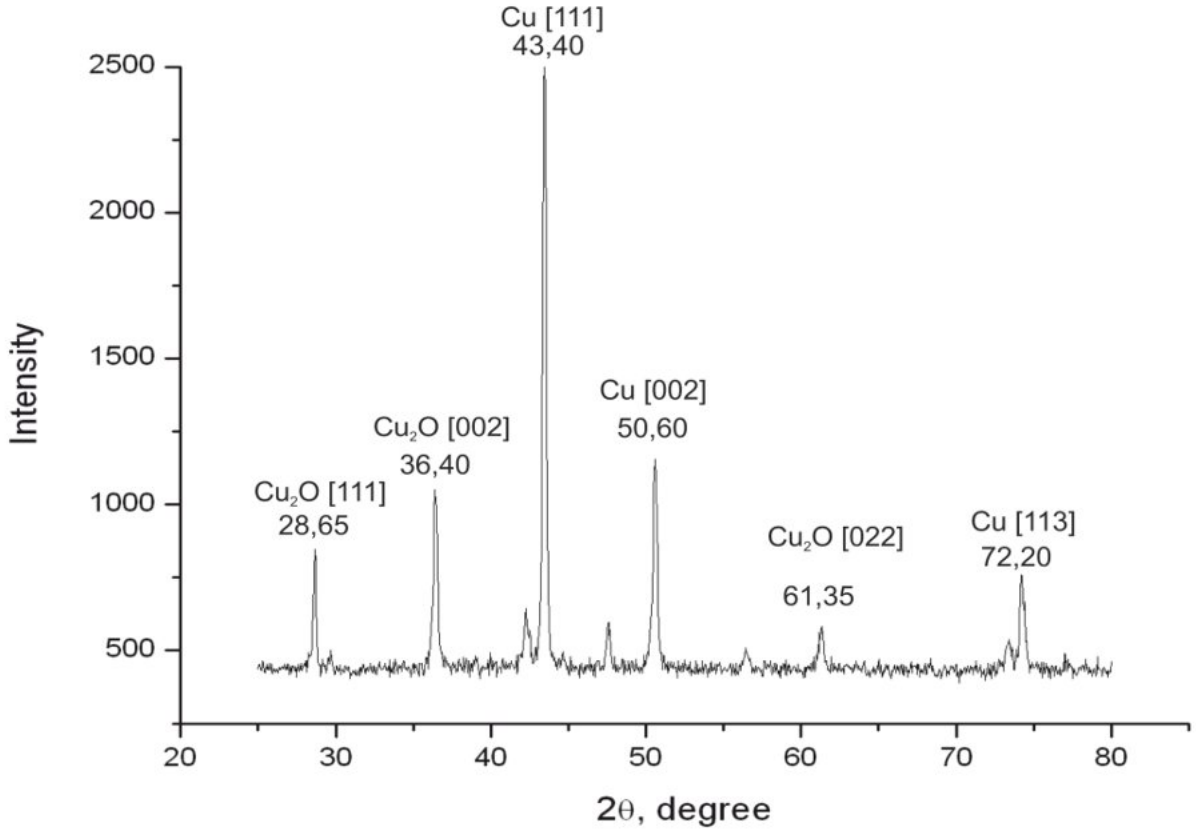


Рис. 2.3. Рентгенівська дифрактограма порошку міді, отриманого фізико-хімічним способом.

З результатів порівняння теоретичних розрахунків із рентгенівською дифрактограмою дрібнозернистих порошків сполук міді (табл. 2.2) слідує, що в отриманих зразках присутні наночастинки Cu та оксиду Cu_2O, причому вміст останнього не перевищує 10 мас. %. Це, найімовірніше, зумовлене окисленням міді у повітрі в процесі проведення рентгеноструктурного аналізу.

Таблиця 2.2.

Результати порівняння теоретичних і експериментальних даних рентгеноструктурного аналізу порошку міді

Складова	2θ, радіани (теоретичний розрахунок)	2θ, радіани (експеримент)
Cu	43,53161	43,45
	50,44375	50,6
	74,30786	74,2
Cu_2O	29,79621	28,65
	36,69935	36,4
	42,66966	42,25
	61,43119	61,35
	73,90239	74,2

2.1.3. Формування нанокомпозитів

Формування зразків проводилося у декілька етапів. Спочатку полімер змішували з порошком металу механічним способом до досягнення однорідності. Концентрація наповнювача визначалася заздалегідь відповідно до заданих параметрів дослідження і контролювалася ваговим методом.

Після цього отриману суміш завантажували у попередньо очищену та змащену (для полегшення виймання готових зразків) прес-форму. Прес-форма із сумішшю нагрівалася до температури 403 К, що визначається термічними властивостями полімеру (температура розм'якшення ПВХ). Далі за допомогою гідравлічного пресу до суміші суміші прикладався тиск 10 Мпа (рівень тиску встановлюється згідно з технологічними вимогами для забезпечення рівномірної структури зразка).

На завершальному етапі зразок під незмінним тиском у прес-формі охолоджувався до кімнатної температури з постійною швидкістю 3 К/хв.

Описанана методика забезпечує рівномірний розподіл наночастинок металів

у полімерній матриці, запобігаючи руйнівним змінам структури матеріалу.

Сформовані зразки у відповідності до конструктивних особливостей пресформи мають циліндричну форму діаметром 30 мм. Їх товщина в залежності від специфіки подальших експериментальних досліджень варіювалася від 0,2 до 5 мм.

Діапазон концентрацій металу в полімерних композитах становив від 0 до 0,5 об.% з кроком 0,1 об.%.

2.2. Експериментальні методи досліджень

Емпіричну базу досліджень становили експериментальні дані, отримані дериватографічним методом. Додаткові дані, необхідні для розрахунків та визначення впливу структурних факторів композитів на їх параметри термодеструкції, були отримані з використанням методів ультразвукового аналізу та об'ємної дилатометрії.

2.2.1. Дериватографія

Під дериватографією розуміють аналітичний метод термічного аналізу, який дозволяє досліджувати зміни маси та енергетичних характеристик речовини під час нагрівання чи охолодження. Метод базується на одночасній реєстрації кількох термічних ефектів, таких як:

- термогравіметрія (ТГ) (вимірювання зміни маси зразка при зміні температури; дозволяє виявляти процеси дегідратації, термодеструкції, випаровування, розкладу або окислення);
- диференціальний термічний аналіз (ДТА) (визначення теплових ефектів (екзо- або ендотермічних) під час нагрівання, що свідчать про фазові переходи, кристалізацію, плавлення або хімічні реакції);
- диференційна скануюча калориметрія (ДСК) (аналіз змін теплового потоку, пов’язаних із фазовими переходами та реакціями).

Для проведення експериментальних вимірювань ми використовували

дериватограф марки «3427-1000 °С» від угорської компанії «Magyar Optikai Művek» Прилад призначений для одночасного проведення диференціально-термічного і термогравіметричного аналізу з можливістю визначення інших фізико-хімічних змін матеріалів у широкому діапазоні температур до 1000 °С [107].

Дериватограф (рис. 2.4) складається з наступних основних блоків: стіл і допоміжний стіл; корпус приладів; піч для прожарювання з основою; терморегулятор; регулятор напруги.

Прилад складається з чотирьох основних частин. Ліва частина корпусу містить аналітичні ваги з повітряним демпфером, а права – три гальванометри. Ці компоненти вимірюють термічні вагові та теплові ефекти, а також фіксують криві, що показують ці зміни, на світлочутливому папері.

До терезів прикріплена фарфорова трубка, яка, виступаючи з основи печі 4, входить в піч для прожарювання. Платиновий тигель з пробою дослідження ставиться на кінець фарфорової трубки 3 (рис. 2.5). Піч для прожарювання спирається на основу, переміщуючись підіймальним механізмом, який знаходиться всередині основи. Основа забезпечує теплоізоляцію між корпусом приладів і піччю.

Основа приладу встановлена на столі 4, а корпус приладів закріплений на окремому допоміжному столі 5. Внутрішня частина столу містить компоненти, такі як відбивачі світла, барабан фотореєстратора і пристрій реєстрації. Цей пристрій фіксує на світлочутливому папері відмітки часу і світлові сигнали датчиків температури. Апарат отримує стабільне живлення через регулятор напруги 6.

Способи реєстрації кривих Т, ДТА, ТГ, ДТГ

На дериватограмі автоматично фіксуються такі криві: Т – крива «температура – час»; ДТА – диференціальна крива зміни температури; ТГ – крива зміни маси; ДТГ – крива швидкості зміни маси зразка. Криві Т і ДТА записуються автоматично за показами термопар.

Принципова схема підключення зображена на рис. 2.6. Термопари 1 і 2 підключені в електричну схему таким чином, що термоелектричні струми, які виникають у гарячих спаях, спрямовані назустріч один одному і взаємно компенсуються.

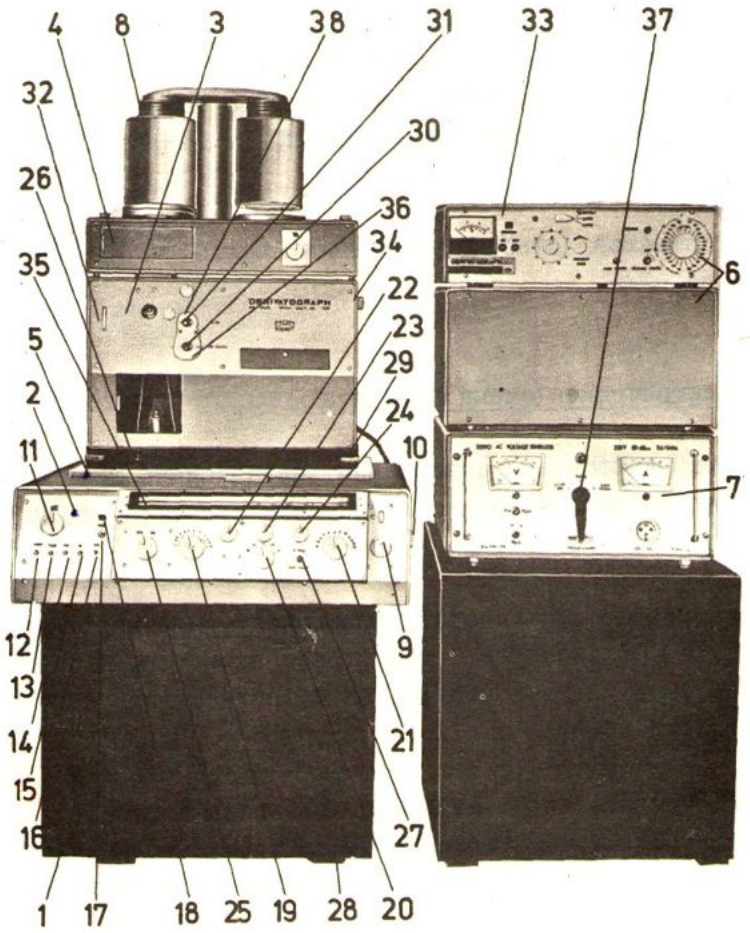


Рис. 2.4. Зовнішній вигляд дериватографа:

1 – станина; 2 – стіл; 3 – корпус; 4 – основа печі; 5 – допоміжний стіл; 6 – регулятор напруги живлення; 7 – амперметр для вимірювання сили струму, що споживається дериватографом; 8 – піч прожарювання; 9 – пристрій перевірки температурного шаблону; 10 – ручка повороту реєструючого барабана в закрите положення; 11 – регулятор швидкості реєструючого барабану; 12 – вимикач нанесення штрихів на фотопапір (розліновка); 13-16 – вимикачі освітлювальних ламп; 17 – вимикач двигуна, що обертає барабан; 18 – сигнальна лампа двигуна протяжки фотопаперу; 19-21 – ступінчаті перемикачі для регулювання гальванометрів; 22-24 – регулятори потенціометрів для встановлення нульового положення гальванометрів; 25 – вимикач приладу; 26 – сигнальна лампочка (показує ввімкнення та вимкнення приладу); 27 – перемикач гальванометра до полюсів термопари, зануреної в пробу (SAMPLE), або термопари, яка входить в інертну речовину; 28 – гвинти регулювання; 29 – гвинти для регулювання висоти допоміжного столу; 30, 31, 38 – ручки для накладання тягарців на коромисло терезів; 32 – термометр для вимірювання температури в просторі терезів; 33 – вимикач двигуна терморегулятора; 34 – права стінка корпусу приладу; 35 – щілина шкали; 36 – пристрій для регулювання чутливості терезів; 37 – ручка ввімкнення живлення дериватографа.

Внаслідок цього, стрілка гальванометра, підключеного до кола диференціальної термопари, залишається на нульовій відмітці:

$$\Delta T = T_p - T_e = 0,$$

де T_p – температура досліджуваної речовини; T_e – температура речовини-еталону (інертна речовина), температура еталонної речовини (інертної речовини), яка не зазнає змін при нагріванні.

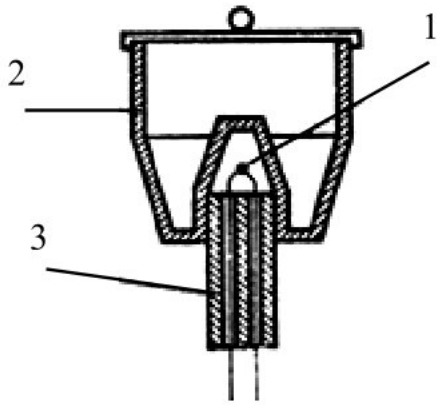


Рис. 2.5. Схема кріплення тигля: 1 – спай термопари; 2 – тигель; 3 – керамічна трубка.

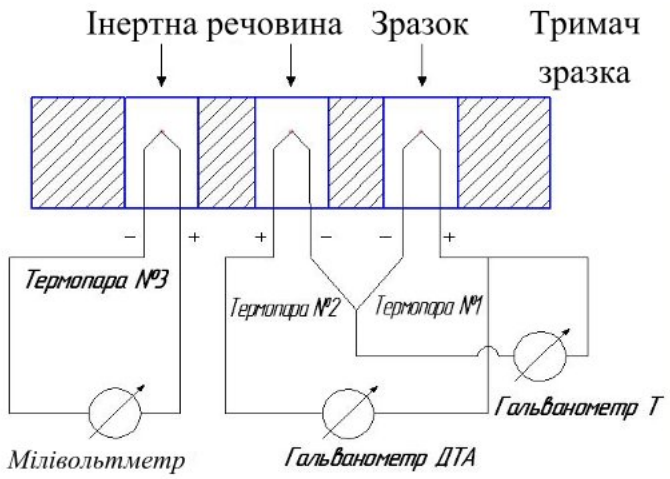


Рис. 2.6. Схема під'єднання термопар.

Якщо при перетворенні досліджуваної речовини відбувається поглинання тепла (ендоефект), тоді T_p буде меншим за T_e і ΔT буде від'ємним. Це спричиняє відхилення на кривій ДТА вниз від базової лінії. У випадку, коли речовина виділяє тепло під час перетворення (екзоефект), T_p перевищує T_e і ΔT стає додатнім, що відображається на кривій ДТА піком, спрямованим вгору. Отже, диференціальна термопара фіксує різницю температур між досліджуваною речовиною і еталоном.

Термоелектрорушійна сила (ТЕРС) від простої термопари (рис. 2.6, термопара № 1), спай якої знаходиться в тиглі з досліджуваним зразком, подається на гальванометр *Т*. Світловий промінь цього гальванометра фіксує на фотопапері криву зміни температури досліджуваної речовини в часі. ТЕРС від диференціальної термопари подається на гальванометр ДТА, світловий промінь якого реєструє криву різниці температур між температурою досліджуваної

речовини та інертного еталонного зразка, тобто диференціальну криву (ДТА).

Проста термопара № 3 показує температуру в печі (рис. 2.6). На гарячі спаї термопар 2 та 3 надягається тигель з еталоном, а на спай термопари 1 – тигель з досліджуваною речовиною. Схема кріплення тиглів показана на рис. 2.5.

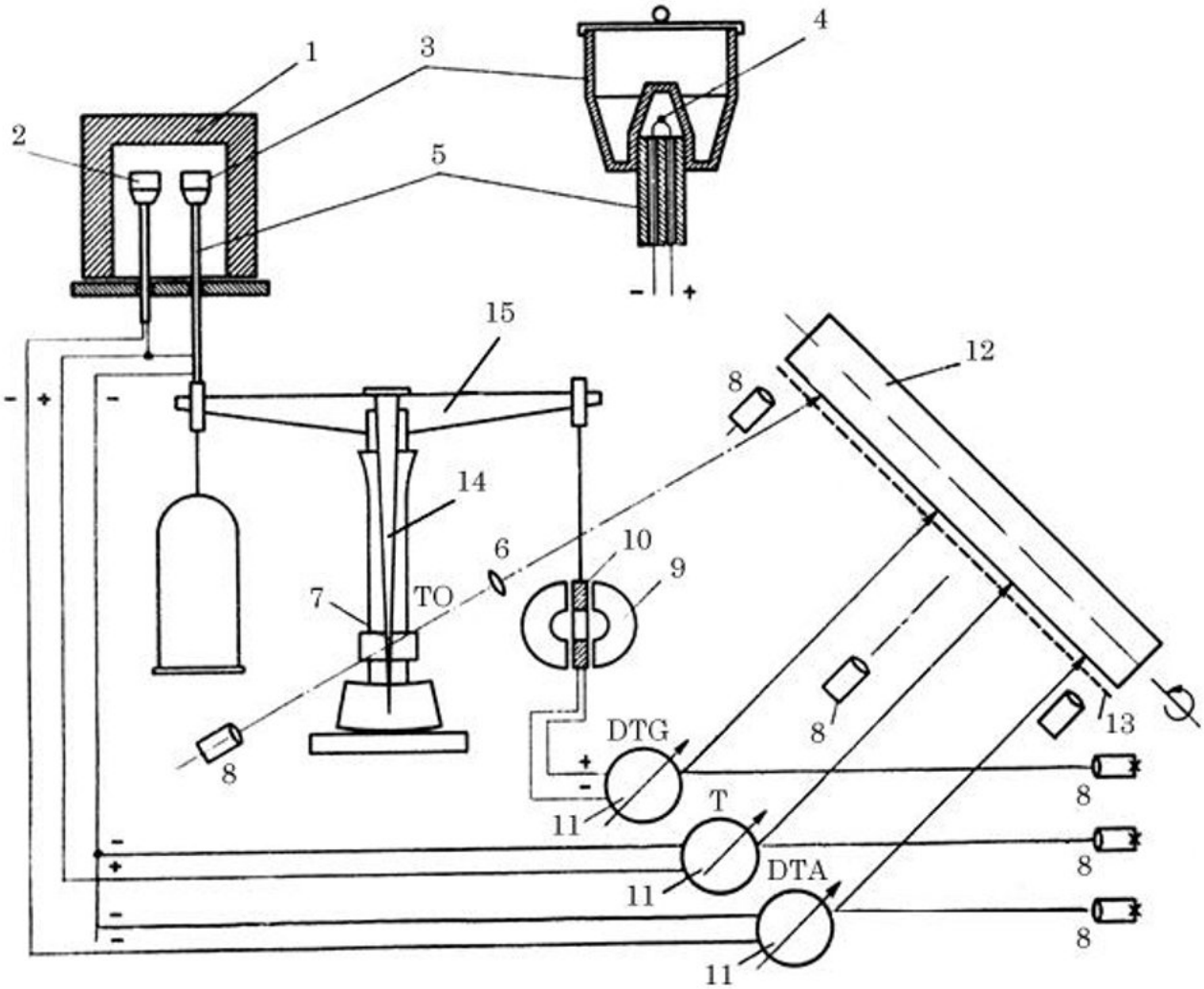


Рис. 2.7. Принципова схема реєстрації кривих ТГ і ДТГ:

1 – піч; 2 – тигель з інертним матеріалом; 3 – тигель з досліджуваною речовиною; 4 – спай термопари; 5 – керамічний тримач термопари; 6 – лінза; 7 – оптична щілина; 8 – освітлювальні лампи; 9 – постійний магніт; 10 – індукційна котушка; 11 – гальванометри; 12 – фотобарабан; 13 – фотопапір; 14 – стрілка аналітичних терезів; 15 – коромисло терезів.

Реєстрація кривих ТГ і ДТГ

Тигель з досліджуваною речовиною встановлюється всередині печі 1 (рис.

2.7) на керамічному тримачі, який закріплюється на лівому плечі коромисла терезів. На стрілці терезів кріпиться оптична щілина. При нагріванні речовини її маса змінюється, викликаючи розбалансування терезів і відхилення стрілки, що змінює положення оптичної щілини. Світловий промінь від джерела світла проходить через цю оптичну щілину та потрапляє на світлочутливий папір, закріплений на барабані, де реєструється крива зміни маси в часі.

Індукційна котушка 10 підвішена на правому плечі коромисла терезів і розташована в полі постійного магніту 9. Коли маса зразка змінюється, терези виходять з рівноваги, і котушка рухається в магнітному полі, індукуючи струм. Напруга індукційного струму пропорційна швидкості зміни маси зразка. Цей струм подається на гальванометр 11 ДТГ, який фіксує на фотопапері криву швидкості зміни маси зразка. З математичної точки зору, крива ДТГ є похідною від кривої ТГ, яку можна отримати шляхом диференціювання. Таким чином, крива ДТГ представляє собою похідну від кривої зміни маси зразка.

Характеристика кривих Т, ДТА, ТГ, ДТГ

1. Крива Т. Ціна поділки температурної шкали визначається температурним інтервалом дослідження. Так, при ΔT = 0…500 °С ціна поділки рівна 10 °С, при ΔT = 0…1000 °С ціна поділки становить 20 °С. Точність відліку 0,2 % (при шкалі 0–500 °С), відповідає 1 °С. Крива Т, що знімається з термограми t–τ відрізняється від істинної температури, тому для визначення істинної температури користуються калібрувальним графіком «t істинна» – «t термогравіметрична», попередньо знятим для даного приладу і даних умов.

При наявності теплових ефектів на кривій Т спостерігаються «полички» чи «пагорби».

2. ДТА. Визначення температури ефектів: на криву Т проектуються точки початку відхилення ДТА від нульового значення t_0 і максимального її відхилення $t_к$. Проекція t_0 – температура початку перетворення, а проекція другої точки – температура завершення ефекту $t_к$. Істинна температура переходу $t = (t_0 + t_k)/2$.

3. ТГ. Ціна поділки шкали вимірювання маси визначається вибраною при зйомці чутливістю приладу по масі. Якщо наважка зразка менша 20 мг, то

встановлюють чутливість 20 мг. При цьому ціна однієї поділки шкали рівна 0,2 мг. При наважках менше 50 мг встановлюють чутливість 50 мг, ціна поділки при цьому – 0,5 мг і так далі. Отже, мінімальна зміна маси, яку можна відмічати по шкалі, 0,1 мг (чутливість 20 мг); 0,25 мг (чутливість 50 мг) і т.д. Виходячи з цього можна розрахувати відносну похибку вимірювання зменшення маси (ε), %:

$$\varepsilon = \frac{\Delta m}{m_{TГ}} \cdot 100\%,$$

де Δm – абсолютна похибка вимірювань, мг; $m_{TГ}$ – чутливість шкали вимірювання маси, мг.

4. Крива ДТГ – похідна від кривої ТГ, що автоматично виробляється та реєструється – характеризує швидкість перетворення зразка $d\alpha/d\tau$. Її наявність суттєво полегшує виділення окремих стадій перетворення при первинній обробці дериватограм і дає фактичний матеріал для розрахунку кінетичних параметрів певної стадії. При цьому стає можливим застосування диференціальної форми запису кінетичного рівняння. Для вироблення кривої ДТГ застосовується електромагнітний метод (рухома котушка в магнітному полі). В силу цього він дає миттєву величину $d\alpha/d\tau$, на відміну від інших приладів, які дають $d\alpha/dT$. Для визначення $d\alpha/d\tau$ калібрується крива ДТГ.

Це здійснюють, як правило, по запису швидкості випаровування летких рідин при t = const і фізичному диференціюванню кривої ТГ та співставленню з сигналом ДТГ.

В результаті калібровки встановлюють ціну 1 мм відхилення кривої ДТГ від нульової лінії в одиницях швидкості (A_0). Це дозволяє визначити швидкість перетворення при конкретній температурі прямо по кривій ДТГ. Незалежність A_0 від границі зміни маси пов'язана з тим, що сигнал ДТГ виробляє котушка, ЕРС якої пропорційна миттєвій швидкості переміщення коромисла терезів, тобто частці шкали маси Δl, пройденій за час $\Delta\tau \to 0$.

Інертною речовиною використовували порошок Al_2O_3, а еталоном – фенол C_6H_5OH марки "хч" ($T_{пл.}$ = 313,4 К, ΔH = 123,4 кДж/кг). Калібровочний коефіцієнт обраховували за формулою Коллінза [141].

Швидкість нагрівання зразків складала 2,5 К/хв.

Обмеження площин піків на кривій ДТА проводили за Бергом [142]. Обчислення зміни ентальпії (ΔH) компонентів і системи виконували згідно співвідношення:

$$\Delta H_i = \Delta H_{em} \cdot \frac{S_i}{S_{em}}, \tag{2.4}$$

де S_i і S_{em} – площі піків зразка і еталона відповідно; ΔH_i і ΔH_{em} – ентальпія зразка та еталона.

Площі піків під кривими ДТА знаходили чисельним інтегруванням за методом Сімпсона [141].

З урахуванням того, що вимірювання ДТА проводиться в режимі квазістаціонарного нагріву, величину теплоємності C_p визначали як:

$$C_p = \frac{k\Delta T}{m\upsilon} - \frac{b}{m}, \tag{2.5}$$

де k, b – сталі, величину яких знаходять при калібровці на базі кривих нагрівання речовини з відомими тепловими ефектами і теплоємностями, (кварц), m – маса зразку, ΔT – перепад температур, υ – швидкість нагріву.

Градуювання за кривими ДТА для повітря і кварцу дає можливість безпосередньо оцінити k і b і виразити їх через перепад температур для повітря ΔT_n і кварцу ($\Delta T_{кв}$). З урахуванням цього, теплоємність досліджуваних зразків визначається:

$$C_p = \frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_n - \Delta T_{кв}} \cdot \frac{C_{p_{кв}}}{m} m_{кв}, \tag{2.6}$$

де $C_{p_{кв}}$, $m_{кв}$ – відповідно теплоємність і маса кварцу.

Відносна похибка визначення питомої теплоємності за вказаною методикою складає ≈ 1%.

Величину зміни ентропії знаходили чисельним інтегруванням залежності $C_p = f(\ln T)$ за співвідношенням:

$$\Delta S_i = \int_{T_1}^{T_2} C_p d\left(\ln T\right). \tag{2.7}$$

Інтерполяцію функціональної залежності $C_p = f(\ln T)$ проводили за допомогою сплайнів, які забезпечують не лише рівність в екпериментальних точках, але й неперервність заданого числа перших похідних на границі часткових інтервалів.

Величину зміни вільної енергії знаходили за формулою [143]:

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i . \qquad (2.8)$$

Відносна похибка визначення величини зміни ентальпії не перевищувала 5%.

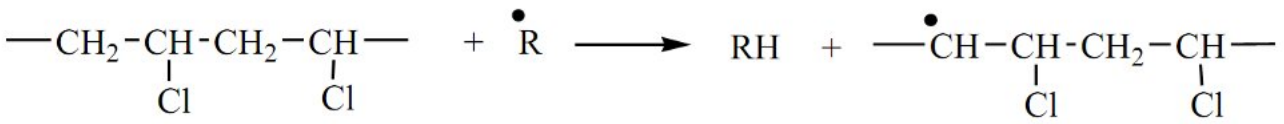
РОЗДІЛ III
ВПЛИВ НАНОДИСПЕРСНИХ МЕТАЛІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ПАРАМЕТРИ ТЕРМОСТІЙКОСТІ КОМПОЗИТІВ ПВХ

3.1. Визначення температури термодеструкції композитів ПВХ – нанодисперсний метал

Проведемо аналіз змін термічної стійкості ПВХ-систем, зумовлених дією нанодисперсних частинок металів. З цією метою розглянемо дериватограми зразків, зняті при стандартній швидкості нагріву $q = 2{,}5$ К/хв. Приклад такої дериватограми для вихідного (немодифікованого) полівінілхлориду в інтервалі температур 298–523 К показано на рис. 3.1.

Аналізуючи ці дані, бачимо, що на кривій ДТА вихідного полімеру при температурі 311 К фіксується ендотермічний пік, який свідчить про реалізацію в ПВХ релаксаційного β-переходу. Ще один ендотермічний пік у діапазоні температур 353–367 К відповідає «розморожуванню» процесу кооперативної сегментальної рухливості. Він пов'язаний із зафіксованим у роботі [144] розщепленням релаксаційного α-переходу.

Далі, приблизно при температурі 410 К, розпочинається процес термодеструкції ПВХ, який є досить складним і багатостадійним. Основну роль у ньому відіграють вільні радикали, які утворюються в полімері під дією температур чи наявних домішок. На першій стадії деструкції (їй відповідає ендотермічний пік при 410 К) радикал, атакуючи метиленову групу ланцюга, відриває від неї [H]. При цьому відбувається передача неспареного електрона на полімерний ланцюг:



Рухливий атом [Cl], що знаходиться в β-положенні по відношенню до атома вуглецю, який несе неспарений електрон, відщеплюється, стабілізуючи структуру:

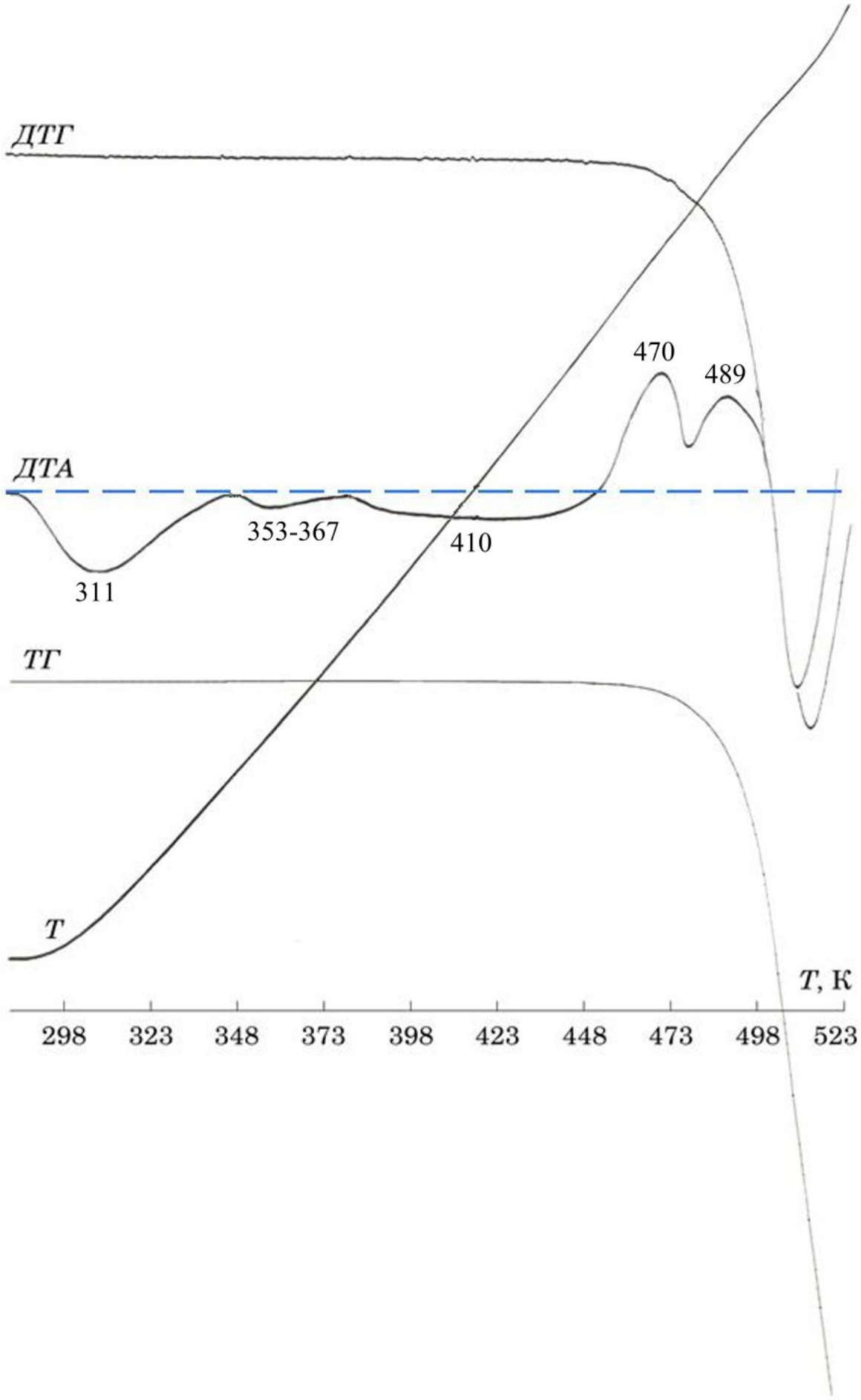
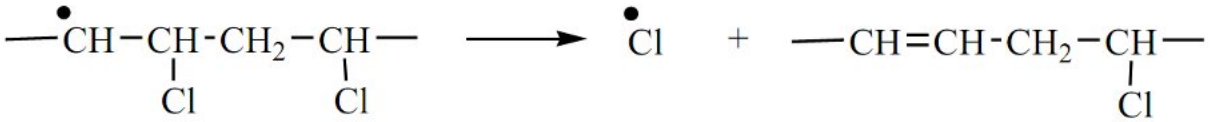
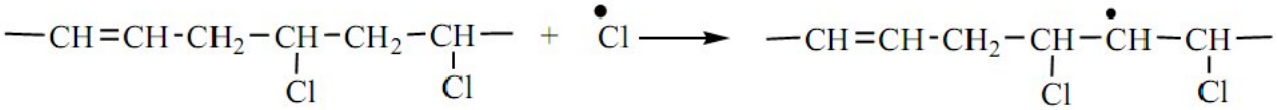


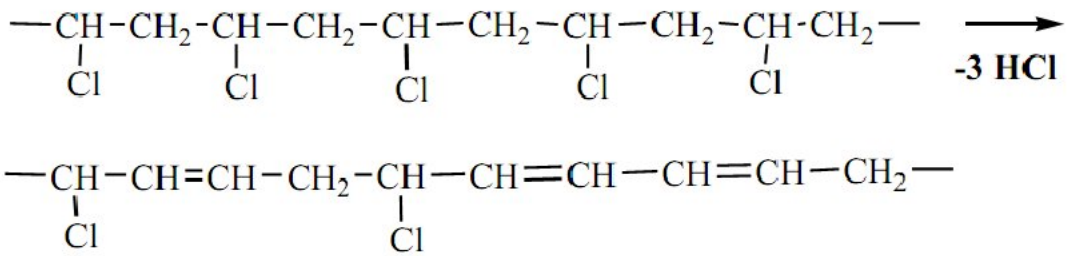
Рис. 3.1. Дериватограма чистого ПВХ (маса зразка 299 мг).



Cl-радикал, атакуючи метиленову групу, відриває [H] із утворенням рухливого атома хлору:



Далі ланцюгова реакція йде за приведеною раніше схемою і призводить до утворення полімерного макромолекулярного ланцюга, який містить спряжені подвійні зв'язки:



Очевидно, що ця стадія інтенсивного дегідрохлорування ПВХ фіксується на кривій ДТА екзотермічним піком при температурі 470 К і супроводжується початком інтенсивного зменшення маси зразка.

Появу на кривій ДТА другого екзотермічного піку при 489 К ми пов'язуємо з деградацією дефектних структур у полівінілхлориді, однак це питання потребує подальшого дослідження.

Аналогічні криві отримані для всіх трьох типів композитів ПВХ+Cu-1, ПВХ+Cu-2 та ПВХ+NiCr при зміні об'ємних вмістів наповнювачів до 0,5 об.%. Їх аналіз показав, що введення металічних нанонаповнювачів практично не позначається на характері зміни кривих диференціально-термічного аналізу. Відбувається лише зміщення екзотермічних піків у бік вищих температур і дещо змінюється їх інтенсивність.

За термогравіметричними кривими були визначені температури початку термодеструкції зразків (T_0), а також 5%, 10% і 20% втрати маси (відповідно T_5, T_{10}, T_{20}). Їх значення для усіх типів нанокомпозитів ПВХ приведені в таблиці 3.1, а відповідні концентраційні залежності – на рис. 3.2–3.4.

Як видно з наведених даних, введення металічних наповнювачів зміщує відповідні термічні показники композитів у бік вищих температур.

Концентраційні залежності $T_i(\varphi)$ усіх досліджуваних систем проявляють зростаючий нелінійний характер, який визначається типом нанодисперсного наповнювача і способом його введення у полімерну матрицю. Це, в свою чергу, вказує на прояви складних механізмів взаємодій між частинками металів і макромолекулами ПВХ, які позначаються на різних морфологічних рівнях структурної організації полімерних нанокомпозитів.

Таблиця 3.1.

Термостійкість нанокомпозитів ПВХ

Матеріал	φ, об.%	T_0	T_5	T_{10}	T_{20}
		К			
ПВХ	0	410	500	511	521
ПВХ+Cu-1	0,1	411	504	511	521
	0,2	412	506	513	523
	0,3	414	509	516	524
	0,4	417	513	518	526
	0,5	418	515	521	530
ПВХ+Cu-2	0,1	412	506	513	523
	0,2	414	509	516	525
	0,3	420	516	520	528
	0,4	417	515	520	528
	0,5	418	518	524	534
ПВХ+NiCr	0,1	411	505	513	521
	0,2	415	509	513	524
	0,3	418	511	517	526
	0,4	420	514	518	527
	0,5	421	516	522	533

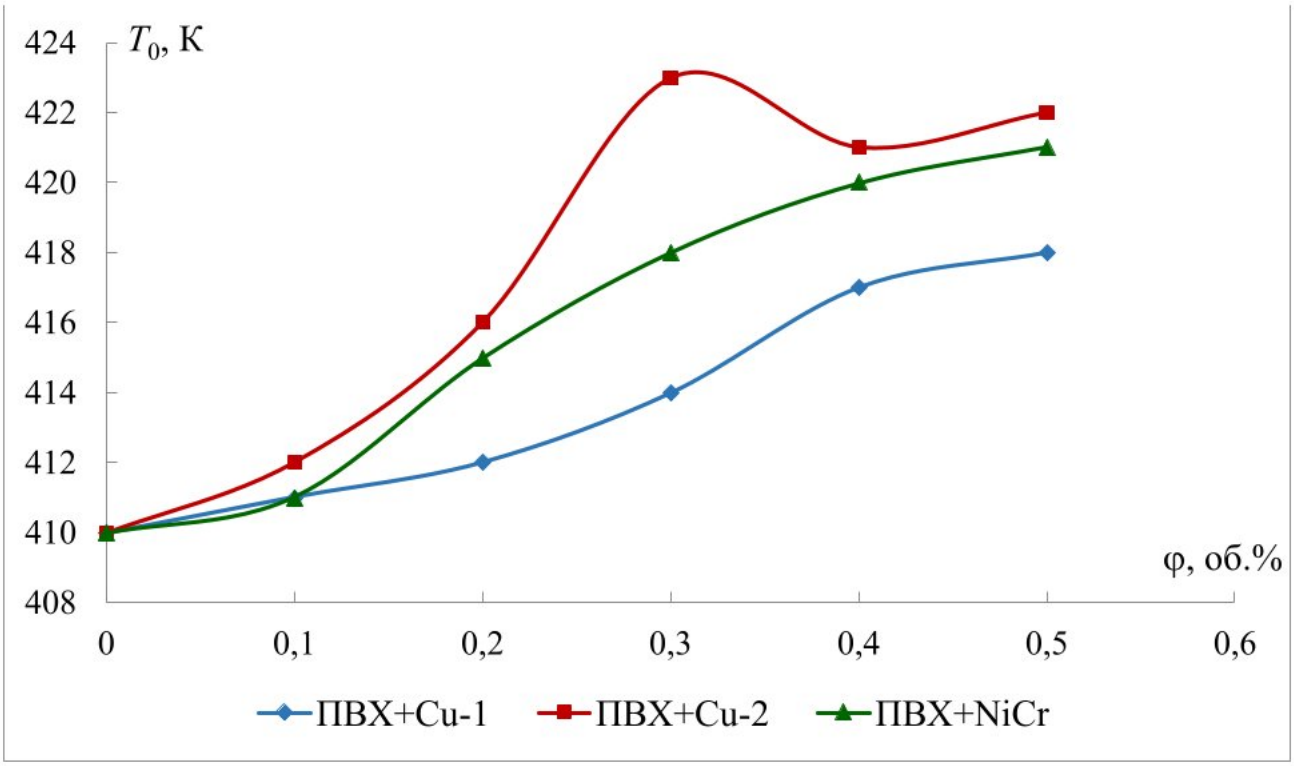


Рис. 3.2. Концентраційні залежності температури початку термодеструкції нанокомпозитів ПВХ.

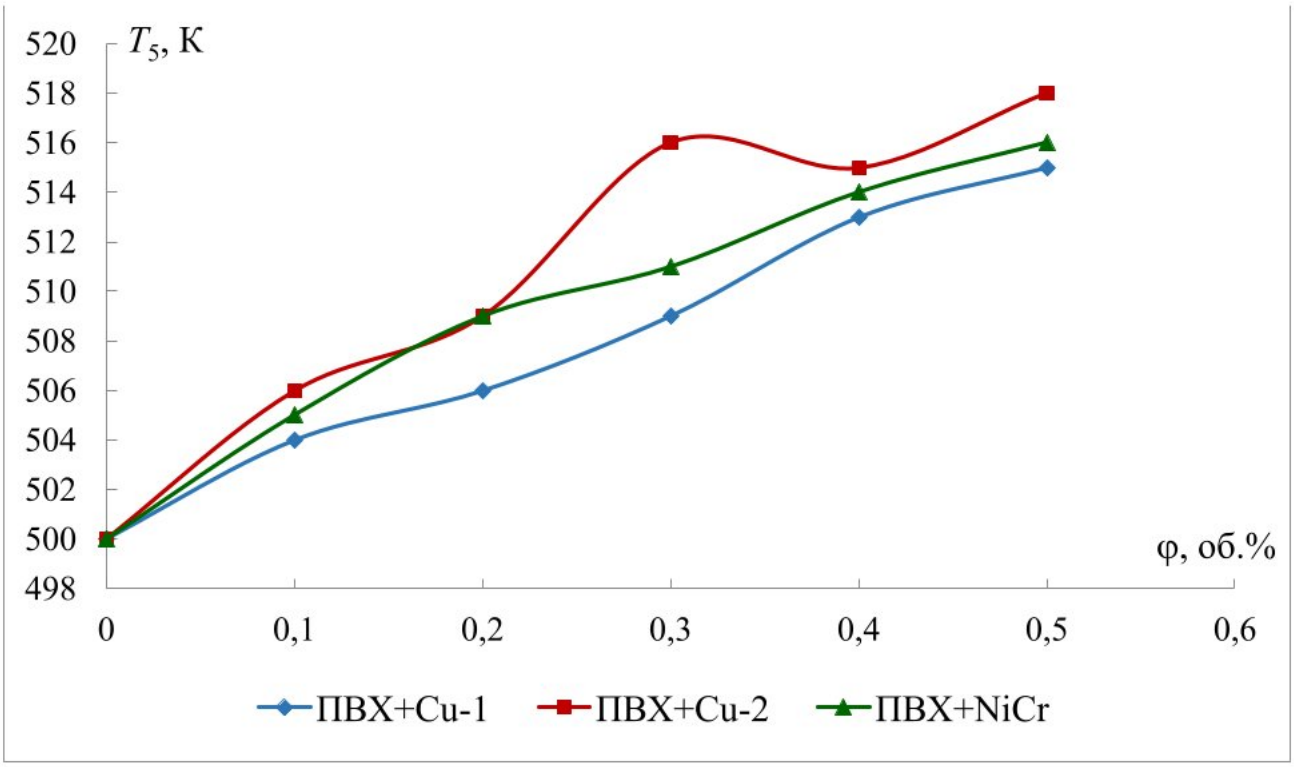


Рис. 3.3. Концентраційні залежності температури 5% втрати маси нанокомпозитів ПВХ.

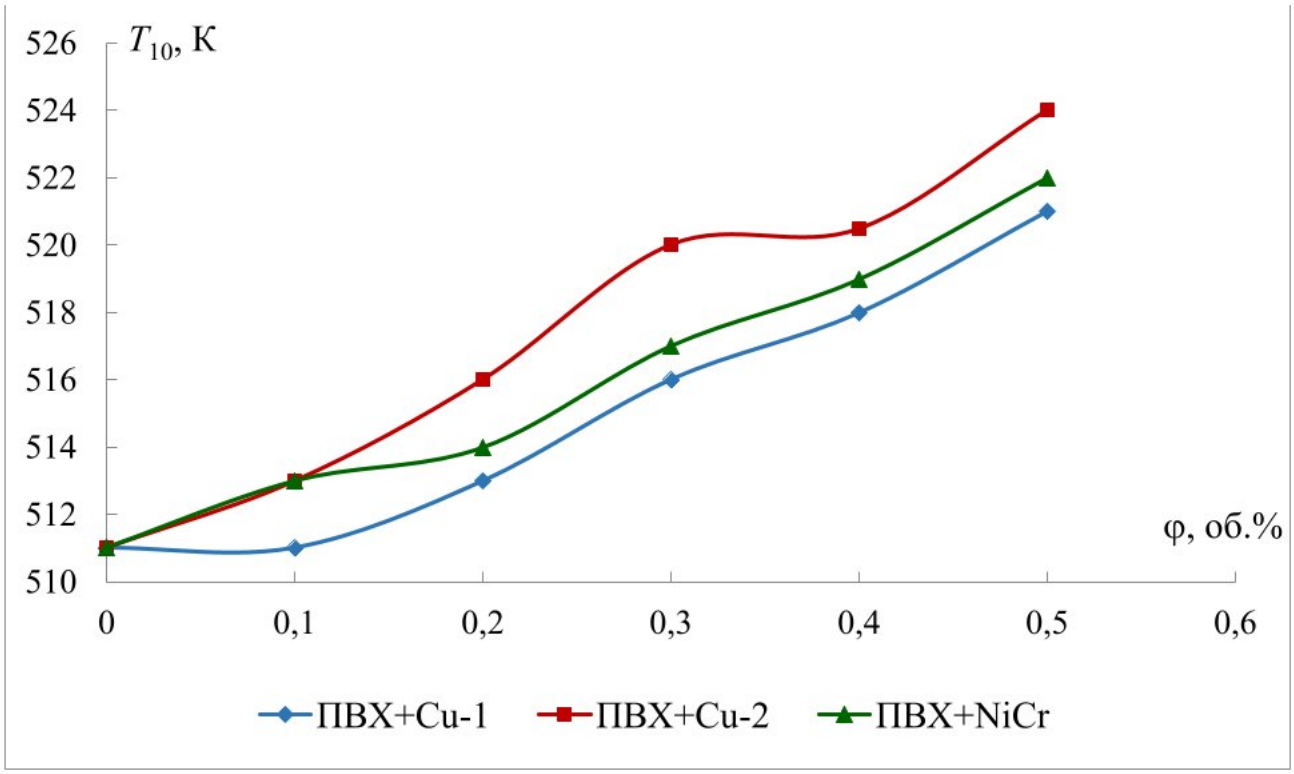


Рис. 3.4. Концентраційні залежності температури 10% втрати маси нанокомпозитів ПВХ.

Для систем, у яких наночастинки формувалися методом електричного вибуху провідника, концентраційні залежності температур термодеструкції проявляють більш монотонний характер. При цьому в усій області об'ємного вмісту наповнювачів значення T_i композитів ПВХ+NiCr переважають відповідні значення композитів ПВХ+Cu-1. Це свідчить про те, що наночастики ніхрому при даному способі формування нанодисперсної фази проявляють більш термостабілізуючу дію на полімер за рахунок інтенсивнішої взаємодії з активними центрами макромолекул в адсорбційних шарах.

У композитах ПВХ+Cu-2, де наночастинки міді отримували хімічним способом, залежності $T_i(\varphi)$ мають складніший характер як за абсолютними значеннями температур деструкції, так і за швидкістю їх зміни в залежності від об'ємного вмісту металу. Тут у першу чергу слід виділити область концентрацій 0,3 об.%, де найбільш помітна проявляється локальна нелінійність поведінки температури початку термодеструкції T_0. Ця ж тенденція, хоча й менш виражена, зберігається і в залежностей $T_5(\varphi)$ та $T_{10}(\varphi)$. Крім того, концентраційні залежності

$T_i(\varphi)$ нанокомпозитів ПВХ+Cu-2 практично при всіх ідентичних ступенях наповнення лежать вище аналогічних залежностей нанокомпозитів інших двох типів.

Таким чином, слід констатувати, що нанодисперсні частинки металів при невеликих концентраціях здійснюють термостабілізацію структури ПВХ, пригнічуючи її дефектність. Найбільш ефективно цей процес реалізується у нанокомпозитах ПВХ+Cu-2, особливо при вмісті наповнювача 0,3 об.%. Пов'язуючи зміщення екзотермічних піків з процесом дегідрохлорування ПВХ, можна зробити висновок, що введення наповнювачів подавляє цей процес на ранніх стадіях розкладу і підвищує термічну стабільність композитів в області помірних (з точки зору формування виробів) температур.

3.2. Вплив нанодисперсних металів на енергію активації процесу термодеструкції композитів ПВХ

Як уже зазначалося, в основі розрахунку кінетичних параметрів процесу термодеструкції полімерів лежить рівняння Арреніуса (1.6) і відповідна методика його лінеаризації. Вибір конкретної методики є предметом окремого аналізу, який повинен враховувати не лише специфіку внутрішньої структури матеріалу, але й умови проведення експерименту та ряд інших факторів. У більшості випадків адекватно сумістити всі ці чинники дуже складно, а іноді й неможливо без проведення додаткових досліджень.

Розрахунки кінетичних параметрів термодеструкції нанокомпозитів ПВХ проводили на основі ТГ-кривих із використанням методів Фрімена-Керола та Коутса-Редферна (див. п. 1.5).

Лінеаризація даних за допомогою методу Фрімена-Керола здійснюється на основі рівняння (1.10), або

$$\Delta \ln\left(\frac{dw}{dt}\right) = -\frac{E}{2{,}3R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + n\Delta \ln w_r . \qquad (3.1)$$

Враховуючи, що зняття кривих ДТА і ТГ здійснювалося при сталій

швидкості нагрівання $q = dT / dt = 2{,}5$ К$^{-1}$, то у співвідношенні (3.1) загальну втрату маси зразка в часі dw / dt можна замінити на величину $q(dw / dt)$. В результаті отримуємо співвідношення

$$\Delta \ln\left(q \frac{dw}{dT} \right) = -\frac{E}{2{,}3R} \Delta\left(\frac{1}{T} \right) + n \Delta \ln w_r, \tag{3.2}$$

тобто рівняння прямої $y = ax + b$ у координатах

$$x = \Delta\left(\frac{1}{T} \right), \; y = \Delta \ln\left(q \frac{dw}{dT} \right). \tag{3.3}$$

На рис. 3.5. представлені розрахункові точки для всіх досліджуваних зразків. Як бачимо, вони лягають на прямі лінії, кути нахилу яких близькі між собою. Там же приведені рівняння регресії, побудовані за допомогою методу найменших квадратів, для яких тангенс кута нахилу відповідає величині $(-E / 2R)$, а відрізок, що відтинається на осі ординат – ефективному порядку реакції (процесу) *n*.

Розраховані значення енергії активації процесу термодеструкції *E* та *n* цим методом приведені в таблиці 3.2.

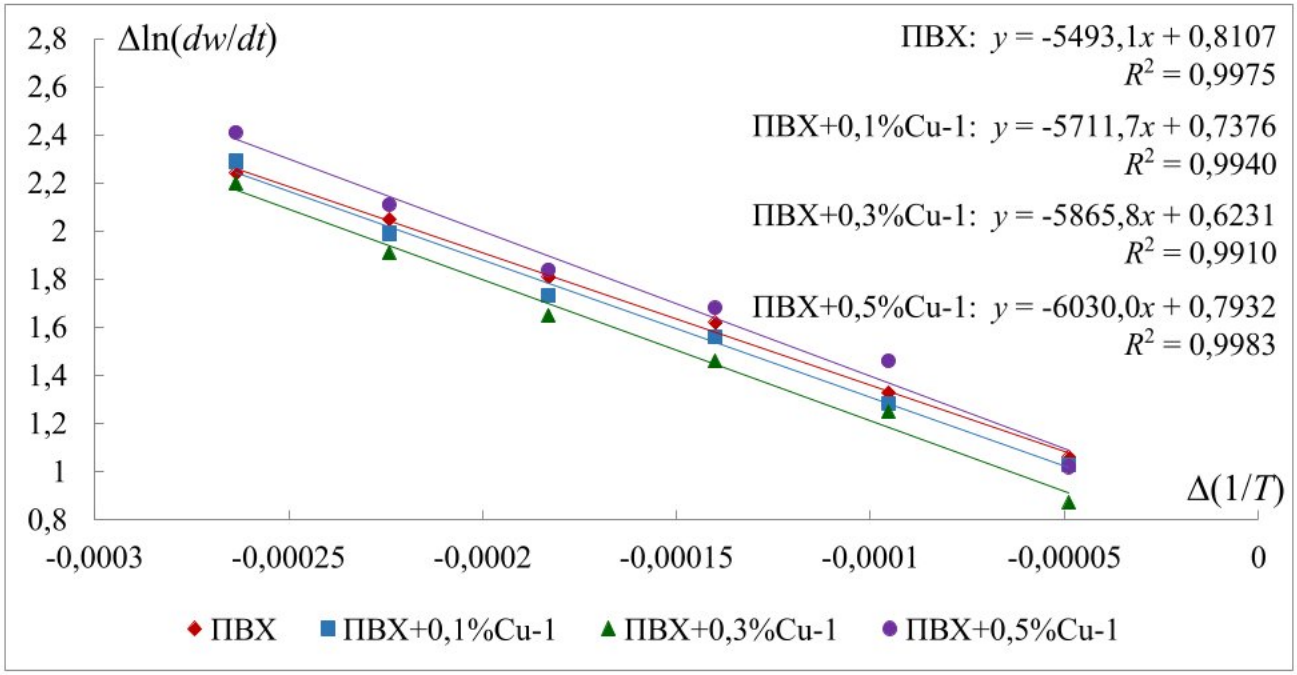


Рис. 3.5. Лінеаризація даних динамічної термогравіметрії нанокомпозитів ПВХ+Cu-1 методом Фрімена-Керолла.

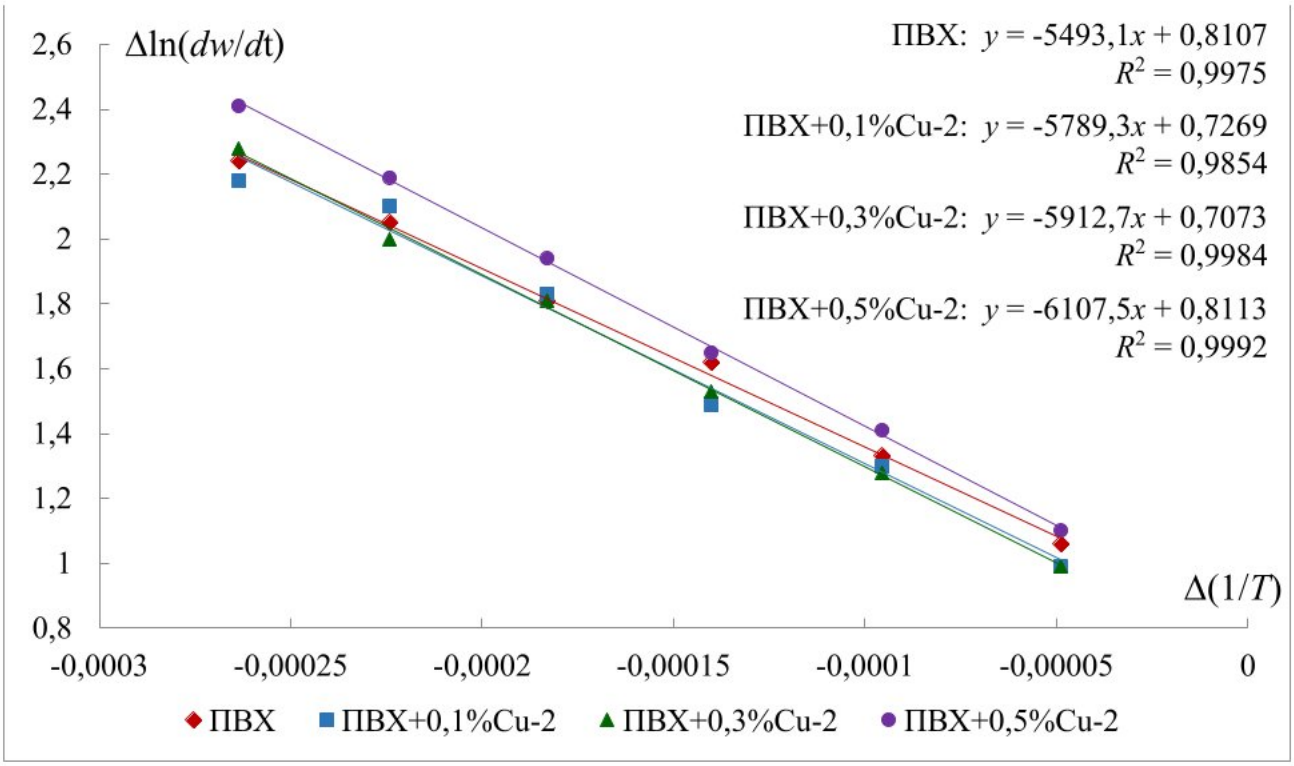


Рис. 3.6. Лінеаризація даних динамічної термогравіметрії нанокомпозитів ПВХ+Cu-2 методом Фрімена-Керолла.

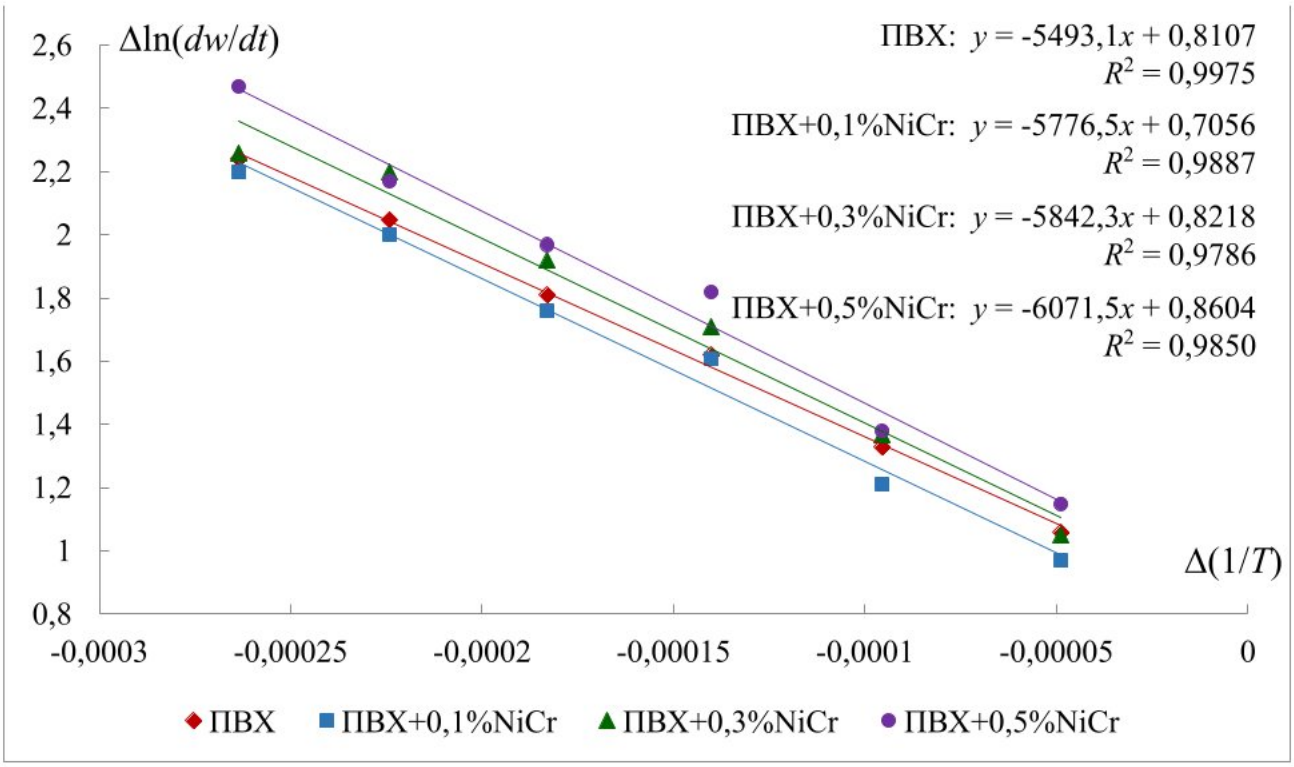


Рис. 3.7. Лінеаризація даних динамічної термогравіметрії нанокомпозитів ПВХ+NiCr методом Фрімена-Керолла.

Як свідчать результати розрахунків, величина енергії активації процесу термодеструкції ПВХ-систем залежить від кількості нанодисперсного металу в композитах. Характер концентраційних залежностей $E(\varphi)$ для трьох типів матеріалів подібний (рис. 3.8). В усіх випадках спостерігається зростання енергії активації по мірі збільшення об'ємного вмісту наповнювачів, причому швидкості зміни величини E максимальні при внесенні вже початкових часток нанодисперсних металів. В області концентрацій від 0,1 до 0,5 об.% металів відносна зміна енергії активації для систем ПВХ+Cu-1, ПВХ+Cu-2 та ПВХ+NiCr становить близько 5%.

В усьому діапазоні концентрацій більшими значеннями енергії активації процесу термодеструкції нанокомпозитів ПВХ володіють матеріали, наповнені «хімічною» міддю. Це корелює із поведінкою температур різних стадій термостійкості досліджуваних систем і свідчить про те, що характер взаємодії між частинками Cu-2 та макромолекулами ПВХ сприяє формуванню більш термічно стабільної структури.

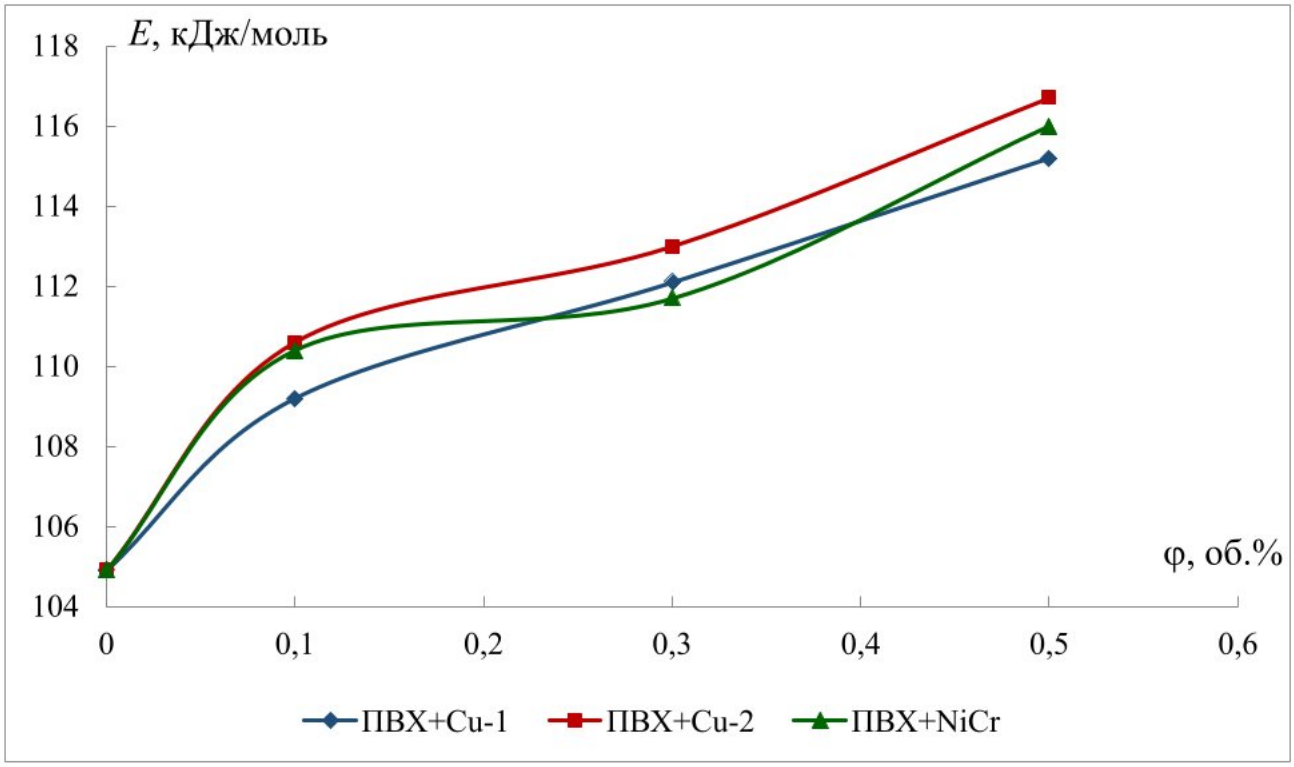


Рис. 3.8. Концентраційні залежності енергії активації термодеструкції нанокомпозитів ПВХ (метод Фрімена-Керолла).

Нелінійний характер концентраційних залежностей ефективного порядку *n* реакції термодеструкції (рис. 3.9) вказує на складні конкуруючі процеси енергообміну в нанокомпозитах ПВХ, стимульовані, з одного боку, інтенсивними структуроутвореннями в системах (з відповідною дисипацією енергії), а з іншого – реакцією структури на дію підвищених температур.

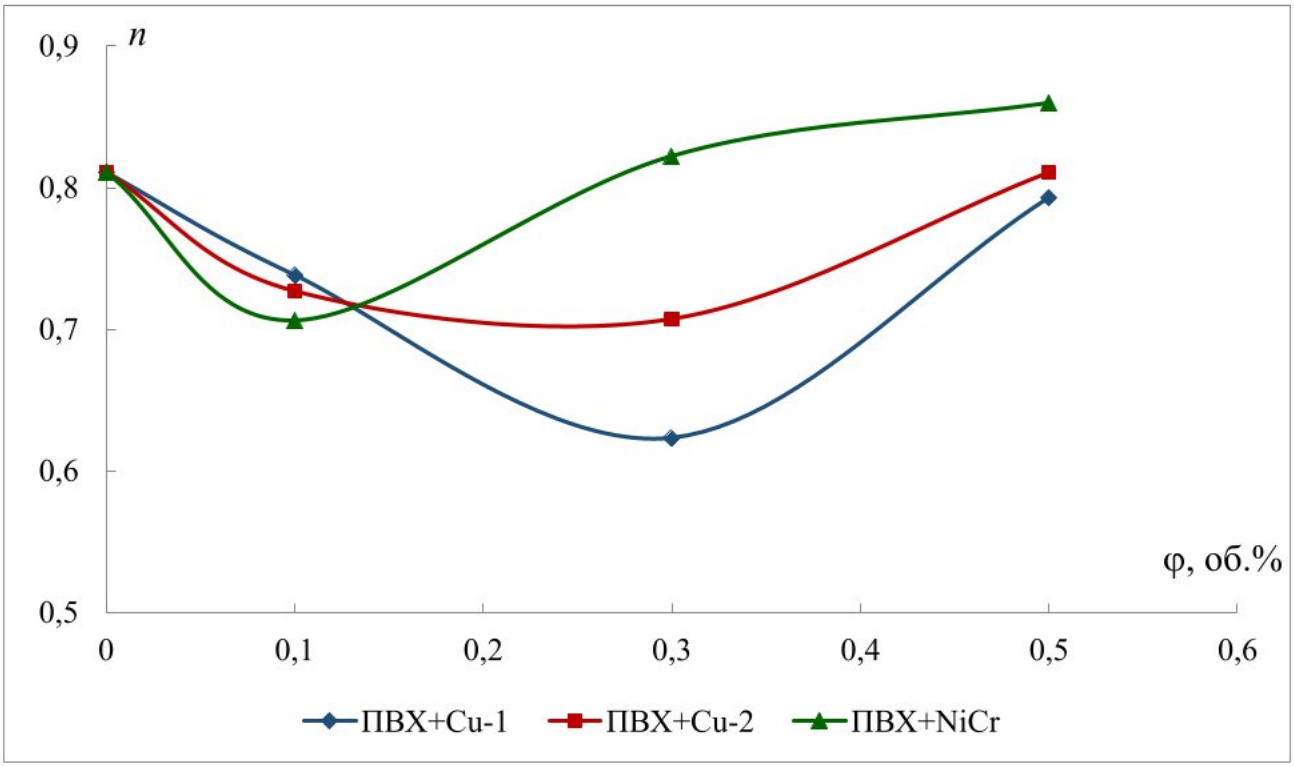


Рис. 3.9. Концентраційні залежності ефективного порядку реакції термодеструкції нанокомпозитів ПВХ (метод Фрімена-Керолла).

Аналогічні розрахунки проводили і за методом Коутса-Редферна, який ґрунтується на співвідношенні (1.14). Специфікою використання даного методу є невизначеність порядку реакції *n*. Тому для лінеаризації даних у цьому випадку необхідний підбір значень *n* таким чином, щоб розрахункові точки вкладалися на лінію, близьку до прямолінійної залежності.

У таблиці 3.2 наведі результати розрахунку значень енергії активації процесу термодеструкції досліджуваних обєктів при відповідних значеннях порядку реакції. Відповідні графічні представлення концентраційних залежностей $E(\varphi)$ проілюстровані на рис. 3.10.

Таблиця 3.2.

Кінетичні параметри термодеструкції нанокомпозитів ПВХ

Матеріал		Метод розрахунку			
		Фрімена-Керола		Куотса-Редферна	
		E, кДж/моль	*n*	*E*, кДж/моль	*n*
ПВХ		104,9	0,811	108,7	0,835
ПВХ+Cu-1	0,1	109,2	0,738	115,2	0,876
	0,3	112,1	0,623	118,4	0,884
	0,5	115,2	0,793	122,1	0,911
ПВХ+Cu-2	0,1	110,6	0,727	117,3	0,856
	0,3	113,0	0,707	120,6	0,923
	0,5	116,7	0,811	125,5	0,941
ПВХ+NiCr	0,1	110,4	0,706	116,9	0,844
	0,3	111,7	0,822	119,6	0,832
	0,5	116,0	0,860	124,3	0,789

Як бачимо, при використанні методу Коутса-Редферна значення енергії активації виявилися дещо вищими (в межах 8%) від аналогічних значень, отриманих методом Фрімена-Керола. Ця обставина може бути пояснена наступними чинниками:

Метод Коутса-Редферна базується на інтегральному підході до аналізу кінетики процесу термодеструкції, що передбачає усереднення кінетичних параметрів у певному температурному діапазоні. Це може спричиняти трохи вищі значення енергії активації, оскільки метод інтегрує вплив температурних ефектів на процес.

У той же час метод Фрімена-Керола є диференціальним, і його результати можуть бути більш чутливими до шуму в експериментальних даних, що може спричиняти дещо нижчі значення енергії активації.

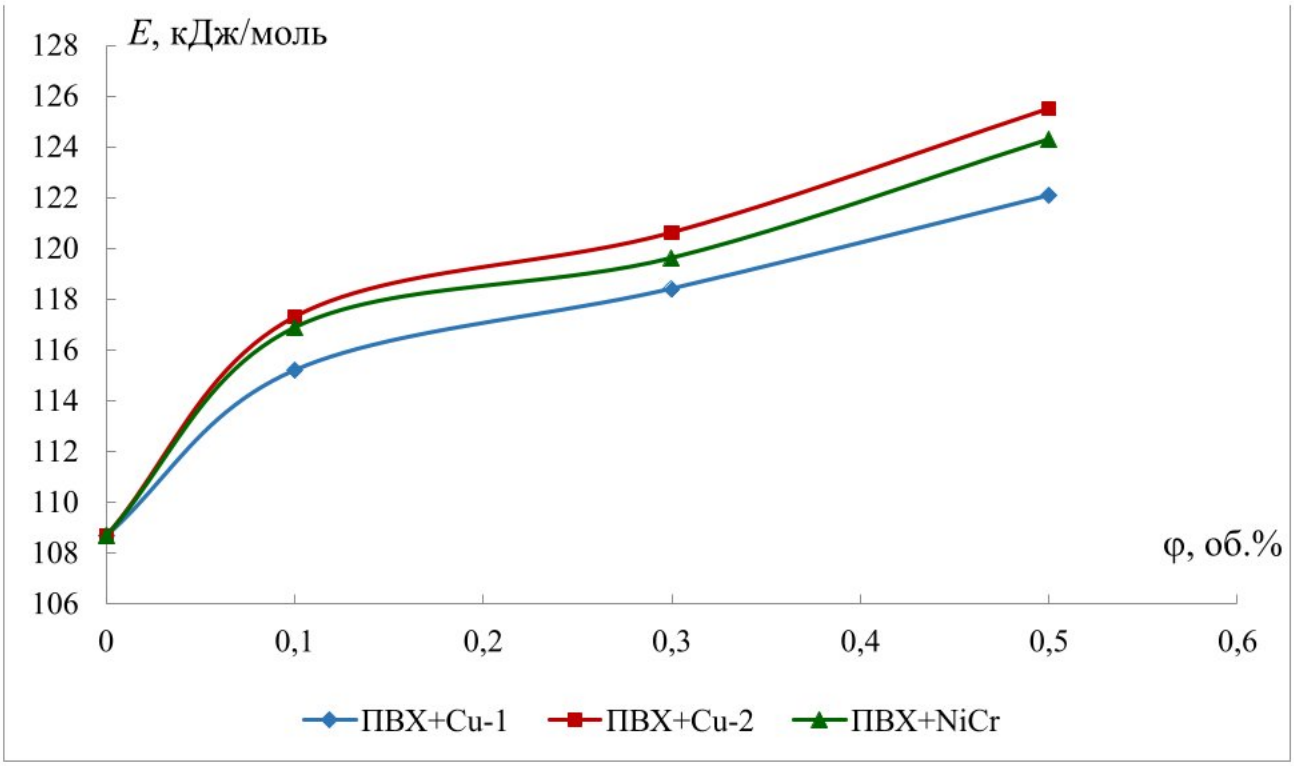


Рис. 3.10. Концентраційні залежності енергії активації термодеструкції нанокомпозитів ПВХ (метод Коутса-Редферна).

Крім того, композити ПВХ можуть демонструвати складні механізми термодеструкції, що включають декілька стадій або зміну кінетичного режиму. Метод Коутса-Редферна, через свою інтегральну природу, може враховувати внесок декількох механізмів більш усереднено, тоді як метод Фрімена-Керола орієнтований на локальні зміни, що може зменшувати енергію активації для окремих стадій процесу.

Таким чином, вища енергія активації, отримана методом Коутса-Редферна, може бути інтерпретована як результат інтегрального усереднення температурних ефектів і меншої чутливості до локальних коливань даних. Це типова ситуація при порівнянні інтегральних та диференціальних методів аналізу кінетики.

Для побудови ймовірної моделі процесу термодеструкції досліджуваних композитів на основі відповідних кінетичних рівнянь, яка б найбільш точно відповідала розрахованим параметрам, скористаємося імітаційним підходом, запропонованим у [145].

Нехай рівняння, що описує кінетику процесу термодеструкції має вигляд (1.16). Величини, що входять до цього рівняння, будемо розглядати як змінні деякої цільової функції

$$S = f\left(\alpha(\tau), T(\tau), E, A\right), \tag{3.4}$$

значення якої потрібно мінімізувати для забезпечення найкращого узгодження експериментальних та розрахункових ступенів перетворення α_e, α_p при відповідній кількості проведених експериментів N:

$$S = \sum_{i=1}^{N} \sqrt{\frac{(\alpha_e - \alpha_p)^2}{N}}\,. \tag{3.5}$$

На основі наших експериментальних даних були розраховані параметри рівняння (1.16), мінімальні значення функції S та коефіцієнти кореляції r відповідних залежностей (таблиця 3.3).

Таблиця. 3.3.

Модельні значення параметрів термодеструкції полівінілхлориду

Механізм реакції		r	$S_{\min}$	E, кДж/моль	$\lg A$
$\alpha = kt$	(1)	0,977	0,072	74	–2,89
$\alpha^{1/2} = kt$	(2)	0,798	0,056	86	–3,21
$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	(3)	0,984	0,013	98	–1,75
$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$	(4)	0,929	0,045	104	–1,24
$-\ln(1-\alpha) = kt$	(5)	0,872	0,023	65	–2,23
$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/2} = kt$	(6)	0,950	0,824	94	–2,68
$\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/3} = kt$	(7)	0,932	0,095	78	–0,56
$\alpha^2 = kt$	(8)	0,983	0,015	112	–1,95
$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = kt$	(9)	0,982	0,567	90	–1,82
$\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]^2 = kt$	(10)	0,979	0,241	108	–0,92
$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	(11)	0,956	0,049	74	–0,68

Результати вказують на те, що найвищі коефіцієнти кореляції були отримані при використанні кінетичних рівнянь (3), (8) і (9). Зважаючи на схожість їхніх значень, остаточний вибір найкращої моделі термодеструкції був визначений величиною S_{min} = 0,013. Отже, найбільш точно кінетика термодеструкції матричного полімера описується рівнянням (3). З урахуванням рівняння Арреніуса (1.6) і змін температури ΔT, які можливі при ендо- та/або екзотермічних реакціях у процесі, маємо:

$$At\exp\left(-\frac{E}{R(T\pm\Delta T)}\right)=1-\left(1-\alpha\right)^{1/2}. \qquad (3.6)$$

У відповідності до фізичного змісту моделі, механізм термічного руйнування в цьому випадку можна розглядати як розрив макромолекулярного ланцюга внаслідок його взаємодій із продуктами термолізу (HCl).

Таблиця 3.4.

Кінетичні параметри процесу термодеструкції нанокомпозитів ПВХ

φ, об.%	$1-\left(1-\alpha\right)^{1/2}=kt$				$\alpha^2=kt$			
	r	S	E, кДж/моль	lg A	r	S	E, кДж/моль	lg A
ПВХ+Cu1								
0,1	0,976	0,043	105	–3,08	0,966	0,122	108	–1,78
0,3	0,894	0,024	114	–2,67	0,912	0,078	114	–1,34
0,5	0,912	0,050	118	–2,88	0,764	0,024	120	–2,18
ПВХ+Cu2								
0,1	0,964	0,021	108	–2,94	0,937	0,136	111	–2,26
0,3	0,925	0,018	116	–3,12	0,981	0,079	112	–1,99
0,5	0,898	0,014	122	–2,78	0,978	0,023	124	–2,12
ПВХ+NiCr								
0,1	0,842	0,122	104	–2,46	0,864	0,277	106	–1,92
0,3	0,887	0,108	110	–3,22	0,892	0,098	114	–1,74
0,5	0,935	0,214	119	–2,52	0,945	0,025	119	–2,05

Водночас варто відмітити, що досить хороше узгодження з експериментом забезпечує математична модель одномірної дифузії (рівняння (8) у таблиці 3.3) – – частинки розпаду дифундують до шару вигорання, який накопичується по мірі деструкції ПВХ. Очевидно, що цей процес повільніший, оскільки він потребує більшої енергії активації.

Аналогічним чином було проведено розрахунок кінетичних параметрів і для нанокомпозитів на основі ПВХ. Як і очікувалось, термодеструкцію наповнених систем адекватно описують ті ж математичні моделі, що й у випадку вихідного полімера (табл. 3.4).

3.3. Структура і термостійкість нанокомпозитів ПВХ у рамках фрактальної моделі

Є достатньо літератури, присвяченої дослідженню важливої для практики залежності температури деструкції T_d від характеристик полімерів [146-149]. Однак ці дослідження враховують взаємозв'язок T_d тільки з хімічною будовою полімера в том чи іншому варіанті, а саме: наявність «слабких ланок» [25], різних груп у полімерному ланцюгу [148], дефектів у полімерній молекулі [149] і т.д. Фізична структура полімерного матеріалу в усіх цих дослідженнях не враховувалась. Автори [150] показали, що для плівок полікарбонату на основі бісфенолу А (ПК), отриманих із різних розчинників (це передбачає незмінність хімічної будови полімера), різниця T_d може досягати 120 К. Такий результат слідує з припущення про сильний вплив структури полімера при температурі випробувань на його термостійкість. Найбільш зручними об'єктами для дослідження є полімерні плівки одного й того ж полімера, отримані з різних розчинників, і полімерні композити. Для цих класів полімерних матеріалів можливі достатньо великі варіації їх фізичної структури без зміни хімічної будови полімера (полімерної матриці). Теоретичним фундаментом таких досліджень можуть служити методи фрактального аналізу [151].

Як правило, температура T_d вища температури так званого переходу «рідина 1 – рідина 2» T_{ll}. При T_{ll} відбувається перехід полімерного розплаву від

рідини з «фіксованою структурою» (де спостерігається залишкова структурна упорядкованість) до істинно рідкого стану чи «безструктурної рідини». Тим не менше «безструктурність» розплаву відноситься до відсутності надмолекулярної структури, але структура макромолекулярного клубка в розплаві залишається важливим фактором (по суті, єдиним при $T > T_{ll}$) [152].

Найбільш точно структуру макромолекулярного клубка, який є фрактальним об'єктом, можна охарактеризовати за допомогою його фрактальної (хаусдорфової) розмірності Δ_f. Фрактальна розмірність Δ_f є істинною структурною характеристикою макромолекулярного клубка, оскільки вона характеризує розподіл його елементів у просторі [153].

Як відомо [150], оцінити величину Δ_f можна, вважаючи її рівною фрактальній розмірності d_f структури твердофазної полімерної матриці, яка, в свою чергу, визначається з рівняння [154]:

$$d_f = 3 - 6\left(\frac{\varphi_{kl}}{C_\infty \delta}\right)^{1/2}, \tag{3.7}$$

де φ_{kl} – відносна частка кластерів у структурі неупорядкованої системи; C_∞ – коефіцієнт кінетичної гнучкості полімерного ланцюга; δ – площа поперечного перерізу макромолекули (для ПВХ рівна 27,18 Å^2 [155]).

Однак у випадку композитних матеріалів слід використовувати ефективну розмірність $d_f^{еф}$ з наступних причин. У зазначених матеріалах, крім частини макромолекулярного клубка, що визначається величиною Δ_f, із процесу термодеструкції виключаються також нанонаповнювач і міжфазні області з відносними частками $\varphi_н$ та $\varphi_{мф}$ відповідно. Як показано в роботі [156], між цими параметрами для полімерних нанокомпозитів існує співвідношення

$$\varphi_н + \varphi_{мф} = 1,2\varphi_н. \tag{3.8}$$

Тоді, з урахуванням співвідношень (3.7) і (3.8) маємо:

$$d_f^{еф} = 3 - 6\left(\frac{\varphi_{kl} + 1,2\varphi_н}{C_\infty S}\right)^{1/2},$$

де величину φ_{kl} можна розрахувати за рівнянням (3.7). У цьому випадку

розмірність d_f оцінювали за формулою [157]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu). \tag{3.9}$$

Тут d означає топологічну розмірність простору, який «охоплює» фрактал (для об'ємного випадку d = 3); ν – коефіцієнт Пуассона, який визначається за результатами механічних вимірювань.

Як відомо, в рамках аномальної дифузії на фрактальних об'єктах можна виділити два основні типи: повільну і швидку дифузії. В основу такого поділу покладена залежність зміщення рухливого реагента s від часу t [158]

$$s \sim t^{\beta},$$

де для класичного випадку β = 1/2, для повільної дифузії β < 1/2 і для швидкої – β > 1/2.

Раніше в рамках теорії дробових похідних був показаний взаємозв'язок Δ_f і β, яка аналітично виражається наступним чином:

$$\beta = \left(\Delta_f - 1\right)/4 \tag{3.10}$$

– для повільної дифузії і

$$\beta = \left(\Delta_f - 1\right)/\Delta_f \tag{3.11}$$

– для швидкої.

Структурною межею між вказаними видами дифузії слід вважати величину Δ_f = 2,5 при загальній варіації 2,0 < Δ_f < 3,0. При Δ_f < 2,5 (менш компактні макромолекулярні клубки) реалізується швидка дифузія, при Δ_f > 2,5 – повільна.

Для теоретичної оцінки T_d (її будемо вважати температурою початку термодеструкції T_0) використовувалося наступне рівняння:

$$\Delta_f = c\left(T_d - T_g\right)^{\beta}. \tag{3.12}$$

де c – константа.

Рівняння (3.12) визначає три фактори, що впливають на термостійкість полімерів: хімічна будова, яка характеризується величиною температури склування T_g, структура полімерного розплаву, яка характеризується фрактальною розмірністю Δ_f, і тип (інтенсивність) дифузії, який пов'язаний зі структурою і характеризується показником β.

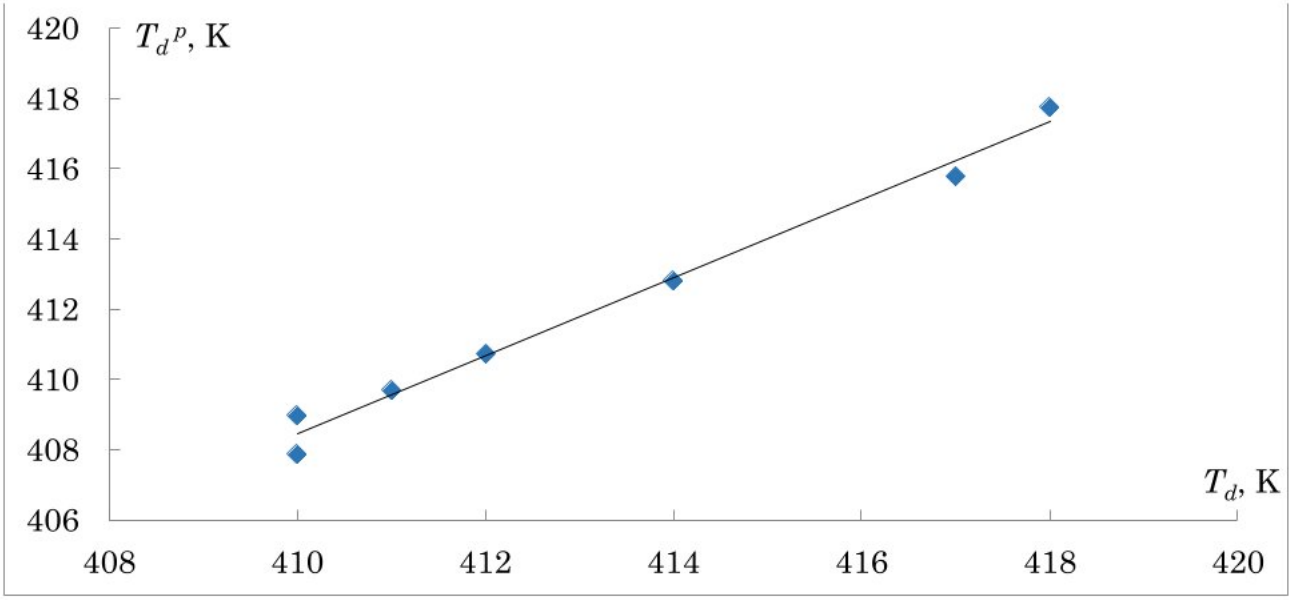
Таблиця 3.5.

Структурні й термічні характеристики металонанокомпозитів ПВХ

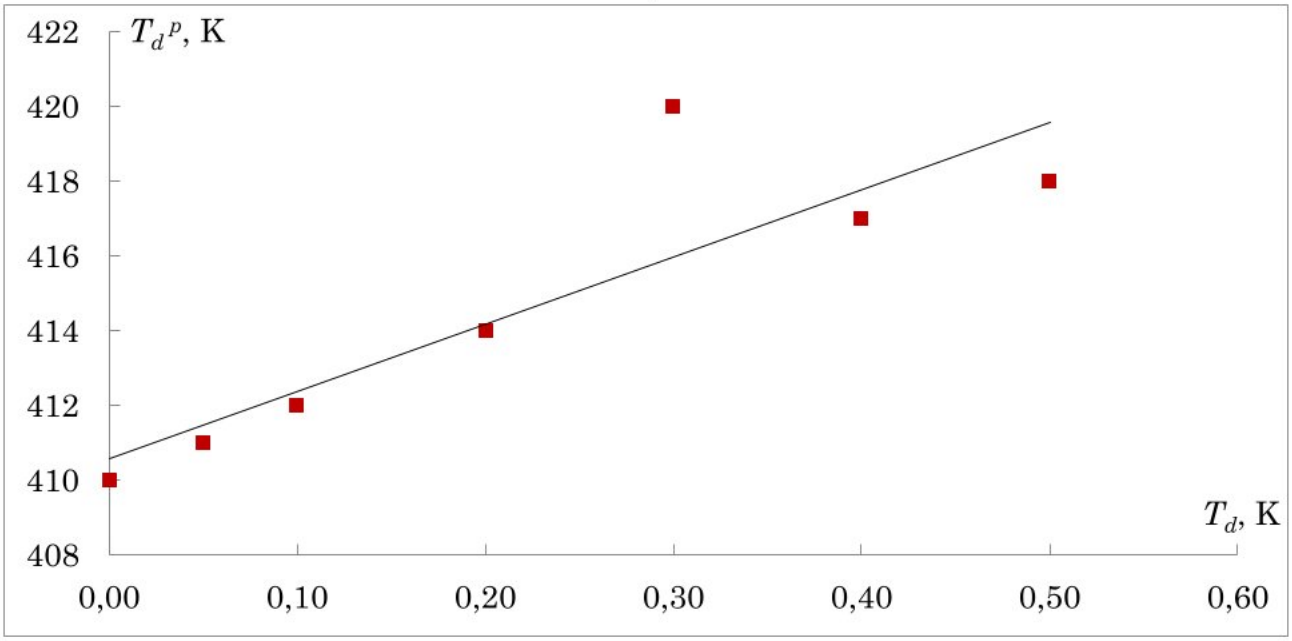
φ, об.%	T_g, K	T_d, K	Δ_f	β	c	T_d^p, K
ПВХ + Cu-1						
0,00	358,8	410	2,704	0,426	0,51	408,9
0,05	358,0	410	2,708	0,427		407,9
0,10	357,3	411	2,674	0,419		409,7
0,20	357,3	412	2,661	0,415		410,7
0,30	357,5	414	2,638	0,410		412,8
0,40	359,1	417	2,622	0,406		415,8
0,50	360,5	418	2,6277	0,407		417,8
ПВХ + Cu-2						
0,00	358,8	410	2,704	0,426	0,50	411,4
0,05	358,5	411	2,715	0,429		410,2
0,10	359,0	412	2,695	0,424		412,3
0,20	359,0	414	2,691	0,423		412,6
0,30	359,1	420	2,6799	0,420		413,5
0,40	359,5	417	2,642	0,411		417,2
0,50	360,0	418	2,634	0,409		418,4
ПВХ + NiCr						
0,00	358,8	408	2,704	0,426	0,49	413,9
0,05	359,0	409	2,726	0,432		412,4
0,10	360,0	411	2,769	0,442		410,2
0,20	360,2	415	2,700	0,425		415,4
0,30	361,0	418	2,697	0,424		416,7
0,40	364,0	420	2,715	0,429		418,2
0,50	367,0	421	2,731	0,433		419,9

Як показали числові оцінки константи c, вона має різні значення для різних полімерів і різних типів дифузії. Так, у випадку вуглепластиків на основі фенілону c = 0,20 для швидкої та 0,50 для повільної дифузії, а у випадку полікарбонату c = 0,093 для швидкої та 0,30 для повільної дифузії [158].

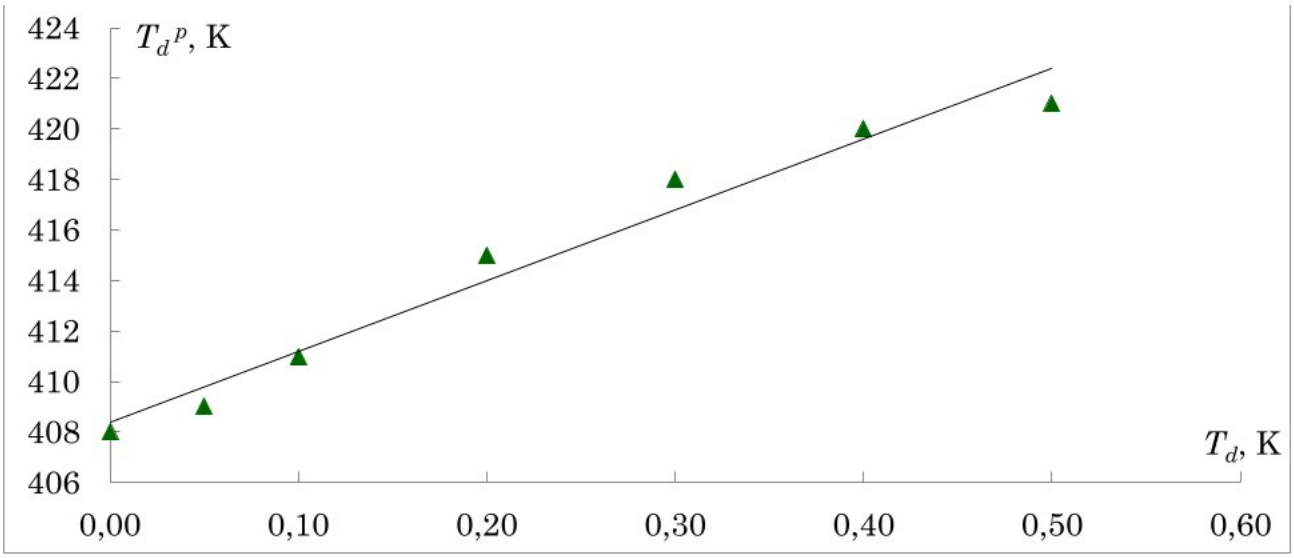
Відмітимо, що для композитів ПВХ+Cu та ПВХ+NiCr, які досліджуються в даній роботі, значення фрактальної розмірності Δ_f > 2,5 (табл. 3.5), тобто у таких системах реалізується механізм повільної дифузії, і для визначення коефіцієнта β було використано співвідношення (3.9). Розраховані значення констант c для трьох типів нанокомпозитів ПВХ приведені в таблиці.



а)



б)



в)

Рис. 3.11. Порівняння експериментальної та розрахованої за рівнянням (3.7) температури деструкції досліджуваних систем: а) $\text{ПВХ} + \text{Cu1}$; б) $\text{ПВХ} + \text{Cu2}$; в) $\text{ПВХ} + \text{NiCr}$.

Розрахунки параметра *c* для нанокомпозитів ПВХ показали, що його величина хоча й не сильно, але залежить від природи нанодисперсного наповнювача, способу введення його в полімерну матрицю та концентрації. Останній фактор для досліджуваних систем по відношенню до коефіцієнта *c* виявився найменш значимим, тому для композитів одного типу було визначено (і надалі використовувалося) усереднене значення даного параметра.

Порівняння експериментальних T_d і розрахованих за рівнянням (3.12) T_d^p з використанням вказаних вище значень температур T_0 деструкції для досліджуваних полімерних матеріалів приведено на рис. 3.11, *а–в*. Видно, що отримано достатню відповідність теорії та експерименту, а середнє розхождення величин $T_d^{\exp}$ і T_d^p становить 2%, за винятком значення, яке відповідає температурі деструкції композиту ПВХ+0,3 об.% Cu2.

Таким чином, отримані результати вказують на можливість теоретичної оцінки (і, відповідно, прогнозування) характеристик процесу термодеструкції дисперсно-наповнених полімерних нанокомпозитів у рамках припущень фрактальної моделі.

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз кінетичних процесів термодеструкції композитів ПВХ – нанодисперсний метал.

2. Виявлено вплив малих концентрацій наночастинок міді та ніхрому на параметри термостабільності ПВХ-систем. При цьому металічні наночастинки запобігають утворенню термічно активованих вільних радикалів, що ініціюють деструкцію ПВХ.

3. Встановлено, що ефективність термостабілізуючої дії залежить від природи металічного наповнювача та методу формування нанодисперсної фази.

4. Збільшення концентрації металічних наночастинок супроводжується підвищенням температури різних стадій термодеструкції досліджуваних систем. Найбільш виразно цей ефект спостерігається у композитах ПВХ+Cu-2, де наночастинки створювалися методом хімічно-електрофізичного диспергування.

5. Кінетичний аналіз термічної деструкції показує зростання енергії активації процесів деградації зі збільшенням концентрації нанодисперсних металів завдяки стабілізації полімерної матриці.

6. Встановлено математичну модель процесу термодеструкції, у рамках якої розраховано відповідні кінетичні характеристики для гетерогенних наносистем на основі полівінілхлориду.

7. Доведено, що швидкість реакцій, які відбуваються під час термодеструкції ПВХ-систем у присутності нанодисперсних металічних наповнювачів, визначається складними морфологічними процесами на різних рівнях структурної організації, зокрема, реакцією структурних дефектів на зміну термічних режимів.

8. Продемонстровано, що опис термічної стабільності полімерних матеріалів знаходить своє пояснення у рамках фрактальної моделі структури неупорядкованих систем.

9. Встановлено кореляційні залежності між фрактальними характеристиками металонанокомпозитів ПВХ та кінетичними параметрами їх

термодеструкції, що дозволяє робити більш точні прогнози стосовно поведінки матеріалів при нагріванні.

10. Поліпшення термічної стабільності дозволяє розширити температурний діапазон застосування таких матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Braun D. PVC – Origin, Growth, and Future / D. Braun // Vinyl Add. Technol. – 2001. – V. 7, № 4. – P. 168-176.

2. Wilkes C. PVC Handbook / C. Wilkes, J. Summers, C. Daniels. – Munich: Hanser Publications, 2005. – 723 p.

3. Patrick S.G. Practical Guide to Polyvinyl Chloride / S.G. Patrick. – Shrewsbury: Rapra Technology Limited, 2005. – 162 p.

4. Shiller M. PVC Additives. Performance, chemistry, developtments and sustainability / M. Shiller. – Munich: Hanser Publications, 2015. – 414 p.

5. Handbook of Vinyl Formulating / Ed. by R.F. Grossman. – New Jersey: Wiley-Interscience, 2008. – 530 p.

6. Minsker K.S. Destruction and stabilisation of Polyvinyl Chloride / K.S. Minsker, G.T. Fedoseeva. – Moskow: Himiya, 1972. – 420 p.

7. Effect of hydrogen chloride on dehydrochlorination of polyvinyl chloride / K.S. Minsker, V.P. Malinskaya, M.I. Arcis [et al.] // Reports Acad. Sci. USSR. – 1975. – V. 223, No 1. – P. 138-141.

8. Pudov V.S. Critical phenomena in the thermal degradation of Polyvinyl Chloride / V.S. Pudov, R.A. Papko // Polymer Sci. B. – 1970. – V. 12, No 3. – P. 218-222.

9. Troitsky B.B. Thermal ageing and stabilisation of Polyvinyl Chloride / B.B. Troitsky, L.S. Troitskaya // Polymer Sci. A. – 1978. – V. 20, No 7. – P. 1443-1457.

10. Troitsky B.B. Study of thermal ageing and stabilisation of polymers based on Vinyl Chloride and Vinyl Acetate: Dis. … Doc. Chem. Sci. / B.B. Troitsky. – Kazan, 1976. – 386 p.

11. Kulish E.I. Destruction of Polyvinyl Chloride and its blends with other polymers: Dis. … Doc. Chem. Sci.: 02.00.06 / E.I. Kulish. – Ufa, 2000. – 270 p.

12. Ranby B. Investigation of PVC Degradation Mechanism by ESR. / B. Ranby, J.F. Rabek, G. Canbäck // J. Macromolec. Sci. Part A - Chemistry. – 1978. – V. 12, No 4. – P. 587-608.

13. Ayrey G. The Thermal Dehydrochlorination and Stabilization of Poly(vinyl Chloride) / G. Ayrey, B.C. Head, R.C. Poller // J. Polym. Sci. –1974. – V. 8. – P. 1-52.

14. Turner A. Hazardous metal additives in plastics and their environmental impacts / A. Turner, M. Filella // Environ. Int. – 2021. – V. 156. – P. 106622.

15. Chatterjee A. Thermal stability of polypropylene/carbon nanofiber composite / A. Chatterjee, B.L. Deopura // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – V. 100, No 5. – P. 3574-3578.

16. Adhesion properties of polypropylene compositions with processed shungite filler / Yu.A. Gorbatkina, V.A. Timofeeva, T.S. Zarhina [et al.] // Polymer Sci. A. – 2005. – V. 47, No 10. – P. 1812-1821.

17. Jarvela P.A. Multicomponent compounding of polypropylene / P.A. Jarvela, P.K. Jarvela // J. Mater. Sci. – 1996. – V. 31, No 14. – P. 3853-3860.

18. Lenartivich L.A. Thermal ageing of filled stabilised composites / L.A. Lenartovach, N.R. Prokopchuk, V.F. Shkodich // Bulletin of Technological University. – 2015. – V. 18, No 9. – P. 41-48.

19. Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation / Ed. by G. Scott. – Springer, 1990. – 329 p.

20. Енциклопедія полімерів. Т. 3. / гол. редактор В.А. Кабанов. – М.: Радянська енциклопедія, 1977. – 1152 с.

21. Slensky O.F. Polymers and composites under intense heating / O.F. Shlensky, N.V. Afanasiev, A.G. Shashkov. – M.: Energoatomizdat, 1996. – 288 p.

22. Korshak V.V. Chemical structure and temperature characteristics of polymers / V.V. Korshak. – M.: Nauka, 1970. – 420 p.

23. Korshak V.V. Polymer diversity / V.V. Korshak. – M.: Nauka, 1977. – 304 p.

24. Grassie N. Polymer degradation and stabilisation / N. Grassie, G. Scott. – Cambridge: Cambridge University Press, 1985. – 222 p.

25. Van Krevelen D.W. Properties of polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions / D.W. Van Krevelen, Klaas te Nijenhuis. – Elsevier, 2009. – 1030 p.

26. Yoshikatsu T. Structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized by various polymerization catalyst / T. Yoshikatsu, E. Kiyoshi // Poly. Degrad. Stabil. – 2011. – V. 96, No 7. – P. 1321-1326.

27. Bensemra N. Thermal dehydrochlorination and stabilization of poly(vinyl chloride) in solution: Part V. Influence of structural defects in the polymer / N. Bensemra, T.V. Hoang, A. Guyot // Polym. Degrad. Stabil. – 1990. – V. 28, No 2. – P. 173-184.

28. W.V. Titow. PVC Plastics / W.V. Titow. – New York: Elsevier Science Publishing Co., 1990. – 587 p.

29. Coelho J. F.J. Particle features and morphology of poly(vinyl chloride) prepared by living radical polymerisation in aqueous media. Insight about particle formation mechanism / [J.F.J. Coelho, A.C.Fonseca, P.M.F.O. Gonçalves et al.] // Polymer. – 2011. – V. 52, No 14. – P. 2998-3010.

30. Braun D. Thermal degradation of Polyvinyl Chloride / D. Braun // Pure Appl. Chem. – 1971. – V. 26, No 2. – P. 173-192.

31. Iida T. Investigations on poly(vinyl chloride). II. Pyrolysis of chlorinated polybutadienes as model compounds for poly(vinyl chloride) / T. Iida, M. Nakanishi, K. Goto // J. Polymer Sci.: Polymer Chemistry Edition – 1975 – V. 13, No 6. – P. 1381-1392.

32. Thermal and radiation-induced dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). II. Head-to-head structures / [K. Mitani, T. Ogata, H. Awaya, Y. Tomari] // J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry Edition. – 1975. – V. 13, No 12. – P. 2813-2827.

33. Wieme J. Modelling the formation of structural defects during the suspension polymerization of vinyl chloride / J. Wieme, G.B. Marin, M.F. Reyniers // Chem. Engin. Sci. – 2007. – V. 62, No 18-20. – P. 5300-5303.

34. Bezdadea E.C. Unsaturated end groups in PVC–III / E.C. Bezdadea, E.C. Buruiană, A. Caraculacu // Eur. Polym. J. – 1971. – V. 7, No 12. – P. 1649-1660.

35. Minsker K.S. Formation of internal unsaturated β-chlorallyl groupings in PVC macromolecules / K.S. Minsker // Plastic Masses. – 1976. – No 1. – P. 19-21.

36. Razuvaev G.A. On the mechanism of reaction chain breakage in radical polymerisation of vinyl chloride using C-labelled initiators / G.A. Razuvaev, G.G. Petuhov, V.A. Dodonov // Polymer Sci. A. – 1961. – V. 3, No 10. – C. 1549-1554.

37. Aso C. Studies on Polyvinyl ChlorideIII. The Effect of Redox-polymerization Temperature on the Structure of Polymer / C. Aso, K. Itoyama, S. Akiyoshi // Chem. High Polym. – 1960. – V. 17, No 182. – P. 359-363.

38. TsuchiyaY. Bulk polymerization of vinyl chloride with half-titanocene/MAO catalyst / Y. Tsuchiya, T. Nomaguchi, K. Endo // Polymer. 2008. – V. 49, No 5. – P. 1180-1184.

39. Rigo A. Investigation on branching of polyvinylchloride / A. Rigo, G. Palma, G. Talamini // Die Makromolek. Chem. – 1972. – V. 153, No 1. – P. 219-228.

40. High-Field 1H-NMR Study of Poly(Vinyl Chloride) Defects / [M.F. Darricades-llauro, A. Michel, A. Guyot et al.] // J. Macromolec. Sci. Part A – Chemistry. – 1986. – V. 23, No 2. – P. 221-269.

41. New Structural and Mechanistic Chemistry in Polymerizations of Vinyl Chloride Initiated by Di-tert-alkylmagnesiums / [G.M. Benedikt, R.J. Cozens, B.L. Goodall et al.] // Macromolecules. – 1997. – V. 30, No 1. – P. 10-21.

42. Achhammer B.G. Polymer Degradation Studies by Absorption and Mass Spectrometry / B.G. Achhammer // Anal. Chem. – 1952. – V. 24, No 12. – P. 1925-1930.

43. Zilberman E.N. Influence of polymerisation conditions on the formation of defects in the structure of polyvinyl chloride macromolecules / E.N Zilberman // Plastic masses. – 1975. – № 3. – P. 9-11.

44. Getmanenko E.N. Determination of low content of carbonyl groups in polymers / E.N. Getmanenko, E.M. Perepletchikova // J. Anal. Chem. – 1974. – V. 29, N0 4. – P. 830-832.

45. Minsker K.S. Chemisty of Chlorine Containing Polymers: Syntheses, Degradation, Stabilization / K.S. Minsker. – New York: Nova Sci. Publ. Inc., Huntington, 2000. – 164 p.

46. Minsker K.S. Degradation and Stabilization of Vinylchloride Based Polymers / K.S. Minsker, S.V. Kolesov, G.E. Zaikov. – New York: Pergamon Press, 1988. – 508 p.

47. Minsker K.S. On the reaction kinetics of autocatalytic dehydrochlorination of polyvinyl chloride / K.S. Minsker, V.P. Malinskaya, A.A. Panasenko // Polymer Sci. A. – 1970. – V. 11, No 5. – P. 1151-1154.

48. X-ray and Infrared Investigation of the Supramolecular Structure of PVC / [R. Biais, C. Geny, C. Mordini, M. Carreda] // Brit. Polym. J. – 1980. – V. 12, No 4. –

P. 179-184.

49. Bacaloglu R. Degradation and Stabilization of Poly(vinyl chloride). I. Kinetics of the Thermal Degradation of Poly (vinyl chloride) / R. Bacaloglu, M. Fisch // Polym. Degrad. Stabil. – 1994. – V. 45. – P. 301-313.

50. Hjertberg T. Formation of Anomalous Structures in PVC and Their Influence on the Thermal Stability / T. Hjertberg, E.M. Sorvik. – Goteborg.: Chalmers Univ. of Technology, 1982.

51. Talamini G. Kinetik Study on the Reaction of Poly(vinyl Chloride) Thermal Dehydrochlorination / G. Talamini, G. Pezzin // Makromol. Chem. – 1960. – Bd. 39, No 1/2. – S. 26-38.

52. Trial for Correlation Between Structural Defects and Thermal Stability in Polyvinylchloride / [A. Guyot, M. Bert, P. Burille et al.] // Pure Appl. Chem. – 1981. – V. 53, No 2. – P. 401-410.

53. Petiaud R. Branching and Unsaturated Structures in Radically Polymerized Poly(vinyl Chlorides) Studied by High-Resolution Proton Magnetic Resonance / R. Petiaud, Q.T. Tham // Makromolek. Chem. – 1977. – Bd. 178, No 3. – S. 741-749.

54. De Jonge K. The Stabilization of PVC / K. De Jonge // In: XV Colloquium of the Danubean Countries on Aging of Polymers: Prepr. – Moscow, September 27-30. – 1980. – P. 37.

55. Untersuchungen zur Fainstructur des PVC. IV. Ermittlung der Struktur von Niedermolekularen PVC Durch Kombination von Hydrierung, 1H- und 13C-NMR-Spektroskopie / [U. Schwenk, I. Konig., F. Cavagna, B. Wrackmeyer] // Angew. Makromol. Chem. – 1979. – Bd. 83. – S. 183-196.

56. Braun D. Structural Defects in Polivinylchloride. I. Internal Unsaturation as Initiation Sites for Dehydrochlorination / D. Braun, A. Michel, D. Sonderhof // Eur. Polym. J. – 1981. – V. 17, No 1. – P. 49-56.

57. Mechanism and kinetics of dehydrochlorination of polyvinyl chloride / K.S. Minsker, A.A. Berlin, V.V. Lisitsky, S.V. Kolesov // Polymer Sci. A. – 1977. – V. 19, No 1. – P. 32-34.

58. Minsker K.S. Ageing and stabilisation of vinyl chloride-based polymers /

K.S. Minsker, S.V. Kolesov, G.E. Zaikov. – Moskow: Nauka, 1982. – 272 p.

59. Braun D. Recent Developments in Degradation and Stabilization / D. Braun // Pure Appl. Chem. – 1981. – V. 53, No 2. – P. 549-566.

60. Caraculacu A. Chemical and Molecular Structure of Poly(vinyl Chloride) / A. Caraculacu // Pure Appl. Chem. –1981. – V. 53, No 2. – P. 385-400.

61. Minsker K.S. Relating Chemical Structure to Poly(vinyl Chloride) Thermal Stability / K.S. Minsker, V.V. Lisitskiy, G.E. Zaikov // J. Vinyl. Technol. – 1980. – V. 2, No 4. – P. 77-86.

62. Structure and Stability of Poly(vinyl Chloride). П. Initiation of Hydrogen Chloride Chain Elimination / [J. Svetly, R. Lukas, J. Michalkova, M. Kolinsky] // Macromolek. Chem. Rapid Commun. – 1980. – Bd. 1, No 4. – S. 247-252.

63. Hjertberg T. Formation of Anomalous Structures in PVC and Their Influence on the Thermal Stability. 3. Internal Chloroallylic Groups / T. Hjertberg, E.M. Sorvik // Polymer. – 1983. – V. 24, No 6. – P. 685-692.

64. Kennedy J.P. Allylated PVC / J.P. Kennedy // J. Polym. Sci. A. – 2001. – V. 39, No 2. – P. 307-312.

65. About connection of thermal stability of oxidised polyvinylchloride with chemical structure of its molecules / K.S. Minsker, A.A. Berlin, V.V. Lisitsky [et al.] // Reports Acad. Sci. USSR. – 1977. – V. 232, No 1. – P. 93-96.

66. New Developments in Degration and Stabilization of Polymers Based on Vinyl Chloride / [K.S. Minsker, V.V. Lisitskiy, S.V. Kolesov, G.E. Zaikov] //J. Makromolek. Sci., Rev. Macromolek. Chem. C – 1981. – V. 20. – No 2. – P. 243-308.

67. Minsker K.S. The effect of neighbouring links in the degradation of homo- and copolymers based on vinyl chloride / K.S. Minsker, V.V. Lisitsky, R.B. Pancheshnikova // Reports Acad. Sci. USSR. – 1980. – V. 255, No 6. – P. 1419-1422.

68. Valko L. On the Initiation Sites of Poly(vinyl Chloride) Dehydrochlorination. I. Kinetic View of the Problem / L. Valko, P. Simon, V. Kello // Makromolek. Chem. –1982. – Bd. 183, No № 12. – S. 3057-3065.

69. Michel A. Detection of Internal Double Bond in PVC through Ozonolysis / A. Michel, G. Schmidt, A. Guyot // Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr. – 1973. – V. 14,

No 2. – P. 665-670.

70. Formation of double bonds in PVC / K.S. Minsker, V.V. Lisitsky, R.F. Gataullin [et al.] // Plastic masses. – 1980. – No 2. – P. 6-7.

71. Berens A.R. The Concentration and Possible Source of Unstable Sites in PVC / A.R. Berens // Polym. Engin. Sci. – 1974. – V. 14, No 5. – P. 318-321.

72. Abbas K.B. Nature of the Branches in Poly(vinyl Chloride) / K.B. Abbas, F.A. Bovey, F.C. Schilling // Makromolek. Chem. – 1975. – No 1. – P. 227-234.

73. Identification of Branches in Poly(vinyl Chloride) by Reduction with LiAlD4 / [F.A. Bovey, K.B. Abbas, F.S. Schilling, W.H. Stames] // Macromolecules. – 1975. – V. 8, No 4. – P. 437-439.

74. Ahlstrom D.H. Detmination of Branching in Polyethylene and Poly(vinyl Chloride) Using Pyrolysis Gas Chromatography / D.H. Ahlstrom, S.A. Liebman, K.B. Abbas // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1976. – V. 14, No 10. – P. 2479-2495.

75. Stractural Selectivies in the Reduction of Poly(vinyl Chloride) with Lithium Aluminium Hydride and Tri-n-butyltin Hydride / [W.H. Starnes, F.C. Schilling, K.B. Abbas et al.] // Macromolecules. – 1979. – V. 12, No 1. – P. 13-19.

76. Detailed Microstructure and Concentration of the Chlorinated n-Butyl Branches in Poly(vinyl Chloride) / [W.H. Starnes, F.C. Schilling, I.M. Plitz et al.] // Polym. Bull. – 1981. – V. 4, No 9. – P. 555-562.

77. Hjertberg T. Butyl Branches in PVC / T. Hjertberg, E. Sorvik // Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. – 1981. – V. 19, No 7. – P. 363-368.

78. Caraculacu A.A. Structure of Branching in PVC / A.A. Caraculacu, E.C. Bezdadea, J. Istrate // J. Polym. Sci. Al. – 1970. – V. 8, No 5. – P. 1239-1246.

79. Braun D. Zum Mechanismus der Thermischen Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid. 9 Mitt.: Zur Struktur der Verzweigungen in Polyvinylchlorid / D. Braun, F. Weiss // Angew. Makromolek. Chem. – 1970. – Bd. 13. – S. 67-78.

80. Braun D. Zum Mechanismus der Termeschen Apspaltung von Chlorwasserstoff aus Polyvinylchlorid. 8. Mitt.: Copolymere aus Vinylchlorid und 2-Chlorpropen als Polymere Modelle fur Tertiare Chloratome in PVC / D. Braun, F. Weiss // Angew. Makromolek. Chem. – 1970. – Bd. 13. – S. 55-66.

81. Hjertberg T. Polymerization of Vinyl Chloride at Reduced Monomer Accessibility. II. Polymerization at Subsaturation Pressure with Emulsion PVC as Seed / T. Hjertberg, E. Sorvik // J. Polym. Set: Polym. Chem. Ed. – 1978. – V. 16, No 3. - P. 645-658.

82. Starnes W.H. Determination of the Labile Structural Defect in PVC Using Carbon-13 NMR / W.H. Starnes // Developments in Polymer Degradation. – 1981. – V. 3, No 1. – P. 101-135.

83. Branch Structures in Poly(vinyl chloride) and the Mechanism of Chain Transfer to Monomer During Vinyl Chloride Polymerization / [W.H. Stames, F.C. Schilling, I.M. Plitz et al.] // Macromolecules. – 1983. – V. 16, No 5. – P. 790-807.

84. Hjertberg T. Formation of Anomalous Structures in PVC and Their Influence on the Thermal Stability. 2. Branch Structures and Tertiary Chlorine / T. Hjertberg, E.M. Sorvik // Polymer. – 1983. – V. 24, No 6. – P. 673-684.

85. Initial Steps of Thermal Degradation of PVC Prepared at Various Temperatures / [J. Millan, E.L. Madruga, M. Bert, A. Guyot] // J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed. – 1973. – V. 11, No 12. – P. 3299-3307.

86. Millan J. The Influence of the Tacticity on Thermal Degradation of PVC. II. New Results Obtained with Fractionated Polymers / J. Millan, E.L. Madruga, G. Martinez // Angew. Makromolek. Chem. – 1975. – Bd. 45. – S. 177-184.

87. Martinez G. Initial Steps in Thermal Degradation of Fractions of PVC with Different Tacticities / G. Martinez, J. Millan // J. Macromolek. Sci. A. – 1978. – V. 12, No 4. – P. 489-501.

88. Polyene Secquence Distribution in Degraded Poly(vinyl Chloride) As a Function of the Tacticity / [G. Martinez, C. Mijangos, J. Millan et al.] // Makromolek. Chem. – 1979. – Bd. 180, No 12. – S. 2937-2945.

89. Millan J. Influence of the Tacticity on Thermal Degradation of PVC. IV. Degradation in Solution in Comparison with Degradation at Solid State / J. Millan, G. Martinez, C. Mijangos // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1980. – V. 18, No 2. – P. 505-513.

90. Martinez G. Selective Substitution Reactions on PVC. Lability of Some

«Normal» Structures / G. Martinez, C. Mijangos, J. Millan // J. Macromolek. Sci. A. – 1982. – V. 17, No 7. – P. 1129-1148.

91. Martinez G. Local Chain Configuration Dependence of the Mechanisms of Analogous Reaction of PVC. 5. Novel Resultat Substitution Reaction with Sodium 2-mercaptobenzothiazolate / G. Martinez, C. Garcia, J. Millan // Polymer. – 1999. – V. 40, No 6. – P. 1507-1514.

92. Berlin A.A. Kinetics of polymerisation processes / A.A. Berlin, S.A. Volfson, N.S. Enikolopyan. – Moskow: Himiya, 1978. – 320 p.

93. Patino-Leal H. On the Estimation of Reactivity Ratios / H. Patino-Leal, K.F. O'Driscoll // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. –1980. – V. 18, No 3. – P. 219-227.

94. Cause of low stability of polyvinyl chloride / K.S. Minsker, A.A. Berlin, V.V. Lisitsky, S.V. Kolesov // Plastic Masses. – 1976. – No 10. – P. 67-70.

95. On the mechanism and kinetics of dehydrochlorination of Polyvinyl chloride / K.S. Minsker, D.V. Kazachenko, R.G. Abdullina [et al.] // Polymer sci. A. – 1973. – V. 15, No 4. – P. 866-871.

96. Content of unsaturated C=C groups in macromolecules of Polyvinyl chloride / K.S. Minsker, V.V. Lisitsky, R.F. Gataullin, G.E. Zaikov] // Polymer Sci. B. – 1978. – V. 20, No 8. – P. 571-573.

97. Minsker K.S. Relation of chemical structure to thermal stability of Polyvinyl chloride / K.S. Minsker, V.V. Lisitsky, G.E. Zaikov // Polymer Sci. A. – 1981. – V. 23, No 3. – P. 483-497.

98. Minsker K.S. The Peculiarities of Side Group Transformation in Thermal Degradation of the Polymers Based on Vinyl Chloride and Vinyl Acetaty / K.S. Minsker, V.V. Lisitskii, G.E. Zaikov // Kunststoffe Fortschrittber. – 1980. – Bd. 5. – S. 13-26.

99. Minsker K.S. Ways of Polyvinyl Chloride Stabilization / K.S. Minsker, S.V. Kolesov, G.E. Zaikov // J. Vinyl. Technol. – 1980. – V. 2, No 3. – P. 141-151.

100. Minsker K.S. Effect of oxygen on thermal degradation of Polyvinyl chloride / K.S. Minsker, A.A. Berlin, M.I. Abdullin // Polymer Sci. Б. – 1974. – V. 16, No 9. – P. 645-648.

101. Wypych G. PVC Degradation and Stabilization / G. Wypych. – ChemTec

Publishing, 2020. – 510 p.

102. Drozdov A.D. Kinetic equations for thermal degradation of polymers / A.D. Drozdov // Model. Simul. Mater. Sci. – 2004. – V. 12, № 4. – P. 575.

103. Hawkins W.L. Polymer Degradation and Stabilization / W.L. Hawkins. – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – 122 p.

104. Fortunato G. Advances in self-healing coatings based on Diels-Alder chemistry / G. Fortunato, P. van den Tempel, R.K. Bose // Polymer. – 2024. – V. 294. – P. 126693.

105. Pungor E. A Practical Guide to Instrumental Analysis / E. Pungor, G. Horvai. – Boca Raton: CRC Press, 1995. – 288 p.

106. Haines P.J. Thermal Methods of Analysis. Principles, Applications and Problems / P.J. Paines. – Springer, 1994. – 286 p.

107. Paulik F. Derivatography, a complex Method in Thermal Analysis / F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey // Talanta. – 1966. – V. 13. – P. 1405-1430.

108. Doyl C.D. Calculations in Thermogravimetric Analysis. / C.D. Doyl: in Techniques and Method of Polymers Evaluation. V. 1. Thermal Analysis [P.E. Slade and L.T. Jenkins eds.] – New York: Marcell Dekker, 1966. – P. 113-216.

109. Coats A.W. Thermogravimetyric Analysis: A Review / A.W. Coats, J.P. Redfern // Analyst. – 1963. – V. 88, No 1053. – P. 906-924.

110. Sestak J. Errors of Kinetic Data obtained from Thermogravimetric Curves at Increasing Temperature / J. Sestak // Talanta. – 1966. – V. 13, No 4. – P. 567-579.

111. Newkirk A.E. Thermogravimetric Measurements / A.E. Newkirk // Anal. Chim. Acta. – 1964. – V. 32, No 12. – P. 1558-1563.

112. Freeman E.S. The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics: The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate / E.S. Freeman, B. Carrol // J. Phys. Chem. – 1958. – V. 62. – P. 394-397.

113. Vachuska J. Kinetic Data Computation from Non-Isothermal Thermogravimetric Curves of NonUniform Heating Rate / J. Vachuska, M. Voboril // Thermochim. Acta. – 1971. – V. 2, No 5. – P. 379-392.

114. Sestak J. Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid-state Reactions at

Increasing Temperatures / J. Sestak, G. Berggren // Thermochim. Acta. – 1971. – V. 3, No 1. – P. 1-12.

115. Satava V. Mechanism and Kinetics from Non-Isothermal TG Traces / V. Satava // Thermochim. Acta. – 1971. – V. 3, No 5. – P. 423-428.

116. Allara D.L. Mechanisms of Inhibition against the Copper-Catalyzed Oxidation of Polyethylene: Structures andCatalytic Reactivities of Copper-Inhibitor Complexes / D.L. Allara, M.G. Chan // J. Polymer Sci. – 1976. – V. 14. – P. 1857-1876.

117. Соломко В.П. Наповнені кристалізуючі полімери / В.П. Соломко. – К.: Наукова думка, 1980. – 264 с.

118. Preparation and Characteristics of Composites Based on Polypropylene and Ultradispersed Calcium Carbonate / I.L. Dubnikova, E.I. Nizhegorodtseva, S.M. Lomakin [et al.] // Polymer Sci. A. – 2008. – V. 50, No 12. – P. 1214-1226.

119. Effect of filler on the thermal stability of polymethyl methacrylate / K.F. Paus, I.E. Illichev, A.D. Stolyarova, S.A. Sergeev // Plastic Masses. – 1986. – No 1. – P. 13-14.

120. Influence of dispersed fillers on structure and properties of PEHP / I.I. Fatoev, A.N. Gromov, V.G. Nazarov [et al.] // Plastic Masses. – 1991. – No 11. – P. 32-35.

121. / [Н.С. Козлов, Т.А. Николаева, М.М. Ревяко и др.] // Докл. АН БССР. Химия. – 1984. – Т. 28, № 4. – С. 344-346.

122. Zweifel H. Plastics Additives Handbook / H. Zweifel, R.D. Mayer, M. Schiller. – Carl Hanser Verlag GmbH & Co, 2009. – 1248 p.

123. On the Subject of Ageing / S. Gaier, G. Ryub, A. Gaissler, M. Guenot] // Polym. Mater. – 2008. – № 9. – С. 2-5.

124. Thermal oxidation of clay-nanoreinforced polypropylene / G. Gutiérrez, F. Fayolle, G. Régnier, J. Medina // Polym. Degrad. Stab. – 2010. – V.95, No 9. – P. 1708.

125. Thermal stability and oxygen resistance of polypropylene composites with fullerene/montmorillonite hybrid fillers /Q. Chen, T. Sai, Z. Fang, Z. Guo // J. Therm. Anal. Calorim. – 2021. – V. 146. – P. 1383-1392.

126. Дослідження термостійкості органопластиків на основі полісульфонаміду, армованих волокнами Кевлар / А.і. Буря, Н.Т. Арламова, Ван Сюйфэнь [та ін] // Полімерний журнал. – 2015. – Т. 37, № 4. – С. 387-395.

127. Paul D.R. Polymer nanotechnology: Nanocomposites / D.R. Paul, L.M. Robeson // Polymer. – 2008. – V. 49, No 15. – P. 3187-3204.

128. Camargo P.H.C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych // Mat. Res. – 2009. – V. 12, No 1. – P. 1-39.

129. Wang X. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture / X. Wang, X. Xu // J. Thermophys. Heat Tr. – 1999. – V. 13, No 4. – P. 474-480.

130. Chen G. Particularities of Heat Conduction in Nanostructures / G. Chen // J. Nanopart. Res. – 2000. – V. 2, No 2. – P. 199-204.

131. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles / [J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 78, No 6. – P. 718-720.

132. Xiea X.-L. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymermatrix: A review / X.-L. Xie, Y.-W. Mai, X.-P. Zhou // Mat. Sci. Engin. – 2005. – V. R 49. – P. 89-112.

133. Dima D. Dispersion of carbon nanotubes coated with iron (III) oxide into polymer composite under oscillating magnetic field / D. Dima, M. Murarescu, G. Andrei // Dig. J. Nanomater. Bios. – 2010. – V. 5, No 4. – P. 1009-1014.

134. Pomogailo A.D. Polymer-immobilized nanoscale and cluster metal particles / A.D. Pomogailo // Nanostructured Materials. – 1999. – V.12, No 1-4. P. 291-294.

135. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu.A. Kotov // J. Nanoparticle Res. – 2003. – No 5. – P. 539-550.

136. Баранов М.І. Отримання дисперсних матеріалів з мікронними, субмікронними та наноструктурними частинками речовини при електричному вибуху тонких металевих провідників / М.І. Баранов // Електротехніка і Електромеханіка. – 2012, № 4. – С. 45-49.

137. Кордубан О.М. Новий метод синтезу наноматеріалів для потреб нанотехнологій / О.М. Кордубан, Т.В. Крищук, М.М. Медведський // Доповіді НАН України. – 2021. – № 4. – С. 77-85.

138. Nazarenko O. Nanopowders produced by electrical explosion of wires / O.

Nazarenko // Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6). – Copenhagen, 2007.

139. Баранов М.І. Отримання дисперсних матеріалів з мікронними, субмікронними та наноструктурними частинками речовини при електричному вибуху тонких металевих провідників / М.І. Баранов // Електротехніка і Електромеханіка. – 2012, № 4. – С. 45-49.

140. Кушта Г.П. Рентгенографія металів / Г.П. Кушта. – Львів: Вища школа, 1979. – 386 с.

141. Волошин О.М. Одержання і дослідження впливу модифікованих форм фосфогіпсу як наповнювачів гнучколанцюгових полімерів на фізико-механічні та теплофізичні їх властивості: Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.16. / О.М. Волошин. – Рівне, 1993. – 135 с.

142. Eads L.G. Practical guide – Thermography / L.G. Eads, R.A. Epperly, J.R. Snell // Ashrae Journal. – 2000. – V. 42, No 3. – P. 51-55.

143. Малишев В.В. Технічна термодинаміка і теплопередача / В.В. Малишев, В.В. Крєтов, Т.М. Гладка. – К.: Університет «Україна», 2015. – 258 с.

144. Sidletskii V.A. Relaxation Transitions in Polyvinylchloride Containing a Nanodispersed Material / [V.A. Sidletskii, B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev] // J. Engin. Phys. Thermophys. – 2013. – V. 86, No. 4. – P. 856-862.

145. Zuru A.A. A new Technique for Determination of the Possible Reaction Mechanism from Non-isotermal Thermogravimetric Data / A.A. Zuru, R. Whitehead, D.L. Criffiths // Thermochim. Acta. – 1990. – V. 164. – P. 285-305.

146. Askadskii A.A. The Influence of Chemical Structure on the Thermal Characteristics of Polymers / A. A. Askadskii // Int. J. Polym. Mater. – 2006. – V. 24, No 1. – P. 95-105.

147. Thermal degradation analysis and XRD characterisation of fibre-forming synthetic polypropylene containing nanoclay / S. Zhang, T.R. Hull, A.R. Horrocks [et al.] // Polym. Degrad. Stab. – 2007. – V. 92. – P. 727-732.

148. Thermal stability of sulphur-containing polypyromellitimides / Yu.N. Sazanov, V.V. Kudryavtsev, V.M. Svetlichny [et al.] // Polymer Sci. A. – 1983. – V.

25, No 5. – P. 975-978.

149. Influence of defects in the chemical structure of polyimides on their heat resistance / A.K. Mikitaev, A.S. Beriketov, V.V. Korshak, A.G. Taova // Polymer Sci. A. – 1983. – V. 25, No 8. – P. 1691-1696.

150. Долбін І.В. Взаємозв'язок структури і термічних властивостей композитів на основі поліарилата / І.В. Долбін, А.І. Буря, Г.В. Козлов // Фундаментальні дослідження. – 2005. – № 3. – С. 39-41.

151. Kozlov G.V. Structure of the Polymer Amorphous State / G.V. Kozlov, G.E. Zaikov. – Utrecht-Boston: Brill Academic Publishers, 2004. – 465 p.

152. Kozlov G.V. The Fractal and Scaling Analysis of Chemical Reactions / [G.V. Kozlov, G.B. Shustov, G.E. Zaikov] // J. Appl. Polymer Sci. – 2004. – V. 93, No 5. – P. 2343-2347.

153. Ivanova V.S. Synergetics and fractals. Universality of mechanical behaviour of materials / V.S. Ivanova, I.R. Kuzeev, M.M. Zakirnichnaya. – Ufa: UGNTU, 1998. – 366 p.

154. Dolbin I.V. Structure and thermal stability of polymer materials: fractal model / I.V. Dolbin, A.I. Burya, G.V. Kozlov // High Temperature. – 2007. – V. 45, No 3. – P. 355-358.

155. Aharoni S.M. Correlations between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature / S.M. Aharoni // Macromolecules. – 1985. – V. 18, No 12. – P. 2624–2630.

156. Механізми зміцнення полімерних нанокомпозитів / [Г.В. Козлов, А.Х. Маламатов, А.І. Буря, Ю.С. Ліпатов] // Доповіді НАН України. – 2006. – № 7. – С. 148-152.

157. Sidletskii V.A. Application of the Fractal Approach to Determination of the Poisson Coefficient of Polymeric Systems / V.A. Sidletskii, B.B. Kolupaev // J. Engin. Phys. Thermophys. – 2003. – V. 76, № 4. – P. 937-941.

158. O'Shaughnessy B. Analytical Solutions for Diffusion on Fractal Objects / B. O'Shaughnessy, I. Procaccia // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 54. – P. 455.

Методичне видання

Вплив малих концентрацій нанодисперсних металічних наповнювачів на термічну стабільність композитів ПВХ. Методичний посібник для організації дослідницької навчальної діяльності з фізики для здобувачів вищої освіти з спеціальностей: Е5 Фізика та астрономія; А4.08 Середня освіта (Фізика та астрономія); А4.15 Середня освіта (Природничі науки) / Автори-укладачі: В. Сідлецький, А. Доцик.

Автори-укладачі:
Валентин Олександрович Сідлецький
Андрій Ігорович Доцик

Відповідальний редактор: к.п.н., доц. Мислінчук В.О.

Технічний редактор: А.І. Доцик
Комп'ютерна верстка: А.І. Доцик

Підписано до друку 29.10.2025 р.
Формат 60×84 1/16. Папір друкарський
Умов. друк. арк. 11,1.
Тираж 30 примірників.

Редакційно-видавничий відділ
Рівненського державного гуманітарного університету,
33028, м. Рівне, вул. С. Бандери, 12