

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

«На правах рукопису»

УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри ХТКМ

*В.А. Свідерський*  
В.А. Свідерський

« 16 » 05 2018 р.

## Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

спеціальність 161-Хімічні технології та інженерія

на тему Вплив УР-випромінювання на процес  
старіння віконних профілів з ПВХ

Виконав (-ла) студент (-ка) II курсу, групи Х17-61ч

Шадимська Олександра Миколаївна  
(прізвище, ім'я, по батькові)

*Шадимська*  
(підпис)

Науковий керівник д.т.н., проф. Петухов А.А.  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

*Петухов*  
(підпис)

Рецензент доц. кафедри МАХНВ, к.т.н., доц. Швед М.П.  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

*Швед*  
(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент *Шадимська*

Київ - 2018 року

560 "ел"

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

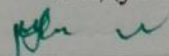
Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо - науковою програмою

Спеціальність 161-Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ХТКМ

 В.А. Свідерський

“ 23 ” 04 2018 р

ЗАВДАННЯ  
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Студентка Олександра Мелашова Ірина  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Вплив УФ-випромінювання на процес  
старіння біоміксових профілів з НЛВХ  
Науковий керівник дисертації Летунов Аркадій Дем'янович д.т.н., проф.  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “ 23 ” квітня 2018 року № 1208-с

2. Термін подання студентом дисертації 16 травня 2018

3. Об'єкт дослідження профільні вироби зі вторинного  
неізаціксованого поліетилену

4. Предмет дослідження вплив сонячної радіації на екструзійні  
профільні вироби зі вторинного неізаціксованого  
поліетилену

5. Перелік питань, які потрібно розробити Демонстрація аналіз існуючих  
технологічних процесів виробництва з НЛВХ - деструкція, технологія  
переробки в біоміксові профілі, рецептура біоміксових профілів та шляхи  
вирішення проблеми деструкції з допомогою підручних засобів, вплив  
впливу профілю на НЛВХ



6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу Объект исследования,  
экспериментальная линия для верификации профилей, зависимость  
коэффициента трения от температуры, зависимость  
коэффициента трения от скорости движения, зависимость  
коэффициента трения от скорости движения, зависимость  
коэффициента трения от скорости движения, зависимость  
коэффициента трения от скорости движения, зависимость
7. Орієнтовний перелік публікацій "Влияние аммиака на долговечность  
бронных профилей с НПВХ", "Выбор оптимального  
обладания для производства профилей, НПВХ"  
Влияние концентрации аммиака на долговечность канатов  
при разрыве канатов на основе алюминия НПВХ
8. Дата видачі завдання 01.10.2016

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
	<u>Отримання завдання</u>	<u>31.09.2016</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Розробка плану виконання</u>	<u>12.10.2016</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Аналіз наукової літератури</u>	<u>15.01.2017</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Вибір об'єктів і методів дослід.</u>	<u>20.04.2017</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Розробка експеримент. ліній</u>	<u>30.05.2017</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Виконання дослідів профилей</u>	<u>12.09.2017</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Виконання дослідів тривалості</u>	<u>15.10.2017</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Виконання дослідів тривалості</u>	<u>20.12.2017</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Виконання дослідів тривалості</u>	<u>10.02.2018</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Написання статей</u>	<u>12.03.2018</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Виконання дослідів тривалості</u>	<u>10.05.2018</u>	<u>вскон.</u>
	<u>Виконання дослідів тривалості</u>	<u>14.05.2018</u>	<u>вскон.</u>
	Нормоконтроль		

Студент  
 Науковий керівник дисертації

[Підпис] В.М. Стадницька  
 (ініціали, прізвище)  
[Підпис] Н.Д. Тарбулак  
 (ініціали, прізвище)



## РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація на тему «Вплив УФ-випромінювання на процеси старіння віконних профілів з НПВХ»: 72 с., 18 рис., 7 табл., 3 додатки, 27 посилань.

Об'єкт дослідження: віконні профілі зі вторинного НПВХ.

Мета дослідження: визначення ступеня втрат окремих експлуатаційних властивостей НПВХ після багаторазового УФ-випромінювання та термічного навантаження вторинного НПВХ, обґрунтування можливості подальшого використання для екструзії віконних профілів.

Методи дослідження: Визначення реологічних властивостей методом показника текучості розплаву, методи визначення міцності на розрив та відносного видовження, визначення модуля пружності на згинання, дослідження на відносне зсідання після опромінювання.

Досліджений вплив УФ-випромінювання на характеристики профільних виробів та вплив вмісту наповнювача на стійкість до дії УФ-випромінювання.

Встановлено вплив ультрафіолетового випромінювання на характеристики профільних виробів з вторинного непластифікованого полівінілхлориду з різним вмістом крейди, а саме на показник текучості розплаву (реологічні характеристики), міцність при розриві та видовженні профільного виробу, модуль пружності при згинанні, зсідання розмірів.

ВТОРИННИЙ НПВХ, КРЕЙДА, УФ-ВИПРОМІНЮВАННЯ, ВІКОННІ  
ПРОФІЛІ

## ABSTRACT

Master's dissertation "The influence of UV radiation on ageing process in window profiles based on uPVC": 72 pp., 18 fig., 7 tab., 3 applications, 27 references.

Object of study: window profiles based on recycled uPVC.

Objective: determining influence of UV radiation and thermal influence on rate of working properties loss of window profiles based on recycled uPVC, substantiation possibility further extrusion window profiles.

Methods; determining the rheological properties of melt flow index, methods for determining the tensile strength, methods for determining modulus of flexure, determining the relative bloating after influence of UV radiation.

Investigated influence of UV radiation on properties of profiles and influence of shalk content on resistant to UV radiation.

Determining influence of UV radiation on properties of profiles based on recycled uPVC with different shalk content. Melt flow index, tensile strength, modulus of flexure, relative bloating was determined after influence of UV radiation.

RECYCLED UPVC, SHALK, UV RADIATION, WINDOW PROFILES

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	8
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1 Загальні відомості про ПВХ.....	13
1.2 Деструкція ПВХ.....	16
1.2.1 Механізм впливу УФ-випромінення.....	22
1.3 Віконні ПВХ профілі: загальна характеристика процесу виробництва.....	26
1.4. Рецептура композицій для виготовлення віконних профілів.....	31
1.4.1 Вплив карбонату кальцію на стійкість до УФ – опромінення.....	34
1.5 Висновки .....	36
2 МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	37
2.1 Матеріали для проведення досліджень.....	37
2.2 Методики дослідження.....	39
2.2.1 Одержання зразків профілів з крихти композицій НПВХ .....	40
2.2.2 Визначення реологічних властивостей.....	42
2.2.3 Камера для витримки під УФ-опроміненням .....	44
2.2.4 Визначення міцності та відносного видовження.....	45
2.2.5 Визначення модуля пружності при згинанні .....	47
2.2.6 Визначення зсідання профілів після УФ-опромінення.....	50
2.3 Математична обробка експериментальних даних.....	50
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	52
3.1 Визначення показника текучесті розплаву.....	52
3.2 Визначення умовної міцності та відносного видовження .....	53
3.3 Вплив опромінення на зовнішній вигляд .....	56
3.4 Визначення модуля пружності після УФ-опромінення .....	57
3.5 Визначення зсідання профілів після УФ-опромінення.....	60
ВИСНОВКИ.....	62
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	63
ДОДАТОК А.....	66
ДОДАТОК Б .....	68
ДОДАТОК В.....	69

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

НПВХ – непластифікований полівініл хлорид

ПТР – показник текучості розплаву

УФ-випромінювання – ультрафіолетове випромінювання

ПАР – поверхнево активні речовини

ММР – молекулярно масовий розподіл

## ВСТУП

Актуальність теми. В епоху боротьби за зниження енерговитрат за всіма напрямками діяльності і життя людини, економія на опаленні житла стала важливою. Значна частка витрат припадає на вікна. Зараз масово рекламуються вікна з пластиковими рамами.

Профілі з непластифікованого полівінілхлориду (НПВХ) дійсно дали змогу створити конкурентні з деревинними вікна завдяки:

- багатокamerній системі з високими тепло- і шумоізолюючими характеристиками;
- пластику, стійкому до дії зовнішнього середовища;
- безперервному екструзійному методу виробництва;
- плоскій, гладкій, певного кольору поверхні профілів;
- більш дешевій вихідній сировині і рам в цілому;
- швидкий монтаж при заміні вікон або установці нових.

Залишається проблемою довговічність рам з НПВХ, яка залежить як від стійкості його конфігурації і конформації, так і міцності хімічних зв'язків СІ та його полярних груп з макромолекулами ПВХ. Пластикові вікна широко використовуються з кінця сімдесятих – початку вісімдесятих років минулого століття. За експертною оцінкою, основну масу побутових відходів складають профілі ПВХ від непридатних і заміненних вікон і дверей. Сьогодні в ряді країн, у тому числі і у нас, вони йдуть на вторинну переробку. При цьому додаткові операції, такі як сортування відходів, видалення фурнітури, а також відмивання вторинної сировини при нинішніх цінах на ПВХ і аддитиви не тільки не роблять процес збитковим, але і дають певний прибуток. Частина наших виробників ПВХ-профілів працюють на вторинній сировині.

Глибоких та повних досліджень впливу часу і навколишнього середовища на рами пластикових вікон не проводилося, у тому числі впливу



УФ-випромінювання та багаторазовому термічному навантаженню при повторних переробках, що підтверджує актуальність теми.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є визначення ступеня втрат окремих експлуатаційних властивостей НПВХ після багаторазового УФ-опромінювання та термічного навантаження вторинного НПВХ, обґрунтування можливості подальшого використання для екструзії віконних профілів.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

1. Здійснити аналіз протікання технологічних, механічних та фізичних процесів у існуючих виробництвах екструзії віконних профілів з НПВХ;
2. Виконати УФ-опромінювання зразків вторинного НПВХ;
3. Провести порівняльні фізико-механічні випробування зразків елементів профілів з вторинного НПВХ;

Об'єкт дослідження – профільні вироби зі вторинного НПВХ.

Предмет дослідження – Вплив сонячної радіації на екструзійні профільні вироби зі вторинного непластифікованого полівінілхлориду.

Методи дослідження – для вирішення поставлених завдань використовувались стандартні методики та сучасні реологічні та фізико-механічні методи досліджень.

Наукова новизна одержаних результатів: Встановлено вплив ультрафіолетового випромінювання на характеристики профільних виробів з вторинного непластифікованого полівінілхлориду з різним вмістом наповнення крейдою, а саме на показник текучості розплаву (реологічні характеристики), міцність при розриві та видовженні профільного виробу, модуль пружності при згинанні, зсідання розмірів.

Практичне значення отриманих результатів:

- отриманні реологічні криві являються базою для розрахунків потужності обладнання, вибору геометрії та продуктивності екструзійного обладнання для переробки вторинного не пластифікованого полівінілхлориду;

- виявлені недоліки світлостабільності даних композицій та розроблені рекомендації для композиції для зовнішнього використання.

Апробація роботи. Основні результати досліджень були представлені на XI міжнародній науково-технічній WEB-конференції «Композиційні матеріали», VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології.

Публікації. Основні положення та науково-практичні результати опубліковані у 3 статтях.

## 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

На цей момент практично у всіх галузях промисловості широко використовуються полімерні матеріали, і серед них одне з провідних місць займає полівінілхлорид, загальний обсяг випуску якого займає третє місце після поліетилену та поліпропілену. Обсяг виробництва та споживання ПВХ-сировини продовжує зростати та в 2017 досяг приблизно 53,7 млн. тон та 43,3 млн. тон відповідно. Найбільш крупним виробником та споживачем ПВХ на даний момент є Китай: 22,9 та 16,3 млн. тон відповідно [1].

Полівінілхлорид знайшов широке використання при виготовленні труб, профілів, кабелів, плівок та інших виробів. В структурі споживання ПВХ орієнтовно 1/5 частини пластика, що виробляється, припадає на виготовлення профілів з жорсткого непластифікованого ПВХ (НПВХ). Це є найкращий матеріал для виробництва складних віконних профілів. Він володіє гарною погодостійкістю, помірною міцністю, відноситься до самозгасаючих матеріалів. Найбільш дешевий з конструкційних пластмас аналогічних характеристик. Але одночасно з низькою переваг НПВХ в експлуатації (водонапірні труби, віконні профілі) має ряд особливостей, які необхідно обов'язково враховувати при виборі екструзійної технології переробки і обладнання: обмежена термостійкість ПВХ, висока в'язкість розплаву, необхідність видалення залишків мономеру після полімеризації та можливі в розплаві продукти деструкції [1, 2].

Композиція на основі НПВХ повинна складатися так, щоб отримати хорошу стійкість виробів до атмосферних дій: зберегти колір, форму, розміри виробу, їх механічні та інші експлуатаційні властивості. Для забезпечення прийнятних характеристик при довгостроковій експлуатації виробів з НПВХ поза приміщеннями потрібно хороше розуміння механізмів руйнування ПВХ і впливу на процес наповнювача, добавок композиції і технології переробки для збереження властивостей НПВХ.



Композиції НПВХ для зовнішнього застосування піддаються різноманітним атмосферним впливам. Сонце, циклічна зміна температури, дощ, сніг та спека впливають на довгострокові характеристики виробів із НПВХ. З плином часу білі композиції жовтіють, а забарвлені блякнуть. Міцність матеріалу знижується. Поглинуте або відбите хімічною структурою сонячне світло, особливо його УФ-діапазон, є достатнім для розриву хімічних зв'язків в ПВХ.

Композиції НПВХ можуть перероблюватися як в гранульованому, так й в порошкоподібному вигляді. Гранульовані композиції можна переробляти на одноступінчатих екструдерах, порошкоподібні – на двохступінчатих. При першій та при другій екструзії необхідно досягати однакової мети – одержання безперервного профілю з якісного гетерогенного за складом і гомогенного за температурою розплаву. Але принципи переробки на них практично діаметрально протилежні. Існують важливі відмінності між рецептурами при отриманні однакових виробів. Ці відмінності включають кількість наповнювача, стабілізатора; баланс мастил та кількість модифікатора переробки [3].

Питання створення конкурентноспроможної продукції є важливим та актуальним на даний момент, тому в дисертації розглянуто один з важливих факторів віконних систем – вплив сонячної радіації на довготривалість систем, можливість варіантів покращення стійкості віконних профілів до сонячної радіації. Проаналізуємо фактори, що впливають на вказану проблему, починаючи з вихідних матеріалів, існуючих технологій, обладнання та інших впливових складових процесів переробки та експлуатації.

## 1.1 Загальні відомості про ПВХ

Полівінілхлорид представляє собою синтетичний термопластичний полярний полімер, отриманий полімеризацією вінілхлориду в масі, суспензії або емульсії. Звичайне позначення полівінілхлориду на українському ринку - ПВХ, але можуть зустрічатися і інші позначення: PVC (полівінілхлорид), PVC-P або FPVC (пластифікований полівінілхлорид), PVC-U або RPVC, або UPVC, або UPVC (непластифікований полівінілхлорид), CPVC або PVCC, або PVCC (хлорований полівінілхлорид), HMW PVC (високомолекулярний полівінілхлорид) [2]. На його основі отримують як жорсткі матеріали (конструкційні), що використовують в будівництві, електротехніці, сільському господарстві, так і м'які еластичні пластикати, що є основою штучних шкір, лінолеуму, оздоблювальних матеріалів, тентів, ізоляційних, палітурних матеріалів і т.д. Різноманіття властивостей ПВХ матеріалів досягається не тільки відмінностями параметрів самого полімеру, його суспензійних, мікросуспензійних, емульсійних і масових марок, але й широким колом добавок як полімерного характеру, так і низькомолекулярної природи [2, 4].

На даний момент в промисловості найбільш актуальними є суспензійний та емульсійний методи полімеризації вінілхлориду. Продукти полімеризації отримані даними методами мають ряд значних відмінностей [3,4, 7]. Найбільш зовні помітна відмінність між цими типами полімеризації в розмірі частинок продукту. Розмір частинок суспензійно гополімеру знаходиться в межах від 60 до 300 мкм, в той час як розмір частинок емульсійного ПВХ лежить в межах від 0,2 до 1,5 мкм [5, 7]. Через складність видалення ПАР та інших добавок з готового продукту емульсійний ПВХ значно забруднений в порівнянні з суспензійним, й менше використовується в жорстких та напівтверді виробках [4].

Суспензійний ПВХ переробляється у виробі каландруванням, екструзією, литтям під тиском і пресуванням. Він використовується для виробництва жорстких, а також напівм'яких і м'яких, так званих пластифікованих, пластичних мас. Емульсійний ПВХ переробляється у виробі пресуванням, каландруванням, екструзією, а також в м'які виробі з паст (пластизолі) [6]. Частка емульсійного ПВХ в загальному обсязі виробництва поступово зменшується, хоча він знаходить застосування для отримання пластизолів. Зростає частка суспензійного ПВХ, що застосовується для виготовлення труб, листів, плівки, бутлів, віконних рам та інших видів профілів. Частка суспензійного ПВХ в загальному обсязі виробництва складає в даний час 75-80%.

Характерними особливостями ПВХ, завдячує саме наявності зв'язків C – Cl, що обумовлює його полярність, порівняно високу механічну міцність (при розтягу 40-60 МПа, при згині 80-120 МПа [6]), жорсткість, малу розчинність полімеру в більшості розчинників, обмежену розчинність у кетонах, складних ефірах, хлорованих вуглеводнях. Він стійкий до дії вологи, кислот, лугів, розчинів солей, бензину, гасу, жирів, спиртів і промислових газів: NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HF. Однією з найважливіших особливостей цього полімеру є його самозгасання, що обумовлено високим вмістом Cl, що робить його привабливим саме в сфері виробництва будматеріалів.

ПВХ характеризується також дуже широким молекулярно-масовим розподілом (ММР) – молекулярна маса різних фракцій полімеру однієї марки може змінюватися в кілька десятків разів, від 6000 до 160000. Ступінь полімеризації ПВХ становить 200-2500 [12]. Зі збільшенням конверсії мономера полідисперсність ПВХ збільшується. Присутність значної кількості макромолекул з низькою молекулярною масою, які пластифікують високомолекулярну частину полімеру, полегшує переробку ПВХ, одночасно знижуючи його термостабільність і фізико-механічні властивості, зокрема морозостійкість.



На практиці молекулярну масу ПВХ характеризують за допомогою константи Фікентчера,  $K = 1000k$ . Значення  $k$  знаходять з рівняння:

$$\lg \eta_{\text{від}} = (75k^2c / 1 + 1,5c) + kc, \quad (1.1)$$

де  $\eta_{\text{від}}$  – відносна в'язкість розчину при 25 °С;  $c$  – концентрація розчину ПВХ, г / мл, зазвичай 0,5 або 1 г / 100 мл розчинника.

Як розчинник використовують циклогексанон (ГОСТ 14040) або дихлоретан.

$$\eta_{\text{від}} = t / t_0, \quad (1.2)$$

де  $t$  – час течії розчину;  $t_0$  – час закінчення розчинення.

Але константа Фікентчера має певні недоліки в використанні: не дає гарної кореляції з молекулярною масою внаслідок великої різниці в будові молекул та чистоти промислових партій полімеру, одержаного різними виробниками та має різні варіанти методики визначення, через стандарти прийняті в різних країнах. Тому у ряді випадків молекулярну масу ПВХ характеризують за значенням наведеної в'язкості 0,5% відсоткового розчину ПВХ в циклогексаноні при 20 °С [7].

У випадку неластифікованого ПВХ збільшення молекулярної маси мало впливає на межу міцності та модуль пружності при розтягуванні [8]. Але при пониженні  $K$  полімеру нижче 55, міцнісні властивості жорсткого (НПВХ) ПВХ значно падають. Це пояснюється тим, що в надто низькомолекулярному полімері присутні більш короткі полімерні ланцюги. Вважається що для гарних міцнісних властивостей ПВХ необхідно переплетення полімерних ланцюгів, щоб утворювалися області кристалічності [9]. Якщо переплетення буде відсутнє, то утворення областей кристалічності буде ускладнене, що не дає можливості досягти значний міцнісних властивостей. Ударостійкість НПВХ також залежить від молекулярної маси полімеру [10], й при використанні полімерів з великою молекулярною масою необхідно, щоб полімер повністю розплавлявся при переробці – тоді буде досягнуте підвищення ударостійкості.

Збільшення молекулярної маси грає важливу роль й для стійкості полімеру до атмосферного впливу, стійкості до стирання, міцності на розрив, деформації при підвищених температурах та опору динамічним навантаженням на згин. Недоліком збільшення молекулярної маси може бути зменшення блиску поверхні, але в цьому випадку важливу роль відіграють умови переробки [5].

Але на відміну від попередніх властивостей та реології при переробці притаманних аморфним полімерам, у випадку ПВХ спостерігається різка аномалія реологічних властивостей. [5, 6, 11]. Течія ПВХ обумовлена надмолекулярними структурами (при температурах нижче температури плавлення кристалітів), тобто не можна очікувати однозначної залежності в'язкості полімеру від його молекулярно-масової характеристики, подібно спостереженням для інших аморфних полімерів. Отже не можливо оцінювати ступінь впливу молекулярної маси на реологічні властивості ПВХ не враховуючи механотермічну передісторію полімеру та температуру. [11]

## 1.2 Деструкція ПВХ

Одним з важливих моментів при роботі з ПВХ є вирішення проблеми його деструкції, бо цей полімер є одним з найменш стабільних карбонантогових промислових полімерів, що створює проблеми при переробці полімеру та експлуатації. З літератури [8-10, 12, 13] присвяченій дослідженню розпаду ПВХ під впливом тепла, різного роду випромінюванням, кисню та озону, відомо, що основними напрямками розпаду є дегідрохлорування, окиснення, деструкція та структурування.

Деструкція ПВХ неминує призводить до утворення потенційних активних центрів і формування блоків полієнових послідовностей (ППС). Це супроводжується зміною початкового забарвлення полімеру внаслідок утворення хромофорних угруповань і істотним погіршенням його фізико-механічних і експлуатаційних характеристик. Саме ці реакції ініціюються

при відносно невисоких температурах і тому визначають практично весь процес розкладання ПВХ.

Характерною реакцією для ПВХ є структурування. При зшиванні відбувається перетворення лінійних макромолекул в розгалужені і, в результаті, в зшиті тривимірні структури; при цьому значно погіршується його здатність до переробки. При жорстких енергетичних впливах можливо розкладання полімеру з розривом макроланцюга. Можуть спостерігатися реакції ароматизації, карбонізації, графітизації і т. п. [7].

Термічний розклад ПВХ при нагріванні в широкому інтервалі температур (до 325 °С і вище) протікає переважно в дві стадії. Перша стадія (максимум 270 °С) відповідає в основному процесу інтенсивного дегідрохлорування ПВХ [12]. Друга стадія (максимум 247 °С) характеризується крекінгом утворених полімерних продуктів, що містять в макромолекулах блоки з сполученими подвійними С = С-зв'язками. При температурах вище 325 °С відбувається карбонізація продукту, що приводить до утворення вільного вуглецю. Перший процес представляє найбільший інтерес, оскільки при переробці ПВХ і експлуатації матеріалів або виробів на його основі реально використовувані температури не перевищують 325 °С. Імовірнісні напрямки деструкції ПВХ визначаються головним чином будовою основного ланцюга. Згідно з літературними даними [8,10], будова макромолекул ПВХ визначає температуру їх розпаду не нижче 200 °С; проте термічна стабільність реального полімеру набагато нижче через наявність в макромолекулах різних дефектних угруповань. За рахунок побічних і вторинних реакцій, що протікають в ході полімеризації, випадкових актів елімінування HCl і окислення ПВХ при його виділенні та зберіганні структура реальних полімерних ланцюгів виявляється на окремих ділянках зміненою. Первинний полімер містить чотири специфічних типи дефектів, які суттєво впливають на зниження термічної стабільності ПВХ. Це внутрішні алільні структури, 2,4-дихлоро-*n*-бутил відгалуження, довгі відгалуження і 1,3-ді (2-хлор етил) розгалуження. Розгалуження будь-якого



виду, лабільні структурні фрагменти макромолекул ПВХ, такі як атом хлору при третинному атомі вуглецю, а також ненасичені структури з атомами хлору в  $\beta$ -положенні у > C = C < -зв'язку значно знижують термічну стабільність макромолекул. Макромолекули ПВХ зазвичай містять кінцеві активні угруповання (лабільні оксовінілен-хлоридні угруповання -CO-CR = CH-CHCl-CH<sub>2</sub>-, кінцеві -C = C- зв'язку і т. п.), тому в початковий період розпаду реакція елімінування HCl протікає переважно з кінців макромолекул. Одночасно викид HCl відбувається з будь-якого дефектного ділянки макромолекули, але зі значно меншою константою швидкості.

При цьому аномальні структури («структурні дефекти») при руйнуванні функціонують як вихідні точки послідовного відщеплення HCl, генеруючи утворення полієнових послідовностей, які в середньому містять від 3 до 20 подвійних зв'язків [4].

Таким чином, термічне дегідрохлорування ПВХ призводить до утворення полієнових послідовностей. Формування полієнових послідовностей, довжина яких перевищує довжину шести подвійних зв'язків, супроводжується зміною кольору. Хромофорний ефект спостерігається (вже при відщепленні 0,2% HCl) у вигляді жовтого забарвлення, що переходить при подальшій деструкції послідовно в помаранчева, червоне і коричневе до чорного.

Полієнові послідовності також піддаються окисленню киснем повітря, фотоперетворення [14], беруть участь в процесах зшивання, а також служать джерелами утворення ароматичних з'єднань, коли полімер нагрівається до високих температур (наприклад, при горінні) [2].

Процес відриву молекули HCl з утворенням полієнових послідовностей триває до тих пір, поки подовження ланцюга сполучення дає вигреш енергії. Так як полієни, формування яких ініціюється руйнуванням лабільних структурних дефектів, містять в середньому від 3 до 20 подвійних зв'язків, можна очікувати зупинку процесу деградації або його істотного сповільнення при низького ступеня інтенсивності протікання реакції. Проте, якщо деяка

кількість виділеної HCl залишається в системі, дегідрохлорування не сповільнюється, а його швидкість може значно зрости. Така автокаталітична поведінка є дуже важливим моментом термічної деградації ПВХ. Її початок супроводжується збільшенням числа полієнових послідовностей, що вказує на те, що має місце ініціювання зростання полієнів за рахунок мономерних ланок, які до цього моменту зберігали свою стабільність. Хлористий водень також може каталізувати або зростання існуючих полієнів, або реакції, що інгібують циклізацію, яка вкорочує довжину полієнових послідовностей [4].

Передбачається, що реакція дегідрохлорування ПВХ може протікати за молекулярним, вільнорадикальним чи іонним (або іонно-молекулярним) механізмом. Молекулярний механізм деструкції ПВХ в сучасній інтерпретації [10] передбачає протікання в ПВХ двох послідовних процесів: мономолекулярного відщеплення хлористого водню, при цьому утворюються подвійні зв'язки, розташовані в макромолекулі полімеру за законом випадку (статистичне дегідрохлорування) і елімінування HCl, активований подвійним зв'язком  $C=C$ ; в результаті цього процесу утворюються подвійні зв'язки, розташовані поруч з вже наявними, внаслідок чого виникають полієнові послідовності.

Радикально-ланцюгової механізм включає в себе утворення вільних радикалів і подальше їх дегідрохлорування шляхом прямого відщеплення хлористого водню або через стадію попереднього утворення атомарного хлору. зростання ланцюга перетворень переривається при рекомбінації вільних радикалів.

Іншим механізмом процесу термічної деструкції ПВХ є іонний механізм, заснований на аналізі природи C-Cl-зв'язків і залежності їх енергії від міжатомних відстаней [10]. Процес починається з поляризації C-Cl-зв'язку (за рахунок посилення теплового руху) і пов'язаного з ним перерозподілу електронної щільності в сусідній метиленовій групі, що призводить до утворення чотиричленного іонного комплексу [12], який розпадається з

виділенням  $\text{HCl}$  і утворенням подвійного зв'язку в молекулі ПВХ. Після втрати макромолекулою полівінілхлориду першої молекули хлористого водню утворюється подвійний зв'язок, а сусідній атом хлору через аліільну активацію стає більш лабільним. Починається послідовний відрив молекул  $\text{HCl}$  по ланцюговому механізму.

Однак розглядаються й інші варіанти механізму терморозпаду ПВХ [12], зокрема іонно-молекулярний і вільно-радикальний механізми, що протікають одночасно, або іонний і вільно-радикальний механізми з переважанням одного з них в залежності від умов проведення процесу.

Таким чином, основною реакцією, що характеризує процес деструкції ПВХ при помірних температурах, є дегідрохлорування ПВХ, яке починається з втрати лабільних хлоридних груп у вигляді  $\text{HCl}$  і протікає по ланцюговій реакції, з утворенням в макромолекулах одиничних  $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків і полієнів (рис. 1.1).

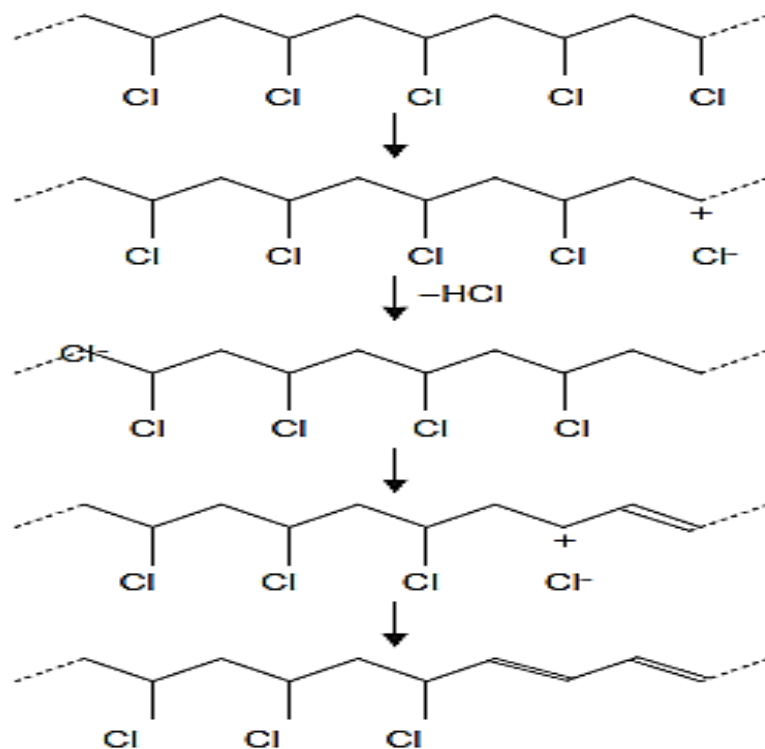


Рисунок 1.1 - Схема процесу деструкції ПВХ



Аж до температури 327 °С HCl є основним летючим продуктом (96-99,5% мол.). Експериментально спостерігається, що майже весь HCl може елімінувати з ПВХ вже при 227 °С. При цьому, відповідно до експериментальних даних, швидкість статичного елімінування HCl практично не залежить від природи ПВХ і є фундаментальною характеристикою полімеру.

У цих умовах утворюються переважно ППС з транс-конформацією полімерних ланцюгів. З підвищенням температури частка ППС в макромолекулах зростає.

Після деякого індукційного періоду утворення полієнів супроводжується зшиванням макроланцюга ПВХ, як правило, за рахунок взаємодії блоків, що знаходяться в різних макромолекулах. При цьому змінюється ММР, ПВХ що зазнав деструкції. Реакція зшивання прискорюється під впливом HCl. Реакції розриву макроланцюга при температурах до 325 °С практичного значення не має.

Таким чином, основною стадією розкладання ПВХ при температурах до 325 °С є дегідрохлорування, що протікає зі збереженням полімерного вуглецевого ланцюга і утворенням різної протяжності ППС з транс- і в меншій мірі цис-конформацією. ППС сусідніх молекулярних ланцюгів, зближуючись, взаємодіють з утворенням конденсованих ароматичних структур. В результаті утворюється полімерний вуглецевий продукт у вигляді пакетів паралельних ароматичних шарів вуглецю, пов'язаних з сусідніми пакетами шарів сполученими полієновими ланцюжками. Як наслідок, зменшується гнучкість макромолекул, утворюються зшивання, з'являється забарвлення у полімеру (від світло-жовтого до чорного) [4].

Термоокисна деструкція ПВХ. В реальних умовах процес деструкції ПВХ протікає в присутності кисню, тому найбільший інтерес представляє розгляд саме такого процесу. Термоокисна деградація ПВХ починається при значно нижчих температурах, ніж реакції термічного дегідрохлорування. Наявність кисню повітря помітно прискорює деструкцію ПВХ [12]. При

аналізі процесу термоокисної деструкції полівінілхлориду необхідно відзначити наступні характерні особливості процесу:

- різке збільшення швидкості дегідрохлорування ПВХ;
- деградацію макроланцюга полімеру;
- інгібування процесу зшивання макроланцюга;
- зменшення швидкості зміни забарвлення ПВХ.

Первинним процесом термоокисної деструкції ПВХ є окислення полімеру з формуванням відповідних кисневмісних угруповань, в першу чергу гідроперекисів, які, руйнуючись, переходять в карбонільні  $>C=O$ -групи. У більшості випадків спостерігається утворення  $>C=O$ -груп з атомом Cl в  $\beta$ -положенні. Такі поєднання різко активують елімінування HCl з утворенням активних кінцевих угруповань [12]. Утворення різних кисневмісних угруповань (карбонільних, гідроксильних, ефірних і ін.) в макромолекулах ПВХ відбувається по всій ймовірності в результаті взаємодії кисню з подвійними  $>C=C<$ -зв'язками. Тому після утворення деякої порогової кількості  $>C=C<$ -зв'язків каталітична дія кисню на реакцію дегідрохлорування різко збільшується. В кінцевому підсумку це призводить до автокаталітичного елімінування HCl [4].

Взаємодія кисню зі сполученими полієновими структурами призводить до зменшення довжини пов'язаних полієнових послідовностей і утворення радикалів.

В даній роботі основною метою є розгляд явище старіння від УФ-випромінення, а отже детального розгляду потребують саме УФ-стабілізатори, та перед цим необхідно розглянути сам механізм деструкції та старіння під впливом УФ-випромінення.

### 1.2.1 Механізм впливу УФ-випромінення

Віконні профілі на основі НПВХ постійно піддаються різноманітним атмосферним впливам – це сонячний світ, циклічна зміна температури, дощ,

сніг та спека – ці фактори впливають на довготривалісні характеристики виробів, що виготовленні з ПВХ. З плином часу білі суміші набувають жовтого кольору, а потім вицвітають практично до початого кольору, в той час як забарвлені суміші блякнуть. Твердість в випадку жорстких ПВХ також підвернена негативному впливу при зовнішній експлуатації [21].

При абсорбуванні хімічною структурою сонячного світла, особливо його ультрафіолетовий (УФ) діапазон, що має довжину хвилі від 290 до 400 нм, є достатнім для розриву більшості хімічних зв'язків в полімері. До того ж видиме світло з довжиною хвилі 400-500 нм також має енергію, шкідливої потужності, особливо для більш слабких хімічних структур, такі як подвійні зв'язки, зпряжені подвійні та розгалужені структури [2]. Важливими хімічними структурами, які здатні абсорбувати сонячне випромінення, що призводить до деструкції, є зпряжені подвійні зв'язки та діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ).

Розрив хімічного зв'язку призводить до утворення вільних радикалів, які ініціюють процеси руйнування в полімері. Руйнування починається з абсорбування світла насиченими зв'язками. Нагрітий ПВХ прагне утворити пожовтівші структури, що пов'язано з виникненням зпряжених подвійних зв'язків. Ці зв'язки руйнуються під впливом тепла та радикалів, що присутні в процесі полімеризації, що викликано нагрівом ПВХ-смоли для сушіння, нагрівом протягом змішування та нагрівом в процесі плавлення.  $\text{TiO}_2$  є сильним абсорбентом в УФ-діапазоні.

Другою стадією руйнування ПВХ є розрив зв'язків світлом та утворення вільних радикалів з подальшим авто окисленням. Стадію ініціювання можна представити у наступному вигляді (рис.1.2)

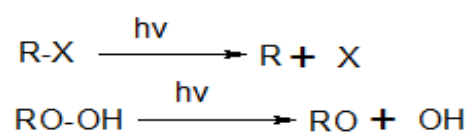


Рисунок 1.2 - Стадія ініціювання

Стадія продовження автоокислення включає приєднання кисню до вільних радикалів з утворенням пероксирадикалів, які віднімають водень від полімеру й утворюють гідро пероксиди. Як продемонстровано на рисунку (рис.1.2) ці гідро пероксиди генерують вільні радикали. Відповідно, виникає автоприскорення реакції окиснення (рис.1.3)

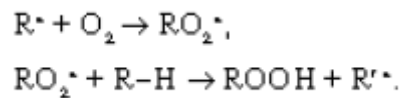


Рисунок 1.3 - Друга стадія окиснення

Додатково до окислення ПВХ втрачає HCl. Це виражається в утворенні більш спряжених подвійних зв'язків. Радикал хлору вступає до реакції деполімеризації (рис 1.4). [22,23]

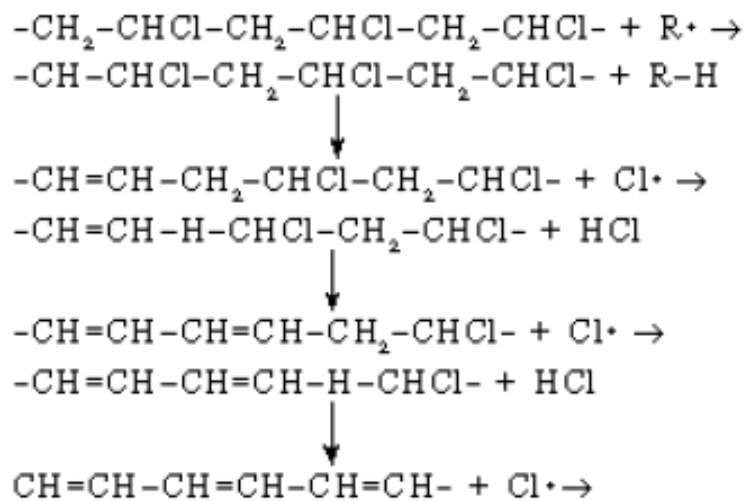


Рисунок 1.4 - Реакція деполімеризації

Ці спряжені подвійні зв'язки абсорбують світло. Оскільки число спряжених подвійних зв'язків в ряду збільшується, поглинання світла зміщується в бік більших довжин хвиль [22]. Коли кількість подвійних зв'язків дорівнює восьми чи більше, поглинання відбувається в синьому діапазоні видимого спектру, й таким чином, полімер жовтіє.

Відомо, що ПВХ з часом жовтіє, а потім вицвітає. Це пов'язано з окисненням. Гідроксильні радикали, продукти окиснення, приєднуються до подвійних зв'язків з метою розриву довгої послідовності зпряжених подвійних зв'язків (які викликають пожовтіння) на більш короткі послідовності й втрачають жовтизну. На рисунку 1.5 наведено приклад подібної реакції.

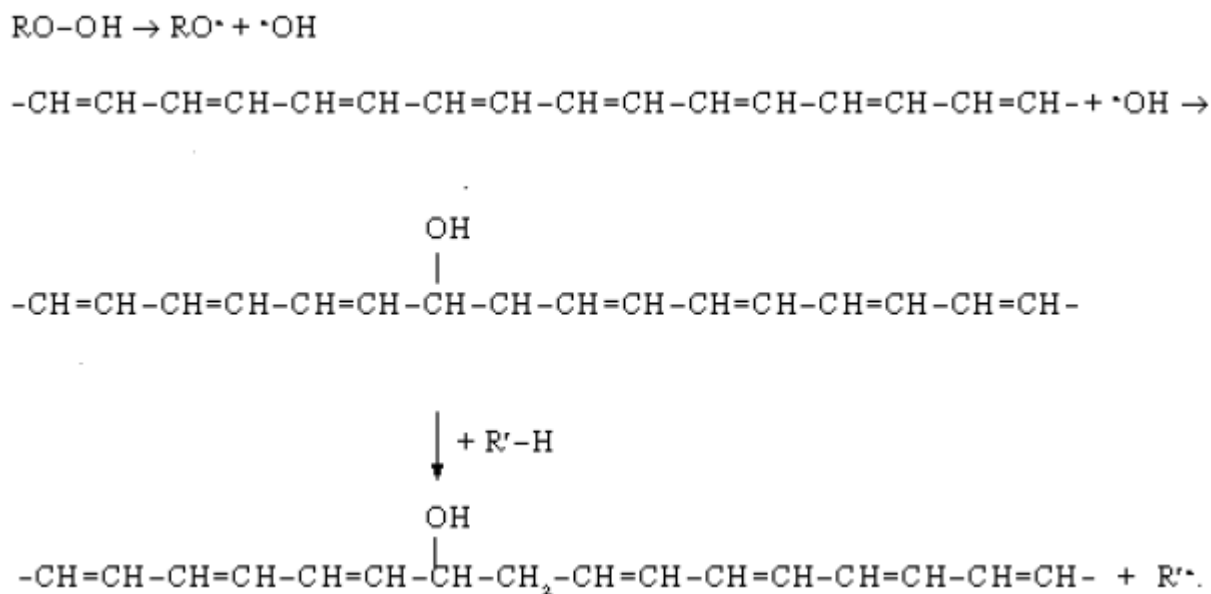


Рисунок 1.5 - Реакція «втрати» кольору

Іншими продуктами окиснення є спирти, кетони та альдегіди, а також ділення ланцюга [23]. Реакції наведені на рисунку 1.6.

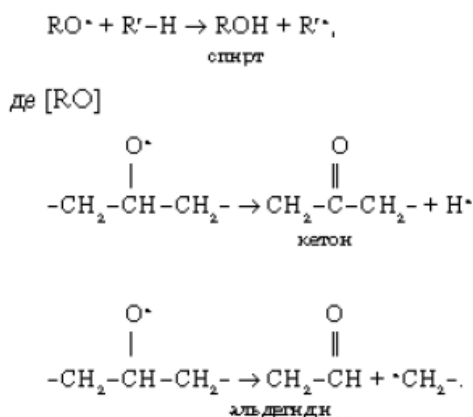


Рисунок 1.6 – Продукти окиснення



Згадані вище продукти реакції є водосприйнятливими або водорозчинними. Вони втрачають адгезію до поверхні у випадку доща, що призводить до утворення мікротріщин чи ерозії поверхні. При руйнуванні на поверхні матриці, що зв'язує ПВХ, на поверхню виходить  $TiO_2$  й наповнювачі, що використовуються в компаундах для виготовлення віконних профілів. Це виражається в утворенні білого порошку. Через виникнення мікротріщин та ділення ланцюгів полімеру поверхня стає крихкою.

### 1.3 Віконні ПВХ профілі: загальна характеристика процесу виробництва

Віконні профілі один з найпоширеніших видів профільних виробів з не пластифікованого полівінілхлориду, які сертифікуються за ДСТУ Б В.2.7-130:2007 [15] й належать до класу складно профільних виробів закритого типу за класифікацією, що була запропонована ще в 70х роках вітчизняними авторами [16,17] й хоча досі є актуальною, але не загальноприйнятою.

В першій частині розділу були представлені загальні властивості та характеристики чистого ПВХ, який непридатний для переробки, тому коли згадують в літературі ПВХ мають на увазі саме композиції на основі цього полімеру, які є складними системами, що можуть містити до 10-15 індивідуальних компонентів.

Одною з найкращих композицій для виробництва складних профілів та труб вважається не пластифікований полівінілхлорид – він володіє гарною погодостійкістю, помірною міцністю та відноситься до самозгасаючих матеріалів, які й всі композиції на основі чистого ПВХ. В літературі немає чіткої межі між «не пластифікованим» та «жорстким» ПВХ, ці терміни можуть бути використанні в обох випадках – й при кількості пластифікатору до 10 м.ч. й при вмісті пластифікатора всього 2 м.ч. [16].

На даний момент існує велика кількість підприємств, що виробляють профільні системи на основі непластифікованого ПВХ за різноманітними технологічними схемами. В кожному окремому випадку вибір схеми

залежить від цілого ряду обставин: поставка сировини; вид продукції; кліматичні умови в регіоні розміщені виробництва; особливості приміщення, де буде функціонувати виробництво; набір рецептур композицій; вид екструзійного обладнання, та інші. Але в основу всіх різновидів технологічних схем виробництва профілів можна покласти одну загальну блок-схему (рис.1.7).

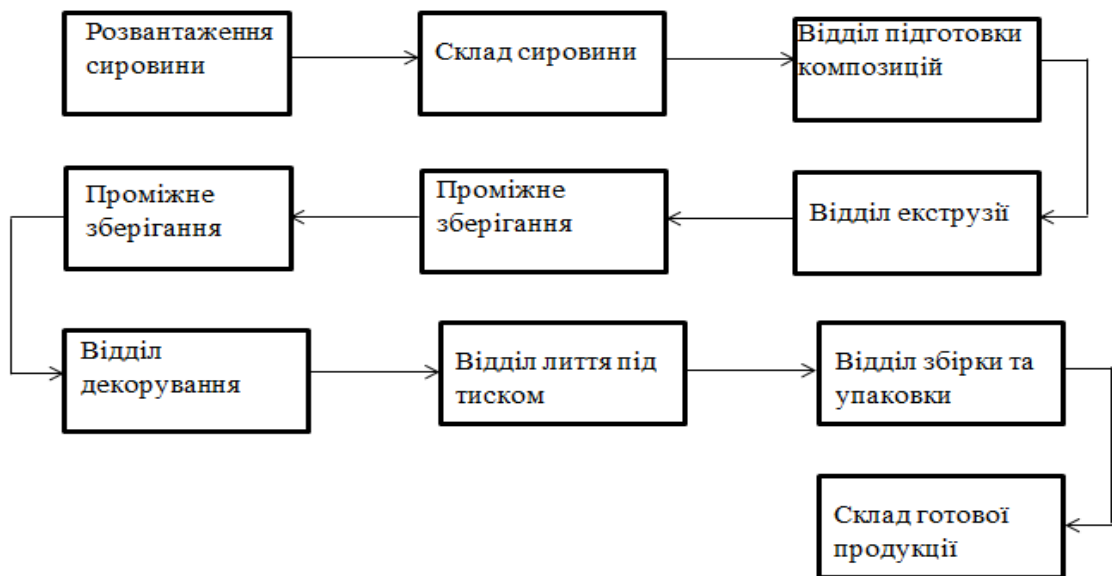


Рисунок 1.7 – Технологічна схема виробництва профільних виробів з НПВХ

Розглянемо більш детально процес змішування композиції та екструзійну лінію для виготовлення віконних профілів, бо це основний технологічний процес, який тісно пов'язаний з рецептурою, яка буде розглянута далі.

Перед тим, як розглянути технологічний процес слід врахувати, що НПВХ може бути представлений у двох видах – порошкоподібному та гранульованому. Це один з перших нюансів, при виборі екструдера. Гранульовані композиції частіше перероблюються на одночерв'ячних екструдерах, порошкоподібні – тільки на двухчерв'ячних, через те, що хоча й можуть бути опрацьовані на одночерв'ячному обладнанні, але буде

спостерігатися значне зниження продуктивності [18] та запиленість обладнання, що може погано впливати на якість готової продукції та умови праці.

При одно- та двухчерв'ячній екструзії досягається одна мета – отримання неперервного профілю з фільери, але принципи переробки практично діаметрально протилежні [14] й в таблиці 1.1 представлені ці відмінності. Пропонується порівняльна характеристика одночерв'ячного екструдера та двухчерв'ячного зі зчіпленними шнеками, які обертаються в протилежних напрямках, з нарізкою, що забезпечує щільне зчіплення витків. Саме така конструкція краще всього забезпечує необхідний тиск розплаву, швидкість зсуву матеріалу та мінімальну тривалість знаходження ПВХ в матеріальному циліндрі.

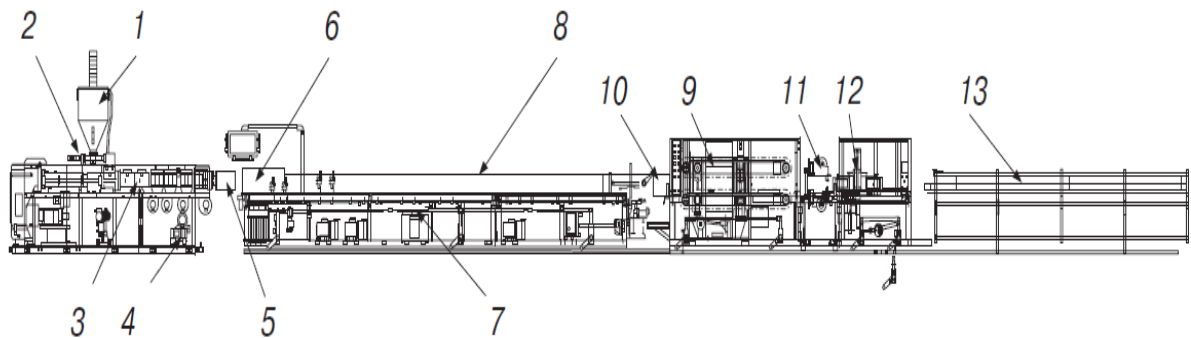
Також обов'язковою умовою вдалої переробки НПВХ є конструкція екструзійних головок: головка повинна мати жорстку конструкцію, щоб форма та розміри каналу не змінювалися під дією високих тисків, що розвиваються при течії розплаву ПВХ; деталі головки, що мають контакт з розплавом, повинні бути виготовлені зі стійких до корозії металів, наприклад нержавіючої сталі; середня швидкість течії розплаву через паралельні канали на виході з головки повинні бути однаковими. Для виробництва профілів з НПВХ використовують два типи екструзійних головок – брендові та обтічної конструкції. Для виробництва профілів в великій кількості рекомендується використовувати головки обтічної конструкції [16, 19].

Таблиця 1.1 - Порівняння одночерв'ячного та двухчерв'ячного екструдерів[17]

Двухчервячний екструдер	Одночервячний екструдер
Використовується в профільній екструзії, при змішуванні та екструзії реакційно здатних (хімічно активних) матеріалів	Використовується в простій профільній екструзії
Часто використовується модульна конструкція шнека та циліндра, що забезпечує більшу гнучкість	Модульна конструкція шнека та циліндра використовується рідко, незначна гнучкість
Передбачення режиму роботи екструдера є достатньо складним	Передбачення режиму роботи екструдера є менш складним
Гарна загрузка: можна використовувати гранули, порошки, рідини	Задовільна загрузка: використання ковзаючих добавок може створювати проблеми
Гарне плавлення, обумовлене дисперсійним механізмом плавлення твердих матеріалів	Задовільне плавлення обумовлене суміщенням різноманітних механізмів плавлення твердих матеріалів
Гарне дистрибуційне змішування	Гарне дистрибуційне змішування
Гарне диспергуюче змішування	Гарне диспергуюче змішування
Гарна дегазація	Задовільна дегазація
Екструдери зі зчіпними шнеками можуть бути повністю самоочисними	Немає самоочищення: циліндр очищується, а основа шнеку та сторони лопасті шнеку
Висока вартість модульного двухчерв'ячного екструдера	Одночерв'ячний екструдер відносно недорогий

Питання вибору обладнання насправді більш складне та потребує більшої уваги до деталей, але це питання не основне в даній роботі, тому зупинимося на варіанті двухчерв'ячного екструдера спираючись на висновки викладені раніше різними авторами [6, 16, 18].

Отже, розглянемо в загальних рисах технологічну схему виробництва віконного профілю методом екструзії (рис.1.4) [6].



1, 6 - бункери; 2 - дозатор; 3 – екструдер; 4 – фільтр; 5 - фільєра; 6 – «сухий» калібратор; 7 – калібраційний стіл : 8 – «вологий» калібратор; 9 – тягнучий пристрій; 10 –маркувальний пристрій; 11 – пристрій для покриття захисною плівкою; 12 – відрізний пристрій ; 13 – приймальний стіл.

Рисунок 1.4 - Технологічна схема виробництва віконного профілю методом екструзії.

Готова композиція за допомогою вакуумного чи шнекового завантажника подається в бункер 1 екструдера 3 з бункера 6. При використанні вторинного ПВХ він подається в завантажувальний бункер екструдера спеціальною технологічною ємністю за допомогою вакуумного завантажника. Дозування композиції в циліндр екструдера здійснюється автоматично за допомогою дозатора 2. В екструдері 3 композиція транспортується двома шнеками, які обертаються назустріч один одному. При цьому відбувається ущільнення, плавлення та гомогенізація матеріалу. Для видалення газів, що утворюються в результаті коркування композиції, кожен екструдер обладнаний вакуумним насосом з вбудованим фільтром 4.



Підготовлений розплав видавлюється через фільтру 5 в вакуумний калібратор, змонтований на калібраційному столі 7. Процес калібрування представляє собою процес фіксації форми профілю шляхом охолодження його спочатку в металічному «сухому» калібраторі 6; повне охолодження відбувається в «вологодому» калібраторі 8 – ванні з металічними калібраційними вставками, залити водою. Розплав притискається до поверхні калібраторів за рахунок розрідження, яке створюється вакуумними насосами калібраційного стола. Рух профілю на лінії відбувається за допомогою тягнучого пристрою 9. Крім того на профіль наносять відповідне маркування за допомогою друкарського пристрою 10. Тягнучий пристрій забезпечен пристроєм для нанесення на профіль захисної плівки 11. Після цього профіль нарізається на відрізки встановленої довжини за допомогою відрізного пристрою 12. Готовий нарізаний профіль поступає на приймальний стіл 13.

#### 1.4. Рецептuru композицій для виготовлення віконних профілів

Як вже було сказано, ПВХ в чистому вигляді не перероблюється й сировина для виготовлення профілів це складна композиція, що містить цілий спектр різноманітних компонентів, які направлені на вирішення не тільки проблем переробки полімеру, але й на покращення його властивостей, здешевлення та іншого. Для цього використовують різноманітні стабілізатори, лубриканти, модифікатор ударостійкості, наповнювачі, пластифікатори, пігменти та барвники. Розуміння правильного вибору цих елементів є важливою частиною оптимізації процесу виробництва профільних виробів з ПВХ[2].

Існує безліч рецептів різних композицій на основі ПВХ. Кожен з виробників виробів з ПВХ підбирає композицію, найбільш відповідаючу за технічними даними тієї продукції, яку він виробляє, а також враховує можливості переробки обраної композиції на наявному у нього обладнанні.

Основним компонентом матеріалів для виробництва профілів є сам ПВХ. Тому його вибору потрібно приділяти головну увагу. При оцінці можливостей використання полімеру для екструзії жорстких профілів необхідно звертати увагу на ряд найбільш важливих характеристик полімеру.

Перша характеристика - об'ємна щільність смоли. При збільшенні об'ємної щільності більше композиції може поміститися в зоні завантаження екструдера. За міру збільшення кількості композиції в зоні завантаження потенційна продуктивність при заданих температурах процесу збільшується. Один з факторів, що впливають на об'ємну щільність смоли, - зростання електростатичного заряду на частинках смоли. Коли частинки смоли набувають електростатичний заряд, вони починають відштовхуватися один від одного, що призводить до зниження об'ємної щільності смоли. При поверхневій обробці смоли і ретельному контролі процесу сушіння частинки смоли матимуть низький вміст вологи. Регульований вміст вологи на поверхні частинок смоли сприяє розсіюванню електростатичних зарядів, рівень яких може підвищитися в процесі транспортування.

У жорсткому ПВХ бажано мати невеликий ступінь пористості зерен смоли для того, щоб полегшити абсорбцію рідких стабілізаторів і мастил. Надлишкова пористість призводить до зниження об'ємної щільності, як смоли, так і компаунда жорсткого ПВХ, це може мати негативний вплив на продуктивність екструдера. Розподіл часток смоли за розмірами важливий для досягнення більш високої об'ємної щільності смоли. Регулюючи коефіцієнт пакування частинок смоли, можна отримати більший вміст полімеру в даному просторі і, таким чином, підвищити його об'ємну щільність. Інша причина, чому важливий розподіл частинок смоли за розмірами, полягає в тому, що він впливає на характеристики плавлення композиції. Зазвичай виробники профілів хочуть, щоб різні партії полімеру мали стабільний розподіл часток за розмірами, що сприяє підвищенню стабільності процесів змішання компаунда і екструзії.

Якщо характеристики плавлення смоли залишаються стабільними, продуктивність також постійна. Це особливо важливо для виробників віконних профілів. Метою виробника віконних профілів є отримання якомога більше жорстких допусків виробів за розмірами. Якщо розмір часток смоли або об'ємна щільність змінюється при екструзії, продуктивність продукції не буде стабільною. Щоб уникнути цього, виробнику віконних профілів доводиться робити більший припуск розміру виробів, щоб компенсувати зміну продуктивності що залежить від якості плавлення і задовольнити хоча б мінімальні вимоги до розмірів. Однак при цьому треба враховувати, що якщо профілі випускаються в середньому з 2% -ним перевищенням ваги через коливання продуктивності, то при річній продуктивності в 10 000 т перевитрата композиції ПВХ за рік складе приблизно 100 т.

Ідеальна ситуація для виробників профілів - експлуатувати своє обладнання протягом якомога довшого часу без необхідності зупинки або зміни параметрів процесу. В цьому випадку є можливість отримання низького відсотка браку продукції. Стабільні розміри частинок смоли та об'ємна щільність смоли дуже важливі для досягнення цих цілей [2,3].

Широке розмаїття конструкцій головок, які застосовуються для віконних профілів та інших екструзійних виробів зовнішнього застосування, часто вимагає зміни молекулярної маси смоли ПВХ для досягнення необхідної реології течії композиції і характеристик розбухання після виходу з екструзійної головки. Більшість смол в екструзійних композиціях на основі жорсткого ПВХ для зовнішнього застосування має значення  $K$  в інтервалі від 64 до 71 [5] при бажаних значеннях 65-68.

Другим важливим кроком при створенні НПВХ композиції є підбір стабілізаторів. Термін «стабілізатори» зазвичай використовується для визначення не тільки термостабілізаторів деструкції, він має широке , що охоплює також антиоксиданти, УФ-абсорбери та інші інгредієнти з будь-якою захисною функцією [2].

При розгляді питання впливу УФ-опромінення на процеси старіння необхідно розглянути саме УФ-стабілізаторів, або компонентів, що підсилили би їх дію. В якості «класичного» УФ – стабілізатору більшість виробників використовує діоксид титану (рутіл), який виступає в ролі не білого барвника, але й гарного УФ-абсорберу. Вплив вмісту цього стабілізатору був добре досліджений та описаний в багатьох джерелах [3-6, 13, 24] .

Але наприкінці минулого століття в спеціальній літературі [24] з'явилися перші дослідження про вплив крейди на стійкість до атмосферного впливу на вироби з непластифікованого ПВХ.

#### 1.4.1 Вплив карбонату кальцію на стійкість до УФ – опромінення

Карбонат кальцію є найпоширенішим наповнювачем для використання в області екструзії профілів з вінілових смол. Цьому сприяють, перш за все, загальний баланс властивостей, що досягаються і низька вартість цього наповнювача. Більшість сортів карбонату кальцію виробляється з мінералу кальциту і позначається термінами «вапняк» і «крейда

Промислові високоякісні сорти основного  $\text{CaCO}_3$  зазвичай є кальцитом зі ступенем чистоти вище 94%, з яскравістю в сухому стані вище 92. Вони реалізуються із середнім розміром частинок від 0,7 мкм (тонкодисперсні) до понад 20 мкм (великі).

Важливим моментом при використанні крейди є врахування домішок, що можуть бути присутніми. Основний домішкою є карбонат магнію, 0,5-5%. Якщо зміст цієї домішки великий, продукт зазвичай відносять до «Доломітових». Доломіт трохи твердіше кальциту (твердість по Моосу становить 3,5-4 проти 3) та зазвичай його важче диспергувати. Іншими домішками, що представляють інтерес, є двоокис кремнію і силікати; їх вміст коливається від 0,1 до 1,5%. Це фракція, відповідальна за абразивний знос устаткування. Вкрай негативною домішкою можна вважати оксид заліза,

який сприяє деструкції ПВХ. Він присутній в кількості 0,01-0,15%. Крім того, високий рівень заліза надає наповнювачу відтінок, що роблять і сліди вуглецю, присутні в деяких сортах.

Частинки карбонату кальцію мають зернисту (майже сферичну) форму з низьким відношенням розмірів частинок.

Карбонат кальцію з тонкими часточками (менше 1-2 мкм) помірно підвищує міцність при розтягуванні жорсткого ПВХ при введенні в кількості приблизно до 30 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ. При більш високому наповненні міцність при розтягуванні зменшується. Великі частинки карбонату кальцію викликають стійке зниження міцності композицій зі збільшенням концентрації наповнювача. Зазвичай наповнену композицію легше стабілізувати, ніж композицію без наповнювача. Карбонат кальцію може абсорбувати певну кількість хлористого водню і служити як вторинний стабілізатор, якщо кількість перехідних металів дуже мала. Крім того, ймовірно, що невеликі кількості інертного наповнювача можуть підвищити стабільність за рахунок збільшення ефективної відстані між полімерними ланцюгами, сприяючи активності стабілізатора. Карбонат кальцію, особливо його високодисперсні сорти, знижує утворення диму при горінні, так і при тлінні. Високодисперсний карбонат кальцію помітно знижує виділення хлористого водню при горінні. Часто його використовують в поєднанні з наповнювачами-антипіренами, такими як тригідрат алюмінію (ТГА) і гідроксид магнію [5,6].

Але при всіх перевагах, включаючи значне зниження собівартості, все ж таки не можна розглядати крейду як повноцінний УФ – стабілізатор, його вплив на стійкість до опромінення недостатньо значний. Оптимальним варіантом є поєднання рутилу та крейди[4].



## 1.5 Висновки

За результатами літературного огляду можна зробити висновки, що НПВХ є одним з найпоширеніших термопластів, з широким спектром застосування для різноманітних виробів. За рахунок своєї відносно низької вартості та легкості модифікації як хімічної так і фізичної. При цьому має ряд недоліків – низька термостійкість, наявність мономеру після полімеризації. Розглянуто механізм впливу УФ – опромінення на профільні вироби з НПВХ.

Розглянуті два основних фактори, що впливають на експлуатаційні характеристики майбутнього виробу: технологія переробки та рецептура.

У випадку вторинного НПВХ, який частіше представлений у вигляді крихти, відповідним обладнанням буде одночерв'ячний екструдер, який підходить для переробки грануляту.

При розгляді літератури про можливі рецептури та їх вибір для конкретних видів виробів, було виявлено недостатню кількість інформації про вплив крейди на властивості композиції при опроміненні. Тому експериментальна частина присвячена дослідженню впливу не тільки впливу УФ-опромінення на експлуатаційні характеристики, але й вмісту крейди.

## 2 МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Матеріали для проведення досліджень

В якості об'єкта для дослідження була використана вторинна сировина з композиції на основі непластифікованного полівінілхлориду з додаванням стабілізаторів, змащуючих речовин, барвників та модифікаторів. Матрицею для композиції був НПВХ характеристика якого представлена в таблиці 2.1, а наповнювача, кількість якого змінювали – крейда природня тонкодисперсна Мікрокарб-90Т (М-90Т), ТУ 5743-001-22242270-2002, характеристика якого представлена в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 - Характеристика полівінілхлориду суспензійної марки ПВХ-С-6768М

№	Найменування показника	Значення згідно СТО 00237328-01-2007
1	2	3
1	Зовнішній вигляд а) колір б) кількість забруднень і сторонніх речовин, шт., не більше	Однорідний порошок білого кольору 16
2	Значення Кф	67-69
3	Насипна густина, г/см <sup>3</sup>	0,5-0,6
4	№ 0400, не більше № 0063, не більше	Відсутня 85
5	Сипкість, с, не більше	16

## Продовження таблиці 2.1

1	2	3
6	Маса поглинання пластифікатору, г на 100 г ПВХ, не менше	18
7	Термостабільність плівки при 160 °С, хв, не менше	20
8	Масова доля вологи та летких, %, не більше	0,3
9	Масова доля вінілхлориду, %	≤1

Таблиця 2.2 - Характеристики крейди природної тонкодисперсної Мікрокарб-90Т (М-90Т), ТУ 5743-001-22242270-2002

Показники	Факт
Вміст CaCO <sub>3</sub> ; MgCO <sub>3</sub> ; % не менше	98,6
Нерозчинний в HCl залишок, % не менше	0,9
Вміст F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % не більше	0,2
Вміст F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % не більше	0,09
Білизна, % не менше	86,0
Гранулометрія:	
99%, мкм, не більше	4,5
90%, мкм, не більше	2,5
50% мкм, не більше	1,0
Залишок після просіву на сіті з сіткою № 0045, % не більше	0,01
Масова доля вологи, % не більше	0,2
Гідрофобність, % не менше	96,0

Для проведення дослідження були обрані три композиції з різним вмістом крейди, рецептура яких є класичною для виготовлення профільних виробів й представлена в таблиці 2.3 [5].

Таблиця 2.3 - Рецептура досліджуваних композицій

Компоненти	Вміст, м.ч.		
	Рецептура №1	Рецептура №2	Рецептура №3
Суспензійний ПВХ С-68	100	100	100
Діоксид титану (рутіл)	10	10	10
Карбонат кальцію	10	30	50
Модифікатор удароміцності	7	7	7
Стабілізатор метил олово-акриловий	1,3	1,3	1,3
Модифікатор переробки	1,5	1,5	1,5
Стеарат кальцію	1,1	1,1	1,1
Парафіновий віск	0,85	0,85	0,85
Поліетиленовий віск (окислений)	0,1	0,1	0,1

## 2.2 Методики дослідження

При дослідженні використовувалися наступні методики:

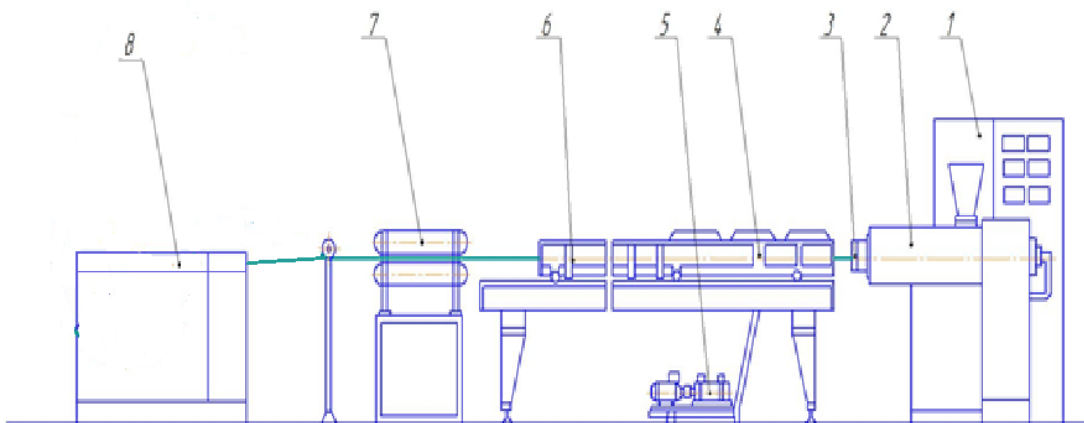
- 1) Одержання зразків профілів з крихти композицій на основі НПВХ для виготовлення профілів на основі трьох композицій з різним вмістом крейди;
- 2) Визначення реологічних властивостей, а саме визначення показника текучості розплаву композицій;
- 3) Опромінення отриманих зразків ультрафіолетом в експериментальній установці для прискорення отримання результатів;

- 4) Визначення міцності та відносного видовження зразків отриманих при різних температурах;
- 5) Визначення модуля пружності на згин для зразків отриманих після УФ-опромінення;
- 6) Визначення відносного зсідання профілів після УФ-опромінення.

### 2.2.1 Одержання зразків профілів з крихти композицій НПВХ

Профілі для проведення дослідження впливу УФ-випромінення були отримані на експериментальній екструзійній лінії (рис.2.1)[25] .

Вторинна подрібнена крихта НПВХ подається в бункер екструдера 2. В головці 3 формується профільна заготовка, котра фіксується в вакуумному калібрі 4. Після профіль охолоджується в ванні 6, витягується пристроєм 7 та потрапляє на приймальний стіл 8.



1 – шафа управління; 2 – екструдер; 3 – формуюча головка; 4 – калібрувальний пристрій; 5 – вакуумний насос; 6 – ванна охолодження, 7 – тягнучий пристрій; 8 – приймальний стіл

Рисунок 2.1 – Схема експериментальної лінії для виробництва профілів



Обігрів корпусу відбувається за рахунок згрупованих в кілька теплових зон нагрівачів. На кінці корпусу встановлюється головка з профілюючим інструментом, що з'єднується з корпусом екструдера за допомогою адаптера. Між черв'яком і адаптером розташовується решітка з пакетом фільтруючих сіток. Привод черв'яка здійснюється від регульованого електродвигуна через шестеренний редуктор.

В екструдері, матеріал по мірі просування по циліндру поступово зменшується в об'ємі внаслідок переходу насипної густини в істину густину при плавленні. Будь-яка зміна швидкості обертання черв'яка змінює швидкість проходження матеріалу в зоні протитиску, що веде за собою зміну теплової обробки, інтенсивності змішування і однорідності пластикації, яка в більшій мірі залежить також від довжини ділянки черв'яків, в якій відбувається змішування матеріалу. Як наслідок – можливість збільшення продуктивності екструдера за рахунок збільшення швидкості черв'яка в цих машинах обмежена. Цим пояснюються порівняно малі числа обертів черв'яків більшості екструзійних машин або необхідність збільшення відношення  $L/D$ .

Для запобігання попаданню в формуючий інструмент частинок нерозплавленого полімеру, або інших небажаних включень на виході з екструдера встановлюється пакет фільтруючих сіток. Зазвичай пакет набирається з трьох-чотирьох сіток з отворами різної величини. При цьому в основу пакета укладається опорна сітка з найбільшими отворами. Потім встановлюються одна або дві проміжні підтримуючі сітки, на які накладається остання фільтруюча сітка з найдрібнішими отворами.

Типові температурні режими по зонах екструдера: 1 – 185 °С; 2 – 185 °С; 3 – 160 °С; 4 – 160 °С; частота обертання черв'яка – 30 об/хв.; діаметр черв'яка – 32 мм, відношення довжини черв'яка до діаметра – 18. Ширина профілю – 20 мм, товщина стінки – 2 мм.

### 2.2.2 Визначення реологічних властивостей

При виборі полімерної сировини для конкретного виду переробки визначну роль грає показник текучості розплаву (ПТР). Показник текучості розплаву (ПТР) полімерного матеріалу – це маса полімеру в грамах, що видавлюється через капіляр при певній температурі і певному перепаді тиску за 10 хвилин.

Показник текучості розплаву  $i$  (в г/10хв) розраховують по формулі 2.1:

$$i = 10 \cdot \frac{Q}{t} \quad (2.1)$$

де  $Q$  – маса полімеру, г;  $t$  – час видавлювання, хв.

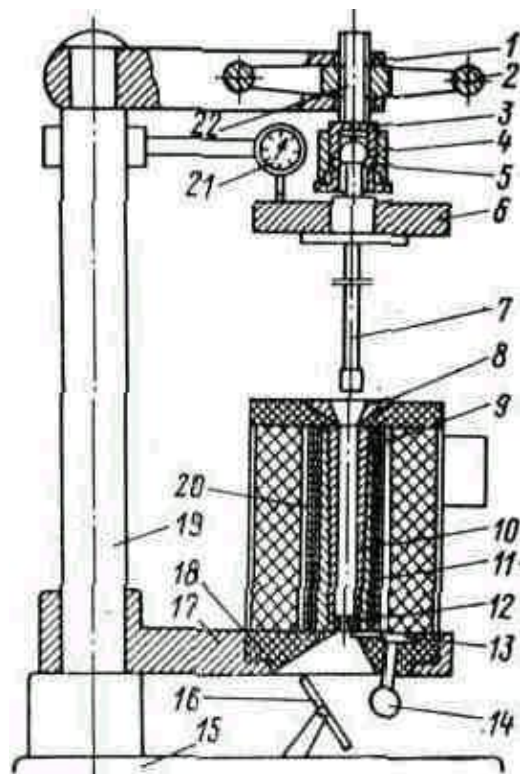
Для отримання необхідних даних використовується наступна апаратура: Екструзійний пластометр (ГОСТ 11645), секундомір, аналітичні терези з точністю вимірювання  $\pm 0,001$  г.

Екструзійний пластометр (рис. 2.2) складається з вимірювального пристрою та автоматичного регулятора температури. Вимірювальний пристрій складається з декількох вузлів: вимірювальна камера та навантажувальний пристрій. Вимірювальна камера складається з обойми 9 та змінного циліндра 10, в отвір якого вставляється капіляр 12, він закріплюється стопорною планкою, що переміщується ексцентриком 13 при русі важель 14. Під нагрівачем 20, на поверхні корпусу 9 для виміру температури встановлений термометр опору 11. Вимірювальна камера закріплюється на кронштейні 17 та тепло ізолюється від нього втулкою 18.

Другий вузол – навантажувальний пристрій – складається зі штока 7 з набором вантажів 6. Шток фіксується перед дослідом на підйомному гвинті 22 стопорними кульками 5, затискною втулкою 3 та рухливою гільзою 4. При підйомі гільзи 4 кульки проходять у пази і звільняють від затиску сферичний хвостовик штока 7. Підйом штока й його опускання може здійснюватися механічно. При обертанні штурвала 2, що закріплений в кронштейні 1,

переміщується гвинт 22 і шток 7. Вузли приладу змонтовані на стійці 19, що закріплена на опорній плиті 15. Спостереження за розплавом, що витікає відбувається за допомогою дзеркала 16.

Дослідження виконувались на капілярі довжиною 8,0 мм, діаметром 2,0 мм, та різних температурах: 180-195°C з кроком в 5 °С. Через визначені проміжки часу розплав, що видавлюється зрізався на виході з капіляра ножем і зважувався з точністю до 0,001 г.

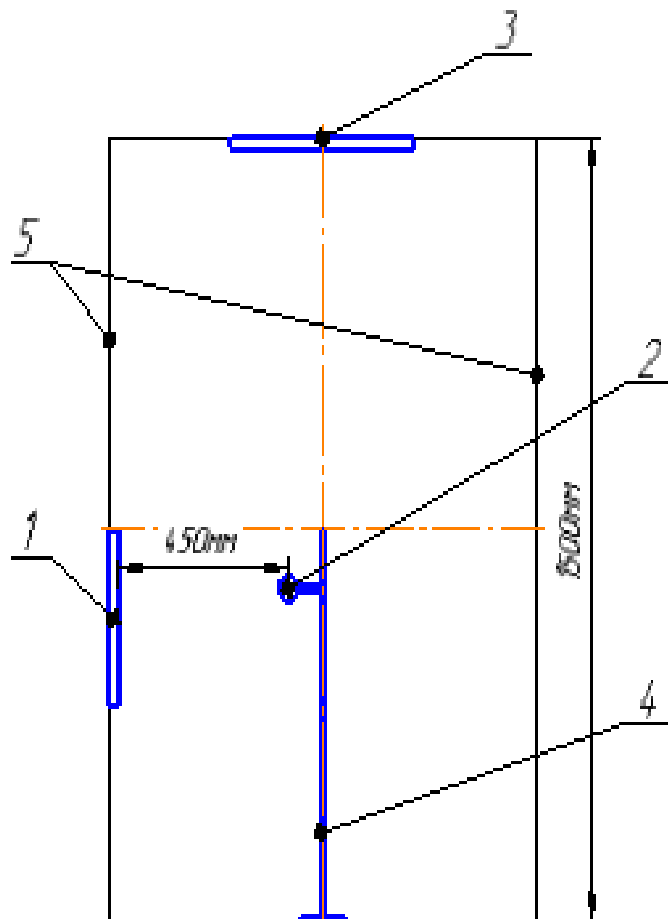


- 1 – кронштейн; 2 – штурвал; 3 – затискна втулка; 4 – рухлива гільза;  
 5 – кулька; 6 – вантаж; 7 – шток; 8 – лійка; 9 – корпус; 10 – циліндр;  
 11 – термометр опору; 12 – капіляр; 13 – ексцентрик; 14 -важіль;  
 15 – плита; 16 – дзеркало; 17 – кронштейн; 18 – теплоізоляційна втулка;  
 19 – стійка; 20 – електронагрівач; 21 –індикатор годинникового типу;  
 22 – гвинт.

Рисунок 2.2 – Капілярний віскозиметр

### 2.2.3 Камера для витримки під УФ-опроміненням

Основна мета роботи - дослідження впливу УФ-опромінення на процеси старіння, тому для прискорення витримки зразків під УФ-опроміненням була розроблена камера на основі витяжної шафи з УФ-лампю ДРТ-1000(рис 2.3). Стінки витяжної шафи було обклеєно фольгою, для запобігання додаткового нагріву стінок шафи та запобігання шкідливої дії на очі УФ-випромінення. Лампа ДРТ-1000 була розташована посередині камери. Параметри камери представлені в таблиці 2.4.



1 – зразки; 2 – УФ лампа ДРТ-1000; 3 - витяжка; 4 – штатив; 5 – фольга.

Рисунок 2.3 - Камера для витримки під УФ опроміненням

Таблиця 2.4 – Конструкційні параметри камери для витримки під УФ-опроміненням

Показник	Значення
Висота, мм	1500
Глибина, мм	700
Ширина, мм	900
Найменша відстань до зразків, мм	450
Потужність УФ опромінення, Вт	1000

Зразки закріплюються по периметру шафи та витримуються партіями по 2, 4, 6, 8, 10, 12 години.

#### 2.2.4 Визначення міцності та відносного видовження

Зразки для дослідження були отриманні за допомогою капілярного пластометра на капілярі довжиною 8,0 мм, діаметром 2,0 мм, при цьому стіпень розбухання становив всього 1% для всіх композицій, при температурах 180 та 190 °С і навантаженні 196 Н[21].

Довжина зразків у вигляді профілів була не менше 100мм, зразки з обох кінців були закріплені в спеціальних затискачах. Також перед випробуваннями на зразки наносяться необхідні мітки. Мітки не повинні погіршувати якість зразків або викликати розрив зразків у місцях міток. Товщину і ширину зразків вимірюють у трьох місцях, в середині та на відстані 5 мм від міток. Початковий поперечний переріз обчислюється як середні арифметичні величини. Зразки, у яких мінімальне і максимальне значення товщини або ширини розрізняються більш ніж на 0,2 мм, не випробовують.



Рисунок 2.4 - Розривна машина Tira Test 2151

Зразки закріплюють у затискачі розривній машині TiraTEST 2151 (рис.2.4) по мітках, що визначають положення кромek затискачів таким чином, щоб поздовжні осі затискачів та вісь зразка збігалися між собою і напрямками руху рухомого затискача. Затискачі рівномірно затягують, щоб виключалося ковзання зразка в процесі випробування, але при цьому не відбувалося його руйнування в місці закріплення.

Випробування проводять при швидкості розсування затискачів випробувальної машини, передбаченій в нормативно-технічній документації на матеріал.

Міцність при розриві ( $\sigma_r$ ) в МПа (Н/мм<sup>2</sup>) визначають за формулою 2.2[26]:

$$\sigma_r = \frac{F_r}{S_0} \quad (2.2)$$

де  $F_r$  – навантаження розтягування в момент розриву, Н;

$S_0$  – початкова площа поперечного перерізу зразка, мм<sup>2</sup>.

Відносне видовження при розриві ( $\varepsilon_r$ ) у відсотках визначають за формулою 2.3[26]:

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l_{or}}{l_0} \cdot 100 \quad (2.3)$$

де  $\Delta l_{or}$  – приріст довжини зразка в момент розриву, мм;  $l_0$  – початкова довжина зразка, мм.

### 2.2.5 Визначення модуля пружності при згинанні

Для випробування використовуються зразки отримані на експериментальній екструзійній лінії, методика отримання зразків описана вище (2.2.1), які були піддані УФ-опроміненню за методикою (2.2.3). Довжина зразків 80 мм, ширина 20 мм, товщина 4 мм відповідно до ГОСТу 4648-2014.

Безпосередньо випробування здійснюються на стенді (рис. 2.4) для короточасних випробувань при деформуванні згинанням. Зразок 4 вільно розміщується на опорних призмах 3, відстань між якими 80 мм, центральна призма 2 встановлюється на середині зразка (40 мм). На неї здійснюється поступове навантаження, що фіксується динамометром 5. Величина деформації фіксується індикатором годинникового типу 1, встановленим на верхній призмі.

Перед проведенням дослідів вимірюють ширину зразків  $b$  з похибкою  $\pm 0,1$  мм або менше та товщину  $h$  з похибкою  $\pm 0,01$  мм в центрі зразка, розраховують середню арифметичну товщину для зразків. Зразки товщина яких відрізняється від середньої товщини зразків більш ніж на 2%, слід відбракувати та замінити іншими.



Обробка результатів.

Напруга при згинанні  $\sigma_f$ , МПа, розраховується за формулою[27] :

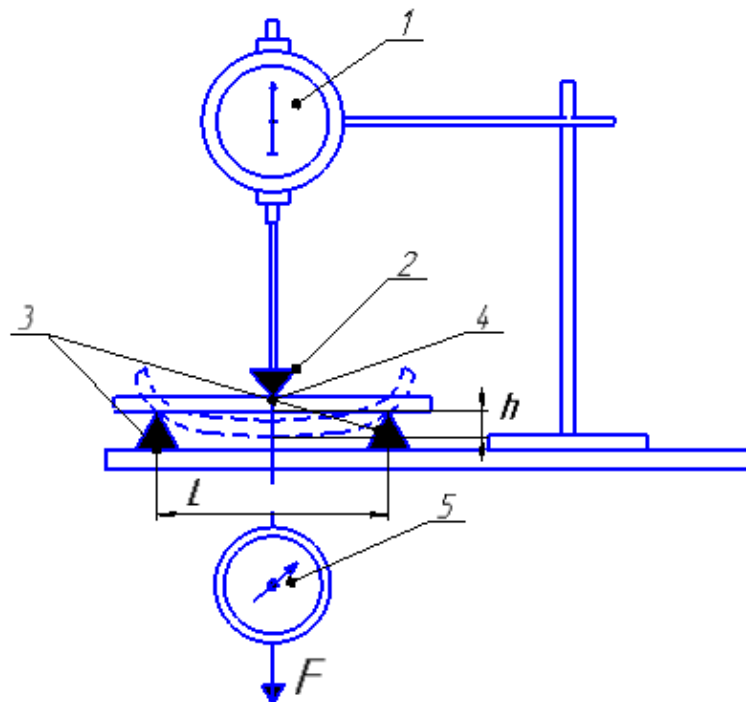
$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (2.4)$$

де  $F$  – прикладене навантаження, Н;

$L$ - відстань між призмами, мм;

$h$  - ширина зразка, мм;

$b$  - товщина зразка, мм.



1 – індикатор годинникового типу; 2 – центральна призма; 3 – опорні призми; 4 – зразок; 5 – динамометр.

Рисунок 2.5 - Стенд для короткочасних випробувань при деформуванні згинанням

Відносна деформація при згинанні  $\varepsilon_f$ , безрозмірна величина або %, розраховується за формулою:

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2} \quad (2.5)$$

де  $s$  - прогин, мм;

$h$  - товщина зразка, мм;

$L$  – відстань між призмами, мм.

Для виміру модуля пружності при згинанні розраховують значення прогину  $s$  і відповідні заданим значення відносної деформації згинання  $\varepsilon_{f1} = 0.005$  та  $\varepsilon_{f1} = 0.025$  за формулою:

$$s_i = \frac{\varepsilon_{fi} L^2}{6h} \quad (2.6)$$

де  $s$  - індивідуальне значення прогину, мм;

$\varepsilon_{fi}$  – відповідна відносна деформація при згинанні, значення якої  $\varepsilon_{f1}$  та  $\varepsilon_{f2}$  приведені вище;

$L$  – відстань між призмами, мм;

$h$  - товщина зразка, мм.

Модуль пружності при згинанні, МПа, розраховують за формулою

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (2.7)$$

где  $\sigma_{f2}$  – напруга при згинанні, виміряна при прогині  $s_2$  МПа;

где  $\sigma_{f1}$  – напруга при згинанні, виміряна при прогині  $s_1$  Мпа.

### 2.2.6 Визначення зсідання профілів після УФ-опромінення

Важливим показником для профільних виробів є постійність розмірів [15], тому є обов'язковим його перевірка після УФ-опромінення зразків, так як опромінення супроводжується нагріванням. Виміри проводились на зразках з трьома різними рецептурами композицій, та опромінені протягом різного часу (2.2.3). Вимірювалась зміна ширини зразків, при початковій ширині - 25мм. Виміри проводились за допомогою штангенциркуля.

Відносне зсідання розраховувалось за формулою

$$w_b = \frac{\Delta b}{b_0} \quad (2.8)$$

де  $w_b$  – відносне зсідання, %;

$\Delta b$ -зміна ширини зразку після опромінення, мм;

$b_0$  – початкова ширина зразку.

### 2.3 Математична обробка експериментальних даних

Для визначення та одержання величини, яка була б найбільш наближеною до точного значення, визначали величину стандартного відхилення результатів за формулою (2.9):

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \sum x^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{N - 1}} \quad (2.9)$$

де  $x$  – середньоарифметичне значення величини;

$x_i$  - окреме значення величини;

$N$  – кількість окремих показників, що входять у розрахунок.

Для визначення достовірності дослідних даних визначали коефіцієнт варіації за формулою:

$$V = \frac{S}{x} \cdot 100\% \quad (2.10)$$

Результати досліджень вважали достовірними, якщо значення коефіцієнта варіації було менше 10 %. Розрахунки проводили в програмі Microsoft Excel версії 2010 з графічним відображенням результатів.

### 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 3.1 Визначення показника текучості розплаву

Дослідження проводилися на трьох сумішах вторинної композиції з НПВХ зі співвідношенням крейди до полімеру відповідно 10/100, 30/100 та 50/100 м.ч/м.ч, крейда марки Мікрокарб 90Т за методикою 2.2.1 при п'яти температурах: 175,180,185,190 та 195°C . Дослідження проводилося для визначення можливих температурних режимів переробки композицій.

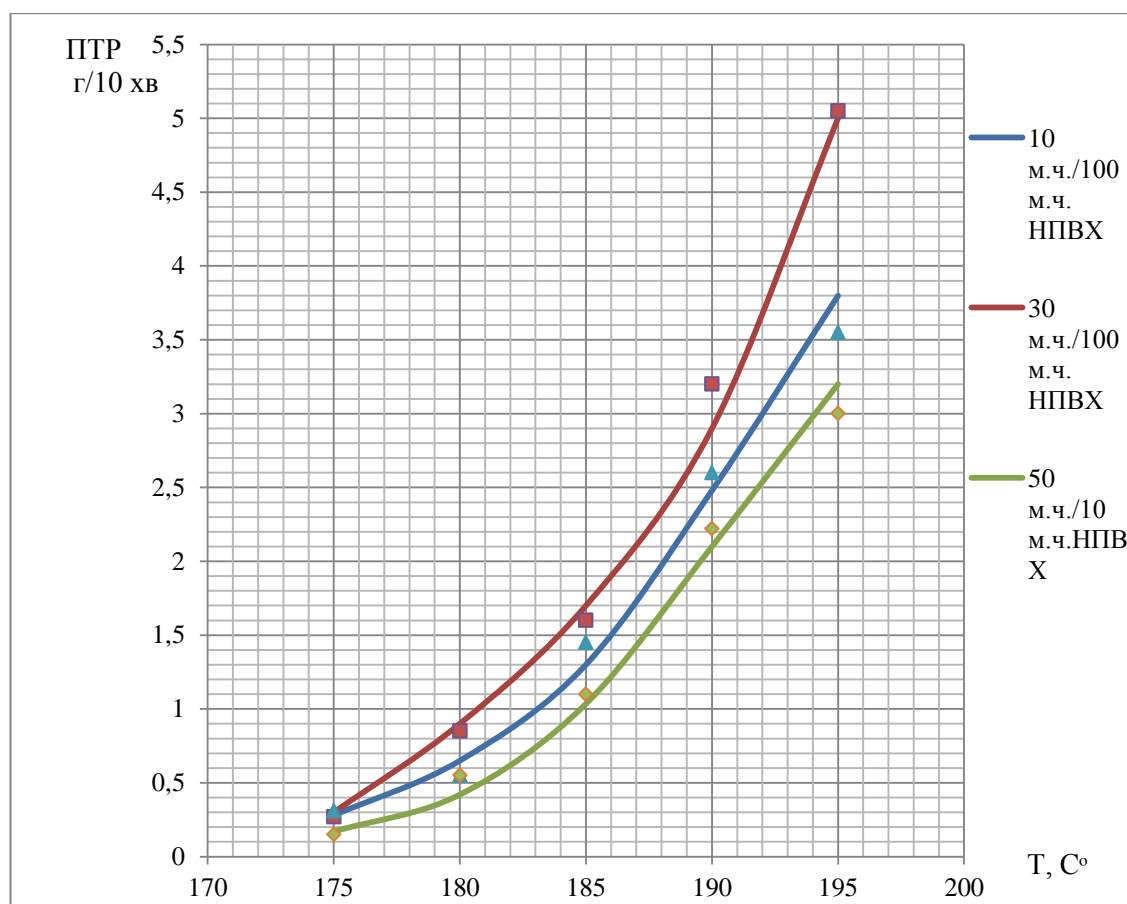


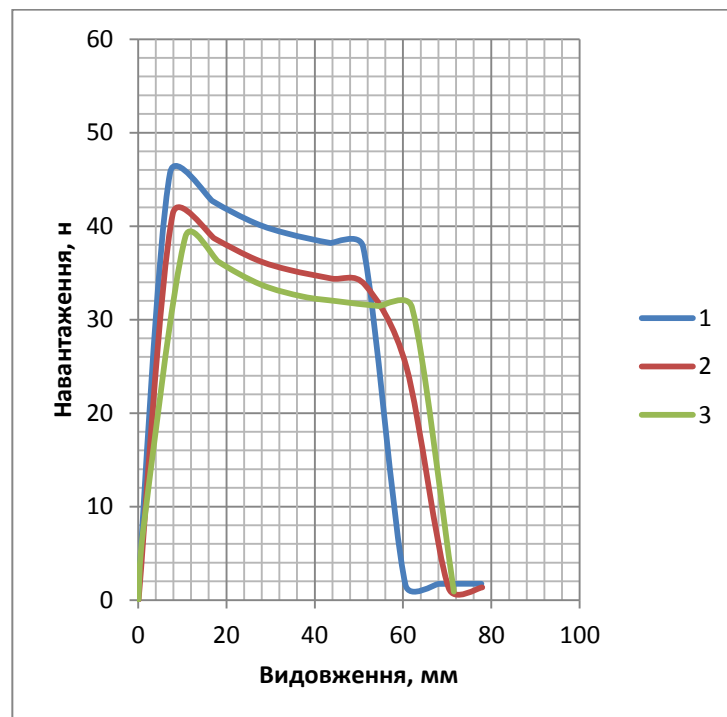
Рисунок 3.1 - Залежність показника текучості розплаву (ПТР, г/10 хв) для трьох сумішей з різним вмістом крейди в залежності від температури (Т, С°)

З залежності можна побачити, що збільшення кількості крейди з 10 м.ч. до 30 м.ч. призводить до збільшення показника текучості розплаву, а отже зменшення в'язкості композиції, але при подальшому збільшенні вмісту

крейди спостерігається значне зменшення показника текучості розплаву, що може призвести до підвищення дисипація енергії, підвищеної вірогідності механодеструкції та значних шляхових втрат тиску, що ускладнює процес переробки третьої композиції.

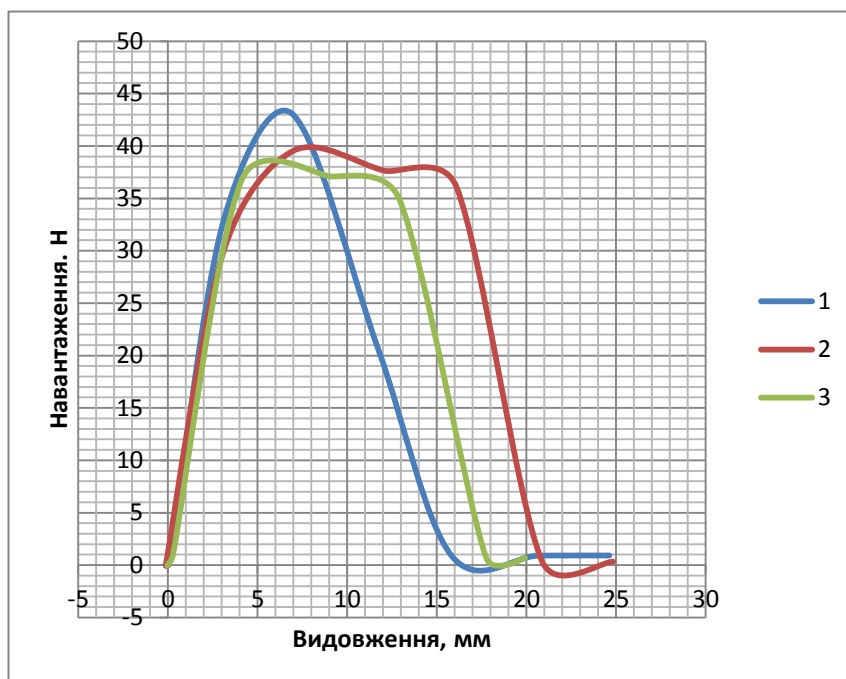
### 3.2 Визначення умовної міцності та відносного видовження

Зразки були отриманні за допомогою капілярного пластометра на капілярі довжиною 8,0 мм, діаметром 2,0 мм, при температурах 180°C та 190 °C і навантаженні 196 Н. Зразки необхідною товщини, для іспитів на розривній машині, формувалися на гідравлічному пресі між двома полірованими металевими пластинами до необхідної товщини (2мм), відповідно стандарту ГОСТ 11262-80[26].



1 - 10/100 м.ч., 2 - 30/100 м.ч., 3 - 50/100 м.ч.

а)



1 - 10/100 м.ч., 2 - 30/100 м.ч, 3 - 50/100 м.ч.

б)

Рисунок 3.2 - Діаграма розтягу для композиції на основі вторинного НПВХ з вмістом крейди, м.ч/м.м.ч. 1 - 10/100 м.ч., 2 - 30/100 м.ч, 3 - 50/100 м.ч. при а) 180 °С б) 190 °С



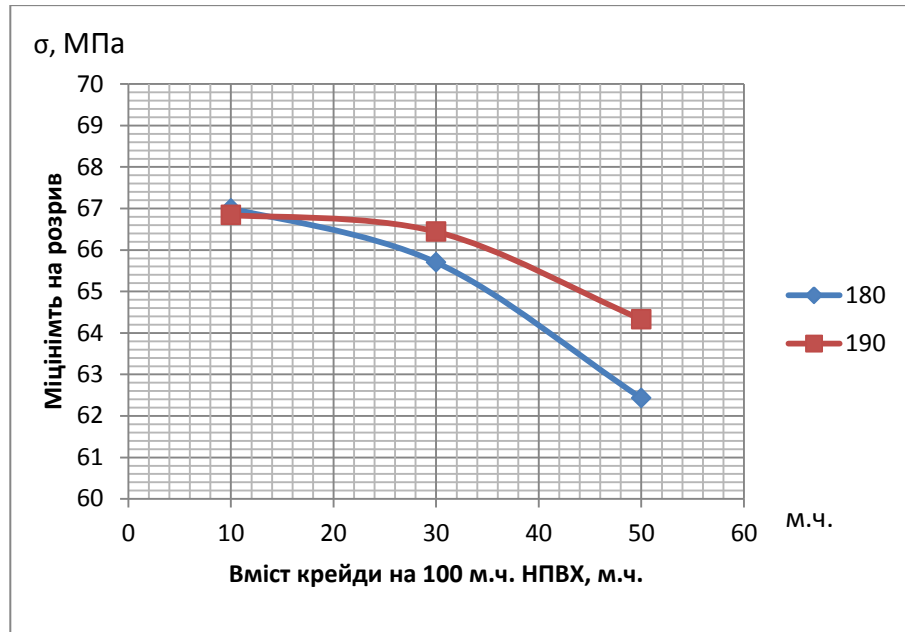


Рисунок 3.3 - Залежність міцності на розрив композиції на основі вторинного НПВХ для температури 180 °С та 190 °С, від масової частки крейди в композиції.

Відомо з основ полімерного матеріалознавства, що введення дисперсного наповнювача призводить до зниження міцності за рахунок зменшення площі питомої поверхні поперечного перерізу полімеру та відсутності армуючого ефекту, це підтверджується лінійним зменшенням міцності на розрив композицій на основі дисперсних наповнювачів таких, як мрамур [4]. А в випадку з крейдою, підтверджується графіком (рис.3.3). В класичному способі орієнтування молекул при температурах близьких до температури плавлення формування профілю калібруванням при незначній відстані між профілюючою головкою і калібром, а також невисокому ступені витяжки, не призводить до розвороту сегментів молекул через їх малу рухливість. Підвищення температури значно покращує результат. А для надання більшої міцності потрібно б було ввести додаткову стадію орієнтування. Тому на перший план виходить саме вплив на міцність концентрації наповнювачів [2].

Наш експеримент показав, що температура 180 °С та ступінь деформації витяжкою були недостатніми для розвороту сегментів молекули, що спостерігалось при більш високих температурах. Це пояснює зростання міцності (рис.3.2.), а зміна концентрації крейди призводить до зміни пластичності (рис.3.2).

### 3.3 Вплив опромінення на зовнішній вигляд

Після двох годин опромінення бальність світлостійкості виявилася нульовою (рисунок 3.4, що дало основу стверджувати про призначення матеріалу для внутрішнього використання. При подальшому опроміненні спостерігалася ще більша зміна кольору. Більш світлостійким виявились зразки на основі композиції з рецептурою №2 (таблиця 2.3).

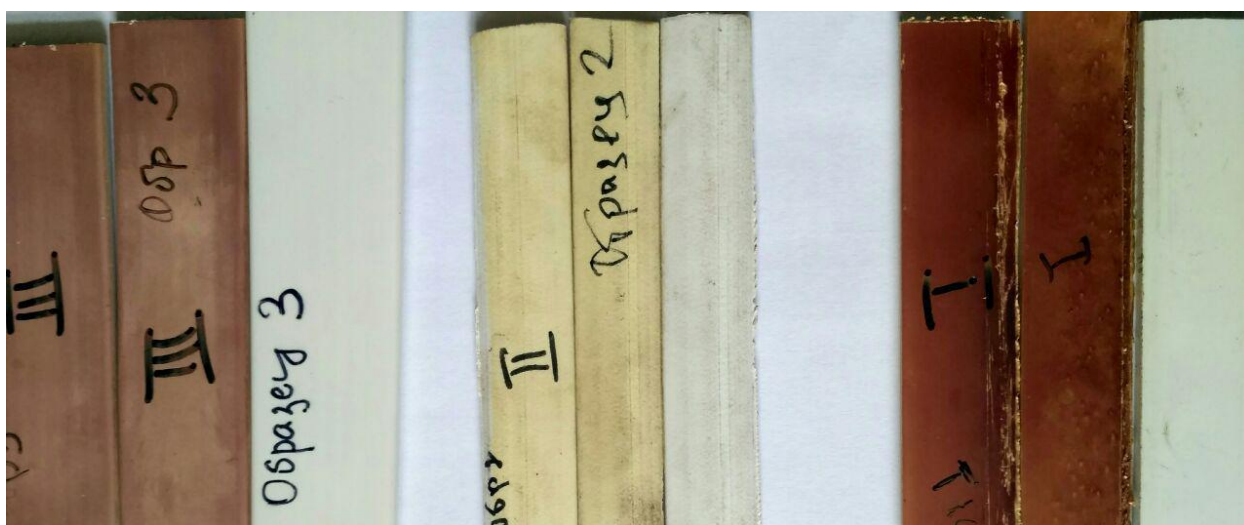


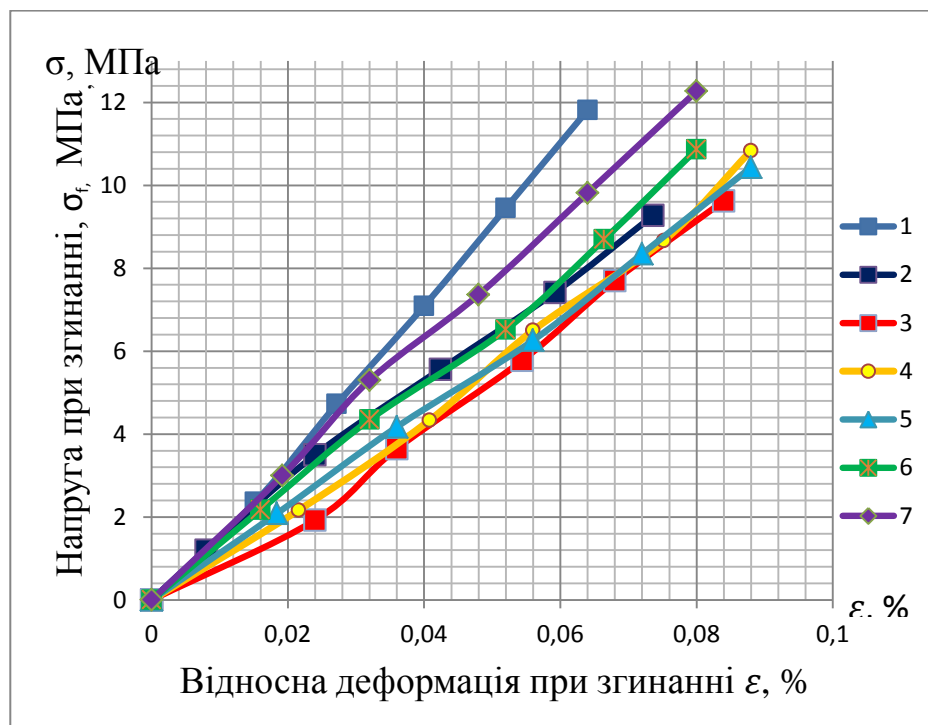
Рисунок 3.4 Зміна кольору профілів від часу опромінення

Ці спостереження спонукають в рецептуру для зовнішнього застосування вводити додаткові світлостабілізатори.

### 3.4 Визначення модуля пружності після УФ-опромінення

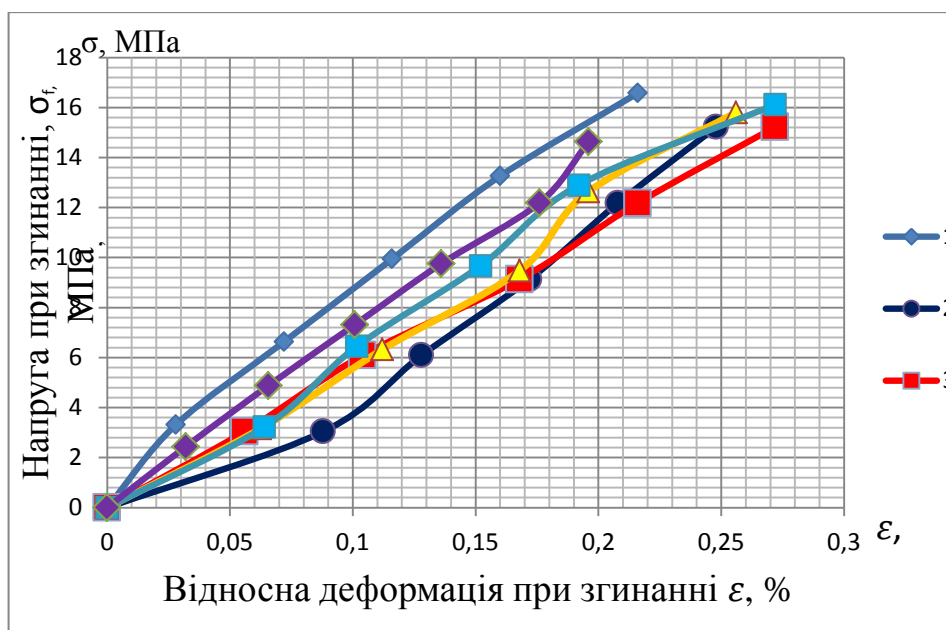
Важливою властивістю композицій на основі ПВХ є жорсткість, яку характеризують за модулем пружності при згинанні[27]. Для отримання значень модуля пружності були проведені іспити на згинання за методикою представленою вище (2.2.5) на експериментальному стенді (рис.2.5). Зразки були отримані на експериментальній екструзійній лінії (рис.2.1) та опроміненні в камері для УФ-опромінення (рис.2.3).

Криві деформації (рис. 3.5) були побудовані за результатами обробки експериментальних даних за допомогою формул (2.4), (2.5). Для розрахунку модуля пружності за формулами (2.6, 2.7) з кривих деформації були отриманні відповідні значення напруги при згинанні та відносної деформації.



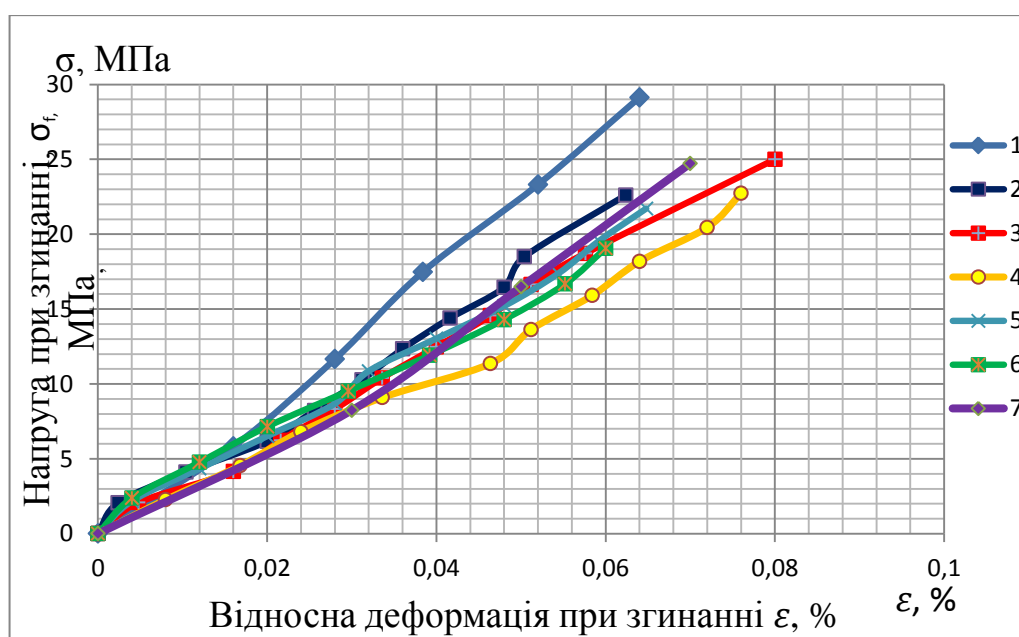
а)

1 - без опромінення; 2 - 2 години; 3 - 4 години; 4 - 6 годин ; 5 - 8 годин;  
6 - 10 годин; 7 - 12 годин.



б)

1 - без опромінення; 2 - 2 години; 3 - 4 години; 4 - 6 годин ; 5 - 8 годин;  
6 - 10 годин; 7 - 12 годин.



в)

1 - без опромінення; 2 - 2 години; 3 - 4 години; 4 - 6 годин ; 5 - 8 годин;  
6 - 10 годин; 7 - 12 годин.

а) композиція з вмістом крейди 10 м.ч. на 100 м.ч. НПВХ; б) композиція з вмістом крейди 30 м.ч. на 100м.ч. НПВХ; в) композиція з вмістом 50 м.ч. на 100 м.ч. НПВХ.

Рисунок 3.4 Залежність напруги при згинанні  $\sigma_f$ , МПа від відносної деформації при згинанні  $\varepsilon$ , % при різній кількості годин опромінення.

На основі отриманих значень (табл.3.1) була побудована залежність (рис.3.5) модуля пружності від часу знаходження зразків під впливом УФ-опромінення для трьох композицій на основі вторинного НПВХ (табл..2.3).

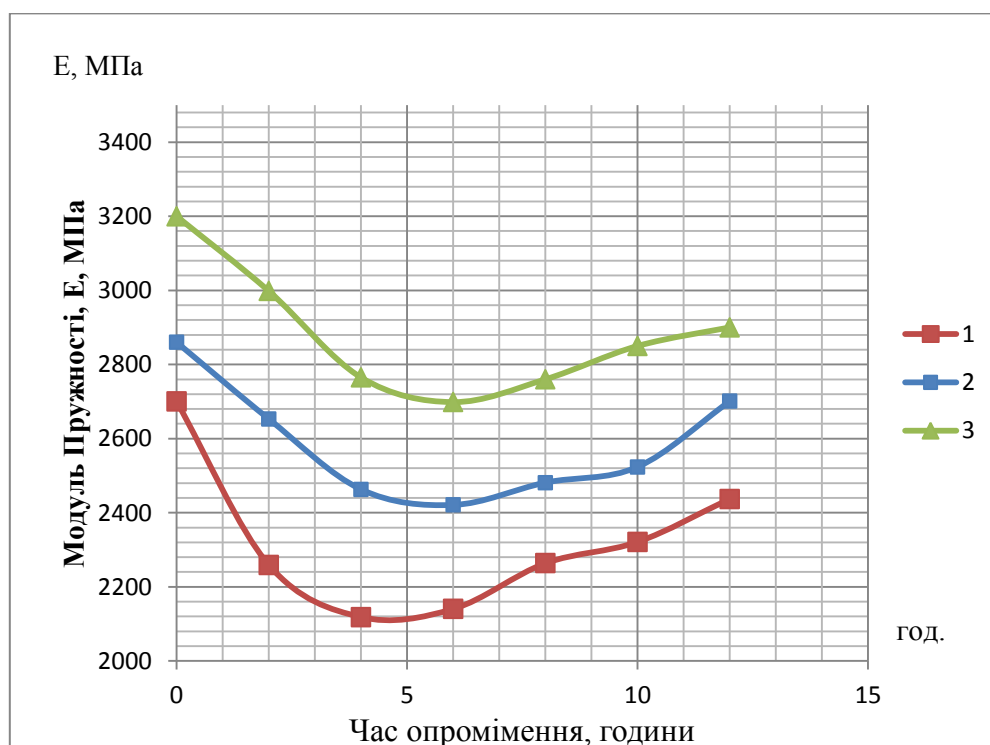
Таблиця 3.1 Значення модуля пружності

Рецептури композицій	1	2	3
Час опромінення, год.	Модуль пружності, МПа		
0	2860	2700	3200
2	2653	2259,18	3001,15
4	2463	2118,42	2889,35
6	2354,9	2140,35	2698,5
8	2481,32	2263,72	2760
10	2523,6	2321,12	2850
12	2603	2437,3	2900

З графіку видно, що при збільшенні вмісту крейди в рецептурі жорсткість збільшується й що для всіх композицій властивий приблизно однаковий характер – при опроміненні до шести годин модуль пружності спадає, а при подальшому опроміненні починає поступово зростати. Цей ефект можна було б пояснити випотіванням пластифікатору, або ж зшиванням під дією високих енергій УФ-опромінення.

Хоча криві залежності мають приблизно однаковий характер поведінки, можна побачити що для другої композиції, що містить 30 м.ч.

крейди (табл.2.3) спостерігається більш «пологе» зменшення модуля пружності, а отже й жорсткості композиції.

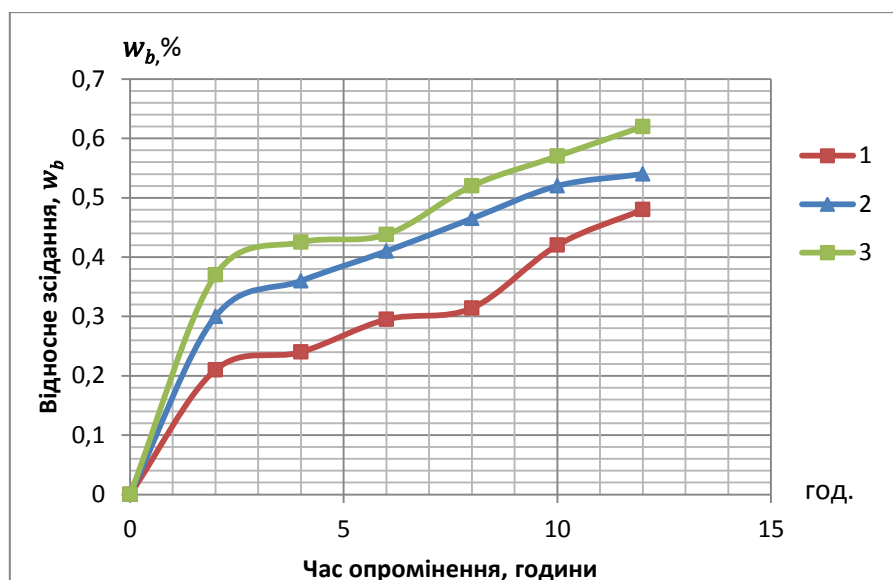


1 – композиція з рецептурою №1; 2 – композиція з рецептурою №2; 3 – композиція з рецептурою №3.

Рисунок 3.5 - Залежність модуля пружності при згинанні від часу знаходження зразків під впливом УФ-опромінення для трьох композицій.

### 3.5 Визначення зсідання профілів після УФ-опромінення

Вимірювання зсідання профілів після УФ-опромінення проводилося за методикою 2.2.6 на зразках отриманих на експериментальній установці (рисунок 2.1) й опромінені протягом 12 годин з перевіркою зміни зсідання кожні 2 години на профільних виробках отриманих за рецептурами (таблиця 2.3) з різним вмістом крейди.



1 – композиція з рецептурою №1; 2 – композиція з рецептурою №2; 3 – композиція з рецептурою №3.

Рисунок 3.6 - Залежність відносного зсідання зразків від часу УФ - опромінення .

На графіку можна спостерігати збільшення відносного зсідання профільних виробів протягом опромінення, але при цьому процент збільшення не перевищує допустимого значення – 2% [14].

## ВИСНОВКИ

В магістерській дисертації були проведені дослідження впливу ультрафіолетового опромінення на старіння профільних виробів з вторинного не пластифікованого полівінілхлориду, а саме на ступінь втрат характеристик міцності, зміни кольору та розмірів профільного виробу. Також був оцінений вплив вмісту наповнювача в композиції при опроміненні на експлуатаційні характеристик.

В ході обробки даних, що отримані при аналізі зразків були розроблені практичні рекомендації до використання існуючих рецептур для зовнішнього та внутрішнього застосування.

Не зважаючи на втрату зовнішніх характеристик надані зразки володіють достатньою довговічністю при експлуатації відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-130-2007.

Зроблені висновки на основі реологічних досліджень та зміни міцності після опромінення, що найбільш оптимальним складом є композиція з середнім вмістом (до 30 м.ч.). Вона характеризується прийнятними експлуатаційними властивостями.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рынок оконных ПВХ-профилей: состояние и тенденции развития [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [http://deceuninck.ru/press/news/07\\_12\\_2017/](http://deceuninck.ru/press/news/07_12_2017/).
2. Пахомов, С.И. Поливинилхлоридные композиции: учеб. пособие /С.И. Пахомов, И.П. Трифонова, В.А. Бурмистров; Иван. гос. хим.-технол.ун-т. – Иваново, 2010.-104с.
3. Поливинилхлорид/Ульянов В.М., Рибкин Є.П., Гуткович А.Д. Пишин Г.А. – М.: Химия, 1992, 288с., ил.
4. Поливинилхлорид/ Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Пер. с англ; под ред. Г.Е.Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. -728с.
5. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ/ Под ред. Гроссмана Р.Ф.Пер. под ред. Гузеева В.В. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 608 с.
6. Шерышев М.А., Тихонов Н.Н. Производство профильных изделий из ПВХ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2012. — 614 с. [6]
7. Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия, 1972. — Т. 1; 1974 —Т. 2; 1977 — Т. 3.
8. Минскер К.С., Заварова Т.Б., Бубис Л.Д. и др. Об оценках термической устойчивости поливинилхлорида и эффективности действия термостабилизаторов. — ВМС. — 1966. — Т. 8, № 6. — С. 1028–1034.
9. Минскер К.С., Пахомова И.К. Стабилизация поливинилхлорида соединениями фенольного типа. — ВМС. — 1969. — Т. 11 А, № 3. — С. 646–654.
10. Минскер К.С., Казаченко Д.В., Абдулина Р.Г. и др. К вопросу о механизме и кинетике дегидрохлорирования поливинилхлорида. — ВМС. — 1973. — Т. 15 А, № 4. — С. 866–871

11. Обзорная информация «Реологические свойства поливинилхлорида»:  
Серия Акрилаты и поливинилхлорид. — М.: НИИТЭХИМ, 1983. — 37с.
12. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. М.Б. Неймана. — М.: Наука, 1964. — 330 с
13. Поиск и применение стабилизаторов термодеструкции поливинилхлорида и его сополимеров / А. Н. Гришин, Л. И. Казанская, И. А. Абдуллин, Г. В. Воробьев. // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — №17. — с. 121–123.
14. Раувендааль К. Экструзия полимеров. Перевод с англ. — СПб.: Профессия, 2006. — 800 с.
15. ДСТУ Б В.2.7-130-2007 «Профілі полівінілхлоридні для огорожувальних будівельних конструкцій. Загальні технічні умови.» [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://fasadinfo.ua/articles/gosts/371>.
16. Основы конструирования и расчета деталей из пластмасс и технологической оснастки для их изготовления/ Мирзоев Р.Г., Кугушев И.Д., Брагинский В.А. и др. — Л.: Машиностроение, 1972. — 416 с.
17. Басов Н.И. Расчет и конструирование формующего инструмента для изготовления изделий из полимерных материалов/ Н.И. Басов, В.А. Брагинский, Ю.В. Казанков. — М.: Химия, 1991. — 352 с.
18. Володин В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов / В.П. Володин. — СПб.: Профессия, 2005. — 480 с.
19. Володин В.П. Экструзия пластмассовых труб и профилей. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. — 256 с.
20. Микаэли В. Экструзионные головки для пластмасс и резины: Конструкция и технические расчеты: пер. с англ.; под ред. В.П. Володина. — СПб.: Профессия, 2007. — 472 с.
21. Стадницька О.М. Вплив атмосфери на довго тривалість віконних профілів з НПВХ/ А.Д. Пєтухов // Збірка тез доповідей VII Міжнародної

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11-13 квітня 2018 р., м. Київ) /Укладач Гайдай О. В. – 243с.

22. Owen E. D. Photosensitized dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) / E. D. Owen, R. J. Bailey. // *Polymer Chemistry*. – 1972. – №10. – С. 113–122

23. Gupta V. P. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). II. Degradation mechanism based on decomposition energetics / V. P. Gupta, L. E. St. Pierre. // *Polymer Chemistry*. – 1973. – №11. – С. 1841–1940.

24. Burchill M. T. Weatherability of vinyl compounds / Burchill. // *SPE Vinyl RETEC*. – 1993. – С. 154–169.

25. Залежність модуля Юнга від концентрації крейди в композиції / [О. М. Шнирук, А. А. Юрченко, І. Л. Ліснічук та ін.]. // Збірка матеріалів ІХ Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – 2016.

26. ГОСТ 11262-80 Пластмассы. Метод испытания на растяжение [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://vsegost.com/Catalog/30/30504.shtml>.

27. ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб (с Поправкой) [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://docs.cntd.ru/document/1200110853>.

---

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Хіміко-технологічний факультет  
Рада молодих вчених КПІ ім. Ігоря Сікорського  
Українське водне товариство «WaterNet»  
Norwegian University of Life Sciences



**VII Міжнародна  
конференція студентів, аспірантів та молодих  
вчених з хімії та хімічної технології**

11-13 квітня 2018  
Збірка тез доповідей учасників

Київ 2018

## 2. Хімія і технологія органічних речовин

**ВПЛИВ АТМОСФЕРИ НА ДОВГОТРИВАЛІСТЬ  
ВІКОННИХ ПРОФІЛІВ З НПВХ**

Стадницька О.М., Петухов А.Д.

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут  
імені Ігоря Сікорського»03056, м. Київ, пр-т Перемоги 37, КПІ ім. Ігоря Сікорського, корпус №4  
+380668749938, [aleskast@gmail.com](mailto:aleskast@gmail.com)

Одним з найкращих матеріалів для виробництва складних віконних профілів вважається жорсткий непластикований полівинільхлорид (НПВХ). Він володіє гарною погодостійкістю, помірною міцністю, відноситься до самогасячих матеріалів. Найбільш дешевий з конструкційних пластмас аналогічних характеристик. Але одночасно з низькою переваг НПВХ в експлуатації (водонапірні труби, віконні профілі) має ряд особливостей, які необхідно обов'язково враховувати при виборі екструзійної технології переробки і обладнання: обмежена термостійкість ПВХ, висока в'язкість розплаву, необхідність видалення залишків мономеру після полімеризації та можливі в розплаві продукти деструкції [1, 2].

Композиція на основі ПВХ повинна складатися так, щоб отримати хорошу стійкість виробів до атмосферних дій: зберегти колір, форму, розміри виробу, їх механічні та інші експлуатаційні властивості. Для забезпечення прийнятних характеристик при довгостроковій експлуатації виробів з ПВХ поза приміщеннями потрібно хороше розуміння механізмів руйнування ПВХ і впливу на процес добавок композиції і технології переробки для збереження властивостей НПВХ.

Композиції НПВХ для зовнішнього застосування піддаються різноманітним атмосферним впливам. Сонце, циклічна зміна температури, дощ, сніг та спека впливають на довгострокові характеристики виробів із НПВХ. З повним часу білі композиції жовтіють, а забарвлені блікють. Міцність матеріалу зникається. Поглинене хімічною структурою сонячне світло, особливо його УФ-діапазон, є достатнім для розриву хімічних зв'язків в полімерах.

Найбільш розповсюджене випробування стійкості до дії атмосферних явищ, що застосовується до ПВХ, наступне. Поверхні зразків нахилюються під кутом 45° і звернені на південь. Для прискорення випробувань використовуються лампи денного світла і створюється вологість, яка імітує умови вулиці.

Композиції НПВХ можуть перероблятися як в гранульованому, так й в порошкоподібному вигляді. Гранульовані композиції частіше переробляються на одночерв'ячних екструдерах, порошкоподібні – на двочерв'ячних. При одно- або двочерв'ячній екструзії досягається однакова мета – одержання якісного безперервного профіля з фільтри, але принципи переробки на них практично діаметрально протилежні. Існують важливі відмінності між рецептурами при отриманні однакових виробів. Ці відмінності включають кількість стабілізатору, баланс мастял та кількість модифікатора переробки [3].

**Література:**

1. Шершнев М.А., Тихонов Н.Н. Производство профильных изделий из ПВХ / М.А. Шершнев, Н.Н. Тихонов. – СПб.: Профессия, 2012. – 614 с.
2. Володик В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов / В.П. Володик. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.
3. Уилки Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даннелс. Пер. с англ. Под ред. Г.Е. Зайкова. – СПб.: 2007 – 728 с.

### ВИБІР ЕКСТРУЗІЙНОГО ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПРОФІЛІВ З НЕПЛАСТИФІКОВАНОГО ПВХ

Стадницька О.М.

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»

03056, м.Київ, пр-т Перемоги 37, КПІ ім. Ігоря Сікорського, корпус №4  
+380668749938, [aleskast@gmail.com](mailto:aleskast@gmail.com)

Одним з найкращих матеріалів для виробництва складних профілів вважається жорсткий полівінілхлорид (НПВХ). Він володіє гарною погодостійкістю, помірного міцністю, відноситься до самозгасаючих матеріалів. Найбільш дешевий з конструкційних пластмас з аналогічними характеристиками. Основна галузь застосування НПВХ: будівництво та виготовлення профільних виробів.

Але одночасно з перевагами цей матеріал володіє рядом особливостей, які необхідно обов'язково враховувати при виборі екструзійного обладнання: обмежена термостійкість; висока в'язкість розплаву; необхідність видалення мономеру та продуктів деструкції в процесі екструзії.

Композиції непластифікованого ПВХ можуть перероблятися як в гранульованому так й в порошкоподібному вигляді. Гранульовані композиції частіше переробляються на одношнекових екструдерах, порошкоподібні – на двухшнекових. При одно- та двухшнековій екструзії досягається однакова ціль отримання неперервного профіля з фільтри, але принципи переробки практично діаметрально протилежні, й існують важливі відмінності між рецептурами при отриманні однакових виробів на одно- та двухшнекових екструдерах. Ці відмінності включають кількість стабілізатору, баланс смазок та кількість модифікатора переробки.

Також обов'язковою умовою вдалої переробки НПВХ є конструкція екструзійних головок: головка повинна мати жорстку конструкцію, щоб форма та розміри каналу не змінювалися під дією високих тисків, що розвиваються при течії розплаву ПВХ; деталі головки, що мають контакт з розплавом, повинні бути виготовлені зі стійких до корозії металів, наприклад нержавіючої сталі; середня швидкість течії розплаву через паралельні канали на виході з головки повинні бути однаковими.

Для виробництва профілів з НПВХ використовують два типи екструзійних головок – бранзові та обтічної конструкції. Для виробництва профілів з великій кількості рекомендується використовувати головки обтічної конструкції.

Список джерел:

1. Шершнев М.А., Тихонов Н.Н. Производство профильных изделий из ПВХ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2012. — 614 с.
2. Володиз В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов. — СПб.: Профессия, 2005. -480 с.

**Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»  
Хіміко-технологічний факультет**

**МАТЕРІАЛИ XI МІЖНАРОДНОЇ  
НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ  
WEB – КОНФЕРЕНЦІЇ  
«КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ»**

**м. Київ 2018**

У випадку з PEROXAN HX – 45 SP виявилось, що при збільшенні його кількості умовні міцність та подовження при розриві зменшуються, при цьому збільшується залишкова деформація при стисненні. Спостерігалася зміна відносного подовження після термічного старіння в сторону зменшення, у результаті впливу перекису на міжмолекулярну зшивку каучуку. Тому в залежності від потреб, оптимальна доза складе 0,6-1,1 м. ч. на 100 м. ч. г/с.

#### Висновки:

У результаті проведеної роботи були встановлені залежності фізико-механічних властивостей силіконових гум від кількості та виду агенту вулканізації. Наведені експериментальні дані показують, що в залежності від очікуваних властивостей при вулканізації можуть використовуватися різні види органічних пероксидів.

#### Список використаних джерел:

1. Lopez, L.; Cosgrove, A.; Hernandez-Ortiz, J.; Osward, T. Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber. - *Polymer Engineering & Science*, 47 (2007) 5, S. 675-683.
2. Vaquero, G.; Moine, L.; Degueil, M. Decomposition of Di-tert-butyl Peroxide in Siloxane: An Approach of the Free Radical Crosslinking of Silicones. - *Macromolecules*, 38 (2005) 23, S. 9571-9583.
3. Підкобесний А.П., Матвеев Л.О., Сивальова Н.В., Силіконові гуми та їх властивості / А.П. Підкобесний. - К.: Фізсодіонцентр, 2006. - 320 с.
4. Коржав А.Е., Бухалов А.М., Шавардан О.Н., Технологія еластомерних матеріалів / А. Е.Коржав. - Учебник для вузів. - 3-а перероб. и доп. - М.: НППА „Исток“, 2009. - 504с.
5. Heizer, J.; Steinberg, B.; Parnon, M. Crosslinking of siloxane elastomers. - *Polymer testing*, 22 (2003) 3, S. 253-257

УДК 678.743.22

В.А. СВІДЕРСЬКИЙ, д.т.н., проф., О.М. СТАДНИЦЬКА, студент,  
О.М. ПИИРУК, асистент, О.С. МУСІЄНКО, студент

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна, м. Київ

#### ВЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ КРЕЙДИ НА ДОПУСТИМІ НАПРУТИ ПРИ РОЗРИВІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО НПВХ

В даній роботі було звернуто увагу на вплив концентрації крейди на характеристику міцності композиції на основі вторинного НПВХ при різних температурах переробки.

In this paper, attention was paid to the study of the influence of calcium carbonate concentration on the strength characteristics of a composition based on secondary PVC in different processing temperature.

Ключові слова: Вторинний НПВХ, крейда, міцність на розрив.

Жорсткий непластифікований полівинілхлорид (НПВХ) є одним з найкращих матеріалів для виробництва складних профілів, водопровідних труб, покриттів та інших виробів, де від композиційного матеріалу потрібна стійкість до погодних факторів, помірна міцність, стійкість до агресивних середовищ, нетоксичність, вогнестійкість та



іше. Непластифікований полівінілхлорид найбільш дешевий з конструкційних матеріалів з перерахованим рядом характеристик[1].

Одним з основних питань відносно виробництва віконних профілів з НПВХ залишається довговічність, яка залежить як від стійкості його конфігурації і конформації, так і міцності зв'язків зв'язків СІ та його полярних груп з макромолекулами ПВХ.

Профілі з жорсткого ПВХ широко використовуються з кінця сімдесятих – початку вісімдесятих років минулого століття. За експертною оцінкою, основну масу побутових віконів складають профілі ПВХ від непридатних і замінених вікон і дверей[1]. Сьогодні в ряді країн, у тому числі і у нас, вони йдуть на вторинну переробку. При цьому додаткові операції, такі як сортування відходів, видалення фурнітури, а також відмивання вторинної сировини при зростаючих цінах на ПВХ і адитива не тільки не роблять процес збитковим, але і дають певний прибуток. Більшість українських виробників ПВХ-профілів працюють на вторинній сировині.

Другим по кількості компонентом в композиції на основі непластифікованого полівінілхлориду є крейда ( $\text{CaCO}_3$ ). Карбонат кальцію є найбільш поширеним наповнювачем для використання в області екструзії профілів з вінілових смол. Цьому сприяють, перш за все, загальний баланс властивостей, що досягаються та низька вартість цього наповнювача. Промислово високоякісні сорти основного карбонату кальцію є кальцитом зі ступенем чистоти вище 94%, з ясравістю в сухому стані вище 92[2].

При використанні в якості наповнювача крейди з ультрадисперсними частинками для виготовлення віконних профілів та сайдингів для роботи на відкритому повітрі на основі НПВХ спостерігається слабкий вплив на вплив на погоду стійкість. Але збільшення фракції карбонату кальцію в поєднанні з двоокисом титану може значно покращити атмосферо стійкість та ударну міцність композиції, якщо буде знаходитися в межах 10-30м.ч. крейди на 100 м.ч. ПВХ, що справедливе для середньо- та високомолекулярних смол[1,3]. Намагаючись здешевити композицію ще більше виробники часто збільшують кількість крейди до 60 м.ч., що може призвести до значного зникнення морозостійкості та ударної міцності по виробу та суттєвого ускладнення технологічного процесу [1].

Дослідження проводилися на трьох сумішах вторинної композиції з НПВХ з співвідношенням крейди до полімеру відповідно 10/100, 30/100 та 50/100 м.ч/м.ч, крейда марки Мікрокарб 90Т.

Зразки були отримані за допомогою капілярного пластометра на капілярі довжиною 8,0 мм, діаметром 2,0 мм, при температурах 180°C та 190 °C і навантаженні 196 Н. Зразки необхідною товщини, для іспитів на розривній машині, на гідравлічному пресі між двома полірованими металевими пластинами до необхідної товщини (2мм), відповідно стандарту ГОСТ 11262-80.

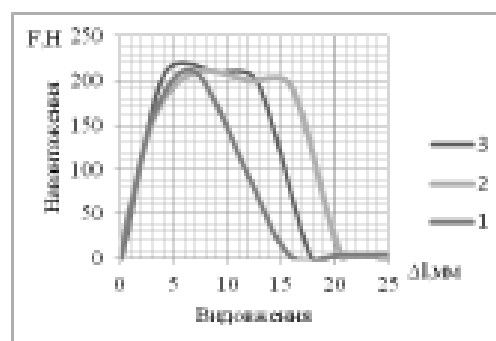


Рис. 1. Діаграма розтягу для композицій на основі вторинного НПВХ з вмістом крейди, м.ч/м.ч. 1 - 10/100 м.ч., 2 - 30/100 м.ч, 3 - 50/100 м.ч.

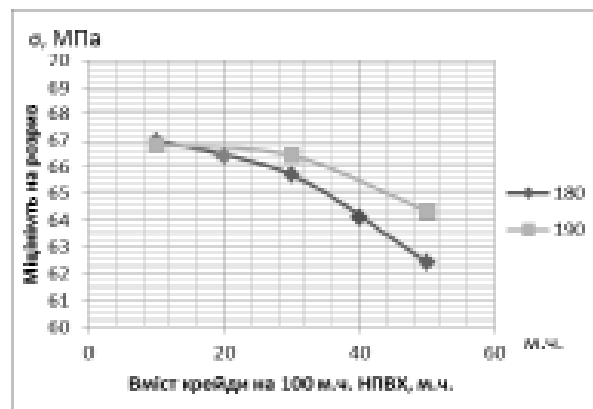


Рис. 2. Залежність міцності на розрив композицій на основі вторинного НПВХ для температури 180°C та 190°C, від масової частки крейди в композиції.

Відомо з основ полімерного матеріалознавства, що введення дисперсного наповнювача призводить до зниження міцності за рахунок зменшення площі шпатової поверхні поперечного перерізу полімеру та відсутності армирующего ефекту, це підтверджується лінійним зменшенням міцності на розрив композицій на основі дисперсних наповнювачів таких, як мармур [4], що підтверджується графіком (рис. 2). В класичному способі орієнтування молекул при температурах близьких до температури плавлення формування профілю калібруванням при незначній відстані між профілювальною головкою і калібром, а також невисокому ступені витяжки, не призводить до розвороту сегментів молекул через їх малу рухливість. Підвищення температури значно покращує результат. А для надання більшої міцності потрібно б було ввести додаткову стадію орієнтування. Тому на перший план виходить саме вплив на міцність концентрації наповнювачів[2].

Наш експеримент показав, що температура 180 °С й ступінь деформації були недостатньо низькими для розвороту сегментів молекули, що спостерігалось при більш високих температурах, що пояснює зростання міцності (рис.1.), а зміна концентрації крейди призводить до зміни пластичності (рис.1).

#### Література:

1. Шершнев М.А., Тихонов Н.Н. Производство профильных изделий из ПВХ / М.А. Шершнев, Н.Н. Тихонов. – СПб.: Профессия, 2012. – 614 с.
2. Володин В.П. Экструзия профильных изделий из термопластов / В.П. Володин. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.
3. Уилки Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс. Пер. с англ. Под ред. Г.Е. Зинкова. – СПб: 2007 – 728 с.
4. Тьортых Т.С. Влияние концентрации наполнителя на допустимые нагрузки при разрыве в композиции полиэтилену та деревного. /Т.С. Тьортых, О.М. Шендрук/Збірка матеріалів X Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (квітень 2017). – м.Київ, 2017.- с.80-82.