

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

О. В. Миронюк, А. О. Білоусова

ПРОЕКТУВАННЯ СУЧАСНИХ БІО-ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ ОПОРНИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Навчальний посібник

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за освітньою програмою «Проектування сучасних біо-полімерних композитів»
спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія

Електронне мережеве навчальне видання

1-ше видання

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2026

УДК 678.7
М64

Автори: *Миронюк Олексій Володимирович, д.т.н, доц.
Білоусова Анна Олегівна*

Рецензент: *Тобілко В.Ю., к.т.н, доц,
зав. каф. «Хімічної технології кераміки та скла», Хіміко-
технологічного факультету, КПІ ім. Ігоря Сікорського*

Відповідальний редактор: *Баклан Д.В., доктор філософії*

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол № 8 від 04.06.2026 р.)
за поданням вченої ради Хіміко-технологічного факультету
(протокол № 5 від 25.05.2026 р.)*

Миронюк О. В.

М64 Проектування сучасних біо-полімерних композитів. Опорний конспект лекцій [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Проектування сучасних біо-полімерних композитів» спец. G1 Хімічні технології та інженерія / О. В. Миронюк, А. О. Білоусова; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 1-ше вид. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026. – 155 с.

Викладено теоретичні та прикладні основи проектування сучасних біополімерних композиційних матеріалів; містить систематизований виклад принципів формування складу, структури та властивостей полімерних композитів; приділено увагу класифікації біополімерів, аналізу їх властивостей і ролі функціональних інгредієнтів у забезпеченні експлуатаційних характеристик матеріалів; запропоновано методичні підходи до оцінювання сумісності складових і прогнозування поведінки композицій у різних умовах експлуатації. Опорний конспект лекції призначений для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю G1 «Хімічні технології та інженерія». Може бути використаний здобувачами суміжних спеціальностей та науково-педагогічними працівниками і фахівцями у галузі полімерного матеріалознавства.

УДК 678.7

Реєстр. № НП 25/26-484. Обсяг 7,1 авт. арк.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056
<https://kpi.ua>

Свідectво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© О. В. Миронюк, А. О. Білоусова, 2026
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026

Зміст

Передмова	6
Лекція 1. Принципи проєктування полімерних композицій	7
1.1. Загальні визначення полімерних композицій	7
1.2. Компонентний склад сучасних полімерних композиційних матеріалів	8
1.3. Організаційна структура проєктування композицій	9
1.5. Аналітичні інструменти проєктування полімерних композицій	11
1.6. Кейс інтумесцентних покриттів	12
1.7. Лабораторний цикл створення композиції	15
1.8. Інтеграція інформації для підготовки рецептурного проєкту	16
Лекція 2. Основи та класифікація біополімерів	19
2.1. Фундаментальні поняття та термінологія	19
2.2. Біорозкладання та фактори впливу	20
2.3. Біополімери, отримані з біомаси	22
2.4. Біополімери мікробного синтезу	25
2.5. Полімери з біомономерів і біоінженерні матеріали	26
2.6. Синтетичні біорозкладні поліестери	28
2.7. Економіка та ринок біопластиків	29
2.8. Параметри полімерних матеріалів та інструменти їх добору	30
Лекція 3. Пластифікатори та пластифікація.	33
3.1. Явище пластифікації: фундаментальні засади	33
3.2. Квантифікація ефективності пластифікаторів	35
3.3. Феноменологічні теорії пластифікації	36
3.4. Класифікація пластифікаторів за хімічним складом	37
Лекція 4 Вступ до термодинамічних теорій розчинності	44
4.1. Еволюція теорій термодинамічної сумісності	44
4.2. Критерій сумісності Хансена	48
4.3. Вплив термодинамічної сумісності на властивості систем	49
Лекція 5. Ключові характеристики наповнювачів.	52
5.1. Розмір частинок і питома поверхня	52
5.2. Розподіл частинок за розмірами	54
5.3. Активність поверхні наповнювача	56
5.4. Утворення структури частинками наповнювача	58
Лекція 6. Класи наповнювачів	61
6.1. Дисперсні наповнювачі	61

6.2.	Пластинчасті та шаруваті наповнювачі	64
6.3.	Волокнисті наповнювачі.....	65
	Лекція 7 Армування полімерів наповнювачами	68
7.1.	Міжфазна взаємодія та механіка композитів.....	68
7.2.	Орієнтація волокон у полімерній матриці	69
7.3.	Розподіл напружень у композиті	70
7.4.	Розрахункові моделі та прогнозування властивостей	71
	Лекція 8. Реологічні добавки.....	73
8.1.	Основні реологічні параметри	73
8.2.	Типи реологічної поведінки	74
8.3.	Межа текучості, тиксотропія та реопексія.....	75
8.4.	Методи визначення реологічних властивостей	77
8.5.	Модифікатори реології	78
8.6.	Аналітичні моделі в'язкості	80
8.7.	Добавки для регулювання в'язкості	81
	Лекція 9. Процесінгові добавки	85
9.1.	Механізм дії процесингових добавок та їх основні функції	85
9.2.	Класифікація процесингових добавок.....	87
	Лекція 10 Пігменти і барвники	90
10.1.	Теоретичні основи формування кольору	90
10.2.	Класифікація та колориметрії формування кольору.....	91
10.3.	Експлуатаційні властивості та контроль.....	94
	Лекція 11. Двоокис титану	95
11.1.	Структура та оптичні властивості TiO_2	96
11.2.	Поверхневі властивості та взаємодія з полімерною матрицею	97
11.3.	Технологія отримання та практичне застосування TiO_2	99
	Лекція 12. Технічний вуглець	101
12.1.	Будова та морфологія технічного вуглецю.....	101
12.2.	Поверхневі властивості та взаємодія з полімерною матрицею	102
12.3.	Методи отримання технічного вуглецю	102
12.4.	Функціональні властивості та застосування у композиціях	106
	Лекція 13. Антипірени	110
13.1.	Принцип дії антипіренів	110
13.2.	Класифікація антипіренів та способи введення	112
13.3.	Механізми дії антипіренів	113

13.4. Ефективність та вплив на властивості матеріалів	116
Лекція 14 Ультрафіолетові стабілізатори	118
14.1. Механізми фотодеструкції полімерів	118
14.2. Типи світлостабілізаторів та їх дія	120
Лекція 15. Біоциди.....	124
15.1. Призначення та класифікація біоцидів	124
15.2. Вимоги до біоцидних добавок у полімерних системах	126
15.3. Механізми дії біоцидів.....	127
Лекція 16. Модифікатори ударної в'язкості	129
16.1. Призначення та класифікація модифікаторів ударної в'язкості полімерів.....	130
16.2. Механізми підвищення ударної в'язкості.....	130
16.3. Фактори ефективності: морфологія, міжфазна адгезія та сумісність компонентів	132
16.4. Сучасні типи модифікаторів і практичні застосування	132
Лекція 17. Диспергатори.....	136
17.1. Основи процесу диспергування: стадії та міжчастинкові взаємодії	136
17.2. Стабілізація дисперсій: роль диспергаторів і механізми запобігання флокуляції.....	137
Лекція 18 Європейське регулювання біополімерів і біоосновних добавок.....	140
18.1. Загальна архітектура європейського регулювання біоосновних пластиків	140
18.2. Рамкова політика ЄС щодо біопластиків, біорозкладних та компостувальних пластиків	146
18.3. Регламент (ЄС) № 2025/40 про упаковку та відходи упаковки	147
18.4. Директива (ЄС) 2019/904 щодо зменшення впливу певних виробів із пластику на навколишнє середовище	151
Рекомендована література	155

Передмова

Опорний конспект лекцій «Проектування сучасних біо-полімерних композитів» підготовлено відповідно до змісту освітньої компоненти однойменної дисципліни для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за спеціальністю G1 «Хімічні технології та інженерія». Його призначення полягає у формуванні у студентів системного уявлення про принципи проектування складу, структури та властивостей сучасних біополімерних композиційних матеріалів з урахуванням функціональних, експлуатаційних, технологічних та екологічних вимог.

Актуальність зумовлена тим, що сучасне матеріалознавство дедалі більше орієнтується на створення полімерних систем, які поєднують високий рівень експлуатаційних характеристик із вимогами ресурсоефективності, екологічної безпечності та відповідності принципам сталого розвитку. У цьому контексті біо-полімерні композити посідають особливе місце, оскільки дають змогу поєднати переваги полімерних матеріалів із використанням біоосновної сировини, біосумісних компонентів, біорозкладних матриць і функціональних добавок, що керують структурою та поведінкою матеріалу на різних етапах його формування й експлуатації.

У опорному конспекті лекцій викладено теоретичні та прикладні основи, необхідні для розуміння логіки розроблення біополімерних композицій. Приділено увагу базовим поняттям біополімерів і біокомпозитів, класифікації біоосновних матеріалів, властивостям ключових біополімерів, а також ролі функціональних інгредієнтів у формуванні кінцевих характеристик матеріалу. Розглянуто пластифікатори, наповнювачі, компатибілізатори, реологічні та процесингові добавки, модифікатори поверхневих властивостей, пігменти, антипірени, біоцидні та УФ-стабілізовані системи. Така побудова матеріалу відображає сучасний підхід до проектування композитів, за якого властивості матеріалу розглядаються як результат керованої взаємодії матриці, наповнювачів і спеціальних добавок. Опорний конспект лекцій спрямований на формування навичок, необхідних для обґрунтованого добору компонентів, постановки рецептурних задач, оцінювання сумісності складових та прогнозування поведінки композицій у конкретних умовах застосування. Структура забезпечує поступовий перехід від загальних принципів проектування полімерних композицій до розгляду конкретних класів біополімерів, прикладів біокомпозитів і підходів до їх модифікації, що сприяє формуванню цілісного бачення та розвитку аналітичного мислення. Опорний конспект лекцій може бути використаний як під час аудиторної роботи, так і для самостійного опрацювання матеріалу, підготовки до модульного контролю, виконання індивідуальних завдань і узагальнення знань перед підсумковим оцінюванням.

Лекція 1. Принципи проєктування полімерних композицій

Тема 1. Вступ до проєктування полімерних композицій

План лекції:

1. Загальні принципи полімерних композицій
2. Компонентний склад сучасних полімерних композиційних матеріалів
3. Організаційна структура проєктування композицій
4. Алгоритм вибору цільових властивостей матеріалу
5. Аналітичні інструменти проєктування полімерних композицій
6. Кейс інтумесцентних покриттів
7. Лабораторний цикл створення композиції
8. Інтеграція інформації для підготовки рецептурного проєкту

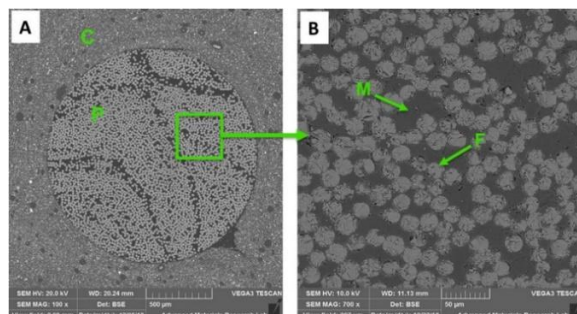
1.1. Загальні визначення полімерних композицій

Композиційні матеріали становлять окремий клас гетерофазних систем, у яких декілька компонентів поєднані таким чином, що один із них утворює суцільну матрицю, всередині якої дисперговані інші фази. Ці дисперсні компоненти відокремлені від матриці границею поділу, що забезпечує формування стабільної ієрархічної структури.

Принциповим є саме наявність різномірності компонентів, оскільки функціональні властивості таких матеріалів виникають не як проста сума характеристик вихідних речовин, а як результат їхньої взаємодії на міжфазній поверхні. У типових прикладах, таких як склопластики (Рис. 1.1а), можна спостерігати характерний поперечний переріз (Рис. 1б), у якому волокнистий наповнювач рівномірно розподілений у полімерній матриці, формуючи просторову армувальну структуру, що визначає механічну міцність та жорсткість системи.



а) матеріал із склопластику



б) поперечний переріз склопластику

Рис. 1.1 – Структура склопластику: а) зовнішній вигляд; б) поперечний переріз

Полімерні композити охоплюють широку групу матеріалів, які суттєво відрізняються за структурою, призначенням і способом отримання. До цієї категорії належать термопласти та реактопласти, які можуть виступати самостійними конструкційними матеріалами, а також різні лакофарбові покриття, у яких полімерна матриця забезпечує формування безперервної плівки із заданими бар'єрними чи декоративними властивостями.

До композиційних систем відносять і адгезиви з герметиками, які поєднують полімерну фазу зі зміцнювальними або модифікаційними добавками, що впливають на в'язкість, адгезію чи стійкість до зовнішніх чинників. У медичних застосуваннях полімерні композити часто використовують для створення біосумісних матеріалів із контрольованими механічними та поверхневими характеристиками.

Значну частку ринку становлять також харчові продукти та вироби особистого догляду, де композити виконують функції згущувальних, структуроутворювальних або стабілізувальних систем. Окрему групу формують конструкційні матеріали, у яких полімерна матриця поєднана зі зміцнювальними наповнювачами для досягнення високих експлуатаційних показників у технічних застосуваннях.

Глобальні ринки полімерних композитів і споріднених матеріалів демонструють високу економічну значущість. Найбільший сегмент становлять пластики, обсяг яких сягає сотень мільярдів доларів, тоді як ринок лакофарбових матеріалів також є масштабним і стабільно зростає. Значну частку займає виробництво композитів різних типів та гумових матеріалів, що формують важливу частину індустріальної інфраструктури. Це підкреслює актуальність полімерних композицій не лише у високотехнологічних галузях, а й у традиційних промислових секторах. Така економічна картина підтверджує, що комплексні полімерні системи залишаються одним із ключових драйверів розвитку матеріалознавства та хімічних технологій.

1.2. Компонентний склад сучасних полімерних композиційних матеріалів

Сучасні полімерні композиційні матеріали являють собою багатокомпонентні системи (Рис. 1.2), що можуть включати від шести до дванадцяти різних речовин, які виконують чітко визначені функції. Основу таких систем становлять полімери – як високомолекулярні смоли, так і олігомери чи мономер, які утворюють матрицю.



Рис. 1.2 – Багатокомпонентні композиційні матеріали

Наповнювачі відіграють роль структурних або функціональних модифікаторів; вони можуть бути інертними заповнювачами, армувальними зміцнювальними компонентами або пігментами, що визначають оптичні властивості. Технічні добавки забезпечують керованість переробки та стабільність матеріалу: це процесингові агенти, пластифікатори, теплостабілізатори та інші компоненти, що впливають на стабільність під час формування виробів. Функціональні добавки, зокрема УФ-стабілізатори, компатибілізатори, промотори адгезії чи антипірени, формують специфічні властивості, необхідні для роботи матеріалу в реальних умовах.

Взаємодія цих компонентів визначає кінцеві експлуатаційні характеристики, тому процес проектування таких композицій потребує глибокого розуміння фізико-хімічних механізмів на макро- та мікрорівнях.

Таким чином, полімерні композиції становлять фундамент сучасних матеріалознавчих технологій і демонструють значну варіативність у структурі та функціональних можливостях. Їхнє застосування охоплює широкий спектр галузей – від побутових товарів до високонавантажених конструкційних елементів, що зумовлює необхідність комплексного наукового підходу до розроблення, модифікації та промислового масштабування таких систем.

1.3. Організаційна структура проектування композицій

Проектування полімерних композицій є багаторівневим процесом, у якому взаємодіють управлінські, науково-технічні та аналітичні елементи, що забезпечують формування цілісної стратегії створення нового матеріалу або вдосконалення наявного продукту. У структурі такого процесу важливо розуміти роль кожного суб'єкта, оскільки організація розроблення композиційних систем виходить за межі суто лабораторної діяльності (Рис. 1.3).

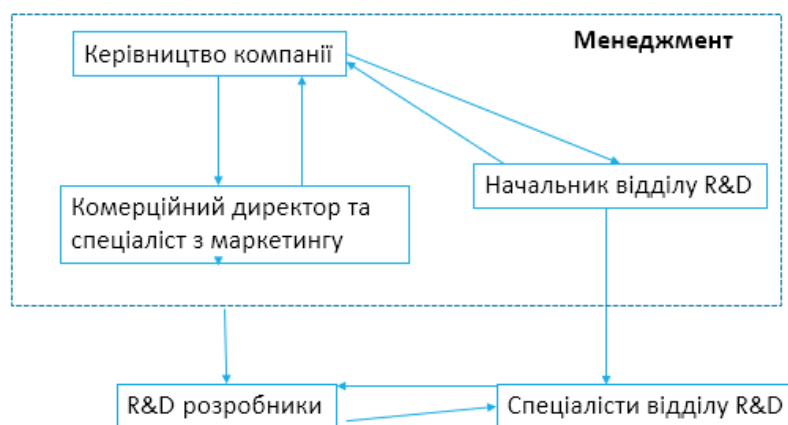


Рис. 1.3 – Організаційна структура проектування композицій

Комерційний директор і спеціаліст з маркетингу задають ринковий вектор, визначають конкурентне середовище та аналізують вимоги споживачів, що формує технічне завдання для майбутнього матеріалу. Керівництво компанії координує стратегічні рішення, забезпечує ресурсну підтримку та затверджує пріоритети наряду досліджень. Начальник відділу досліджень і розробок виконує функцію науково-технічного управління, встановлює рамки технологічного підходу та контролює відповідність процесу вимогам. Спеціалісти R&D здійснюють глибоку експертизу властивостей, беруть участь у формуванні рецептурних гіпотез і проводять технологічні оцінки. Безпосередні розробники реалізують експериментальну частину, створюючи лабораторні зразки, досліджуючи відхилення та пропонуючи коригування. Така багаторівнева взаємодія забезпечує системність проектування полімерних композицій та дає змогу інтегрувати ринкові потреби з технологічними можливостями.

1.4. Алгоритм вибору цільових властивостей матеріалу

Після визначення загальної стратегії розробки ключовим етапом стає встановлення переліку важливих властивостей майбутнього продукту. Такий вибір здійснюється за чітким алгоритмом. Насамперед проводять пошук технічних листів, тобто Technical Datasheets і Medical Safety Datasheets, що містять опис характеристик промислових аналогів або прототипів. Отримані з цих джерел дані дозволяють адаптувати орієнтовні цільові параметри, а також визначити базові експлуатаційні вимоги.

Далі здійснюється патентний пошук, який допомагає встановити технологічний ландшафт, оцінити наявні рішення, ідентифікувати принципи роботи подібних матеріалів та визначити характеристики, які вже реалізовані в суміжних розробках. Така процедура забезпечує розуміння досяжності заявлених параметрів та допомагає уникнути порушення чинних патентних

обмежень. Третім елементом є аналіз стандартів, що регламентують як фінальний продукт, так і методи визначення його властивостей. Стандартизаційні документи формують вимірювану основу, у межах якої повинні бути підтверджені ключові характеристики.

1.5. Аналітичні інструменти проєктування полімерних композицій

Значущу роль у технічній оцінці продукту відіграють інформаційні джерела, серед яких ключове місце посідають технічні листи виробників. Типовим прикладом є технічна документація на комерційні полімерні матеріали, що містить перелік механічних, реологічних та експлуатаційних параметрів.

Наприклад, технічний опис гнучкого філаменту з термопластичного поліуретану (Рис. 1.4), що застосовується для тривимірного друку, демонструє спосіб представлення характеристик та структуру необхідних вихідних даних.

Typical Properties		
Property^a	Test^b Method	Typical Value, Units^c
General Properties		
Specific Gravity	D 792	1.13 g/cm ³
Mechanical Properties		
Tensile Stress @ Yield	D 638	14 MPa (2030 psi)
Tensile Stress @ Break	D 638	22 MPa (3200 psi)
Elongation @ Yield	D 638	38%
Elongation @ Break	D 638	400%
Flexural Modulus	D 790	150 MPa (21750 psi)
Tear Strength	D 1004	350 N (79 lbf)
Durometer Hardness		
Shore D Scale	D 2240	55

Рис. 1.4 – Приклад TDS продукту NinjaFlex, (NinjaTec, Eastman). Гнучкий філамент з ТПУ для 3D друку

Цей формат дозволяє досліднику отримати зразок того, як повинні бути подані ключові параметри власної композиції та які величини потребують експериментального підтвердження. Пошук за класами матеріалів виходячи із заданих властивостей, або навпаки можливий з використанням агрегаторів – інформаційних систем, які містять широку підбірку цих технічних документів. Приклади таких систем – specialchem.com, ulprospector.com, campusplastics.com.

Наступним аналітичним інструментом є патентні бази (наприклад worldwide.espacenet.com), у яких проводиться пошук за ключовими словами та

класифікаційними індексами міжнародної патентної системи. Використання таких баз дає змогу сформулювати уявлення про вже реалізовані технічні підходи, оцінити їхню новизну та визначити напрями, у яких можливе подальше вдосконалення. Знаходження кількох пов'язаних патентів дозволяє встановити домінуючі тенденції в проектуванні матеріалів відповідного класу, а вивчення підкласів за Міжнародною патентною класифікацією допомагає звужити область пошуку та забезпечує системність аналізу.

У процесі дослідження загальної інформації щодо принципів роботи певного матеріалу використовують наукові бази та спеціалізовані платформи, які містять публікації, технічні огляди та рецензовані статті. Такі ресурси дозволяють встановити фундаментальні механізми, що визначають поведінку полімерної композиції, а також отримати наукове підґрунтя для формування рецептурних гіпотез. Поряд із цим використовуються реєстри промислових матеріалів і спеціалізовані бази даних, які містять інформацію про хімічні інгредієнти, функціональні добавки та їхні властивості.

Важливою частиною аналітичного етапу є стандартизація методів оцінювання властивостей. Міжнародні організації зі стандартизації забезпечують науково обґрунтовану методичну базу, що дозволяє об'єктивно порівнювати результати випробувань та забезпечує відповідність продукту вимогам ринку. Стандарти регламентують підходи до визначення механічних, фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик, визначаючи умови випробувань, параметри зразків та критерії прийнятності. Саме дотримання цих нормативів дає змогу забезпечити відтворюваність і коректність результатів.

Узгодження ринкових вимог, патентних обмежень, технічних даних і стандартів формує цілісну методологію проектування полімерних композицій і створює основу для подальших етапів експериментальної роботи. Такий підхід дозволяє мінімізувати невизначеність, систематизувати процес прийняття рішень і забезпечити науково обґрунтовану траєкторію розробки матеріалу.

1.6. Кейс інтумесцентних покриттів

У процесі проектування полімерних композицій важливим етапом є аналіз конкретних прикладних систем, що дозволяють продемонструвати логіку переходу від вихідних вимог до структурованого рецептурного рішення. Одним із показових прикладів є інтумесцентні покриття, призначені для забезпечення протипожежного захисту конструкцій. Такі покриття належать до функціональних полімерних композицій, здатних до термохімічного розширення під дією полум'я. Їхня ключова особливість полягає у перетворенні тонкого шару полімерної плівки на масивний пористий карбоновий шар, який виконує роль теплоізолювального бар'єра (Рис. 1.5). Подібні матеріали вже

широко представлені на ринку, а їхні промислові аналоги характеризуються високими експлуатаційними параметрами, що задає орієнтир для інженерних рішень під час створення нової композиції.

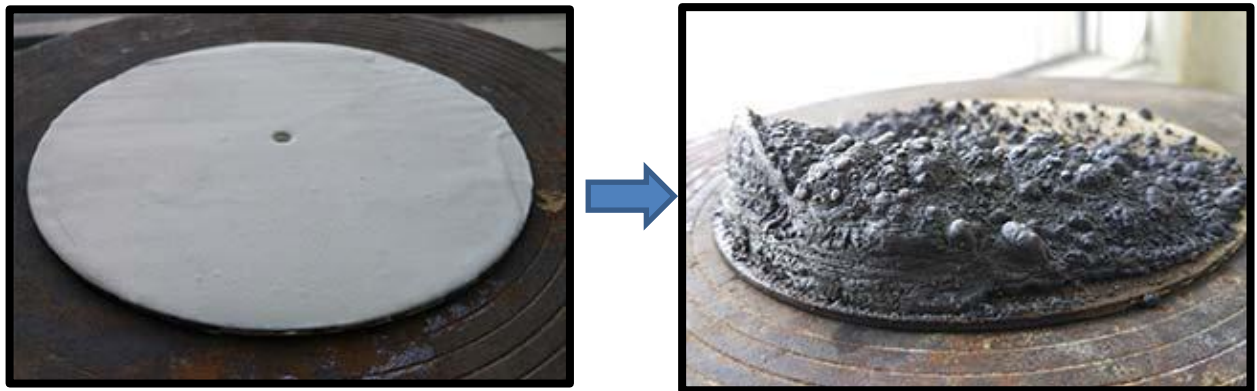


Рис. 5 – Приклад роботи інтумесцентного покриття

Розробляючи таку систему, необхідно враховувати, що досягнення стабільного формування товстого шару карбонової піни зумовлене складною взаємодією компонентів рецептури. Доцільним є порівняння параметрів уже відомих технічних рішень, адже наявні продукти демонструють визначені межі досяжних характеристик, серед яких одним із ключових показників є час забезпечення вогнестійкості.

Значення, характерне для промислових матеріалів цього типу, слугує орієнтиром для формування вимог до власної розробки. Технічні описи таких продуктів містять інформацію про реакційну здатність покриття під дією високих температур, стабільність піноутворення та адгезійну міцність після термоциклування, що є критично важливим для коректного вибору функціональних і технічних добавок.

Патентний аналіз у цьому контексті відіграє особливу роль, оскільки дозволяє оцінити не лише перелік можливих рецептурних компонентів, але й принципи формування пінистої структури. Патентні документи містять описові характеристики механізмів розкладу, утворення газової фази, побудови карбонового остова та стабілізації отриманої піни. Вони підтверджують, що необхідні властивості є технологічно реалізованими та не виходять за межі сучасних індустріальних можливостей.

Крім того, аналіз патентів дає змогу визначити потенційні рецептурні системи, доступні на ринку, а також стартові комбінації інгредієнтів (Рис. 1.6), які можуть бути адаптовані й модифіковані з огляду на конкретне технічне завдання.

Materials	Weight-%
Pliolite VTAC-L ¹	8.0
Pliolite AC3-H ¹	3.2
Topcithin 50 ²	0.3
Guardion CP70 ³	5.8
Cereclor S 52 ⁴	2.7
Kronos 2063 ⁵	6.4
Charmor™ PM40 ⁶ (carbon donor)	9.0
Melafine ⁷ (blowing agent)	9.0
Exolit AP 422 ⁸ (acid donor)	27.6
Xylene	28.0
Total charge	100.00
PVC, %	58.4
Non-volatile content, %	72
Density, g/l	1.29
Viscosity (Brookfield), mPas	7900
VOC, g/l	360

Рис. 1.6 – Приклад стартової рецептури інтумесцентного покриття

Оскільки інтумесцентні покриття належать до продукції, що підлягає суворій стандартизації, надзвичайно важливо враховувати нормативні вимоги до їх випробувань. Стандартизовані методики (Таблиця 1.1) встановлюють регламент умов, у яких повинні оцінюватися експлуатаційні показники.

Таблиця 1.1 – Приклад стандартів випробування для інтумесцентного покриття

SN	Indicator name	Indicator of "Intumescent Coating"	Measurement criteria
1	Surface drying time of 700µm dry film thickness at 25°C (min)	30	ISO 1517-73
2	Cracking resistance, mm	0.7	GB14907-2002
3	Bonding strength (dry film thickness: 2200µm)/MPa	>1	ISO 4624-2002
4	Cold resistance, freeze-thaw resistance cycle times	≥15	GB14907-2002
5	Water resistance, 1 hour, the sample's appearance shows no visible change (free from aliquation, bubbling or scaling)	>24	GB14907-2002
6	Fire resistance for 2mm dry film thickness, min	≥120	GB14907-2002

Вимоги охоплюють визначення часу поверхневого висихання плівки певної товщини, що характеризує первинну формувальну здатність покриття. Окремий критерій — стійкість до розтріскування, адже механічна цілісність шару безпосередньо впливає на його захисні властивості. Важливою є також адгезійна міцність, оскільки покриття повинне утримуватися на субстраті навіть після значного термічного розширення. Стандарти враховують і вплив низьких температур, зокрема стійкість до циклів заморожування та відтавання, що відображає працездатність у реальних кліматичних умовах. Значення водостійкості визначає стабільність полімерної матриці у вологому середовищі,

а показник вогнестійкості для певної товщини плівки встановлює межу ефективності композиції під дією відкритого полум'я.

Сукупність цих параметрів задає рамки рецептурної роботи, оскільки кожна характеристика безпосередньо пов'язана з функціями окремих інгредієнтів. Наприклад, адгезійна міцність залежить від вибору полімерної матриці та промоторів адгезії, водостійкість — від структури полімеру та типу стабілізаторів, а стабільність інтенсивного піноутворення — від співвідношення джерел газу й утворювачів карбонізованої фази. Таким чином, стандартизовані критерії фактично визначають вектор рецептурного конструювання.

1.7. Лабораторний цикл створення композиції

Після встановлення нормативних і технічних вимог розробка композиції переходить у лабораторну площину.

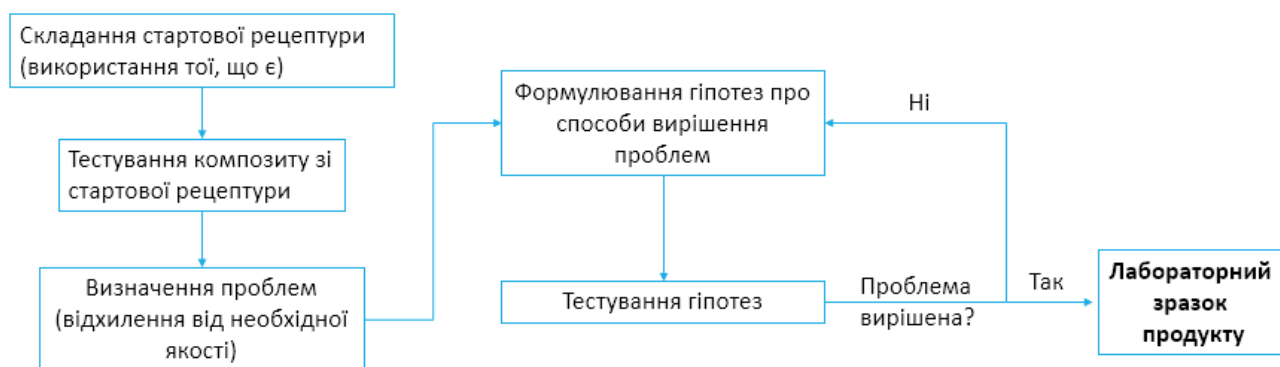


Рис. 1.7 – Схема лабораторного циклу розробки композиційного матеріалу

Початковим кроком є формування стартової рецептури, яка базується на доступних вихідних даних — як з технічних листів, так і з патентної літератури та ресурсів, що містять стартові формуляції для подібних продуктів. Стартова рецептура слугує відправною точкою й не передбачає оптимальності; її мета — створити систему, достатню для первинного тестування. Після одержання першого зразка проводять його експериментальне дослідження та порівняння фактичних характеристик із цільовими, що дозволяє встановити відхилення та визначити проблемні аспекти, які потребують коригування.

Подальша робота ґрунтується на формуванні гіпотез, спрямованих на усунення виявлених недоліків. Кожна гіпотеза пов'язана з конкретним рецептурним рішенням: зміною концентрації компонента, модифікацією типу наповнювача, додаванням функціональної добавки або корекцією співвідношення фаз. Лабораторні випробування дозволяють перевірити ефективність запропонованих змін. За умови невідповідності результатів встановленим технічним критеріям цикл повторюється, що забезпечує поступове

наближення до оптимальної структури композиції. Коли гіпотези підтверджуються, формується лабораторний зразок продукту, який відповідає сукупності вимог і може бути переданий для подальших етапів масштабування.

Такий алгоритм забезпечує контрольоване вдосконалення матеріалу й мінімізує ризики випадкових рецептурних рішень. Інтумесцентні покриття в цьому сенсі демонструють повноцінну логіку інженерного підходу до розроблення полімерних композицій: від аналізу ринку й технічних вимог до поетапного лабораторного підтвердження властивостей.

1.8. Інтеграція інформації для підготовки рецептурного проєкту

Перед початком експериментальних досліджень здійснюється комплексний аналіз інформаційних джерел, необхідних для формування вимог до майбутньої полімерної композиції. Узагальнена схема цього процесу наведена на Рис. 1.8.

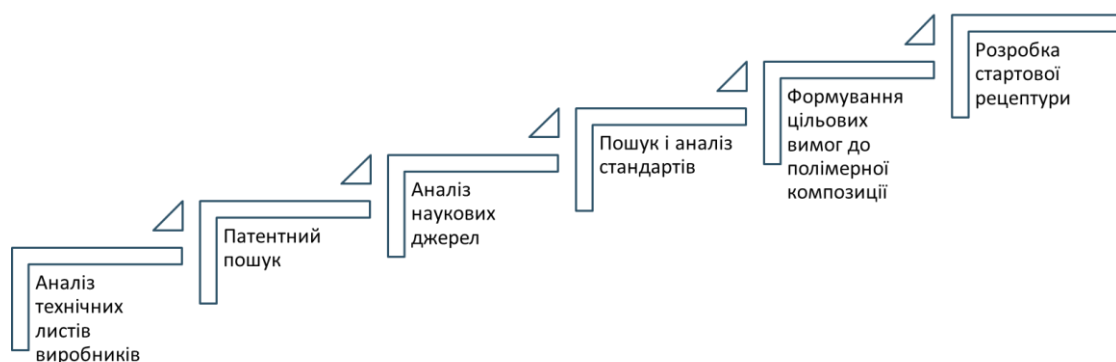


Рис. 1.8 – Схема етапів розробки полімерної композиції

У процесі проєктування полімерних композицій ключовим етапом є отримання вичерпної інформації про технічні характеристики потенційного продукту, а також про параметри промислових аналогів, що вже існують на ринку. Для цього насамперед використовують технічні листи виробників, оскільки вони містять структурований набір даних про реологічні, механічні й експлуатаційні властивості матеріалу. Такі документи дозволяють сформувати первинне уявлення про необхідні показники майбутньої композиції та забезпечують базову порівняльну основу. Прикладом є технічна документація на гнучкий термопластичний поліуретановий філамент, який застосовують у технології тривимірного друку. Цей приклад демонструє стандартний підхід до представлення характеристик, що включає опис міцності, еластичності, температурної стабільності та умов перероблення. Отримані з таких джерел дані

дозволяють визначити орієнтовний діапазон цільових властивостей і сформуванати початкові вимоги до рецептури.

Наступним важливим інструментом є патентний пошук, що дає змогу оцінити вже реалізовані технологічні рішення, встановити межі новизни та визначити можливі напрямки розвитку матеріалу. Використання патентних баз дозволяє не лише зібрати дані про існуючі композиції, а й зрозуміти класифікаційні підходи, за допомогою яких систематизуються технології оброблення полімерів. Пошук за ключовими словами та підкласами міжнародної класифікації спрямовує дослідника до найбільш релевантних рішень і дає можливість сформуванати рецептурні гіпотези, спираючись на вже описані механізми взаємодії компонентів та принципи формування властивостей.

Важливо також отримати розширену інформацію про функціонування аналогічних продуктів у реальних умовах експлуатації. Для цього використовують наукові бази даних, що містять результати досліджень, аналітичні огляди та публікації, присвячені поведінці полімерних систем. Застосування таких ресурсів забезпечує наукове підґрунтя для розуміння макромолекулярних процесів, які визначають міцність, стабільність, старіння та інші критичні властивості композиції.

Завершальним етапом інформаційного блоку є пошук стандартів, які регламентують методи оцінювання властивостей та вимоги до продукту. Нормативні документи міжнародних організацій встановлюють єдині підходи до проведення випробувань і визначення параметрів, що дозволяє коректно порівнювати результати та забезпечує відповідність матеріалу вимогам ринку. Таким чином, інтеграція технічних листів, патентних даних, наукових джерел і стандартів формує комплексну методологічну основу, необхідну для подальших етапів створення полімерної композиції.

Контрольні запитання

1. Поясніть роль технічних листів у проектуванні полімерних композицій і обґрунтуйте, які саме властивості матеріалу доцільно отримувати з цих документів.
2. Порівняйте інформаційні можливості технічних листів та патентної документації в контексті вибору цільових властивостей полімерної композиції.
3. Опишіть алгоритм проведення патентного пошуку та поясніть, чому класифікація за МПК є важливою для систематизації знайдених рішень.
4. Проаналізуйте, які типи інформації про механізми роботи матеріалу можна отримати з наукових баз даних і як ця інформація впливає на формування рецептурних гіпотез.

5. Наведіть приклади, як використання даних наукових публікацій дозволяє уточнювати макромолекулярні процеси, важливі для стабільності полімерної композиції.

6. Поясніть значення стандартів під час оцінювання властивостей полімерних матеріалів і охарактеризуйте їхню роль у проектуванні складу композиції.

7. Розкрийте взаємозв'язок між нормативними вимогами, технічними характеристиками та рецептурними рішеннями під час створення нового полімерного продукту.

8. Проаналізуйте, чому інтеграція даних з різних інформаційних джерел (TDS, патенти, наукові публікації, стандарти) є критичною для побудови коректної стратегії розроблення композиції.

9. Поясніть, як інформація про промислові аналоги допомагає формувати цільовий діапазон властивостей і визначати межі технологічної досяжності продукту.

10. Обґрунтуйте, яким чином системний підхід до збору та аналізу інформації знижує ризики у створенні полімерних композицій та забезпечує ефективність подальших лабораторних етапів.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати структуру типової патентної заявки на полімерну композицію та визначити, які елементи є ключовими для відтворення технологічного рішення в лабораторних умовах.

2. Дослідити відмінності між різними типами технічних листів (TDS, MSDS, сертифікати відповідності) та оцінити, яке їхнє практичне значення у проектуванні полімерних матеріалів.

3. Охарактеризувати сучасні методи стандартизованого випробування полімерів у контексті міжнародної стандартизації та визначити їхні переваги й обмеження.

4. Проаналізувати підходи до вибору інформаційних джерел для вивчення функціональної поведінки полімерів і визначити, як комбінація різних джерел впливає на точність рецептурних рішень.

5. Дослідити приклади промислових матеріалів зі складною рецептурою та пояснити, як інформація з відкритих джерел може бути використана для реконструкції можливих механізмів взаємодії компонентів у композиції.

Лекція 2. Основи та класифікація біополімерів

Тема 2. Біополімери і біокомпозити: основні поняття

План лекції:

1. Фундаментальні поняття та термінологія біополімерів
2. Біорозкладання та фактори впливу
3. Біополімери, отримані з біомаси
4. Біополімери мікробного синтезу
5. Полімери з біомономерів і біоінженерні матеріали
6. Синтетичні біорозкладні поліестери
7. Економіка та ринок біопластиків
8. Параметри полімерних матеріалів та інструменти їх добору

2.1. Фундаментальні поняття та термінологія

Біополімери становлять важливу категорію макромолекулярних сполук, що формуються в живих системах або походять із біологічних джерел, які відновлюються в природних циклах. Вони утворені з повторюваних мономерних ланок, синтезованих рослинами, тваринами і мікроорганізмами або отриманих шляхом перетворення біологічної сировини. Такі матеріали привертають увагу через поєднання природного походження, структурної різноманітності та потенціалу до біорозкладання, що робить їх важливою основою для створення нових функціональних полімерних систем. Похідними від цієї групи є біопластики — пластичні матеріали, що частково або повністю складаються з відновлюваних ресурсів і за певних умов можуть піддаватися біодеградації під дією мікроорганізмів. Їхній статус визначається походженням сировини, і не всі біопластики мають властивість біорозкладатися, хоча можуть бути отримані з біологічних джерел.

Поняття біоосновного полімеру стосується матеріалів, у яких мономерні повністю або частково сформовані з відновлюваної біологічної сировини рослинного, тваринного або мікробного походження. У таких матеріалах частка вуглецю визначається радіоізотопним методом. В атмосфері концентрація ізотопу ^{14}C є вищою завдяки постійному надходженню нової біомаси, тоді як у викопних джерелах її рівень суттєво нижчий через невеликий період розпаду (близько 5 000 років). Такий аналітичний підхід регламентується міжнародними стандартами (ISO 16620-2 та ASTM D6866), що забезпечують кількісну оцінку біоосновності та дають змогу встановити відповідність полімеру певним вимогам сталого виробництва. Водночас біоосновні матеріали можуть містити різну концентрацію біологічного вуглецю залежно від технології переробки та складу.

2.2. Біорозкладання та фактори впливу

Біорозкладні матеріали характеризуються здатністю до повної мінералізації під дією мікроорганізмів, включно з бактеріями, грибами та водоростями. У процесі біодеструкції полімерна структура перетворюється на вуглекислий газ, воду, мінеральні солі або біогаз за анаеробних умов. На швидкість і повноту розкладання впливають хімічна природа полімеру, наявність функціональних груп, доступність кисню, вологість, температура та особливості мікробного середовища. Властивість біорозкладності може бути характерною як для природних полімерів, так і для деяких синтетичних, структуру яких спеціально адаптовано до ферментативного або гідролітичного руйнування. Вимоги до біорозкладності закріплені у низці міжнародних стандартів, що визначають умови компостування та критерії повної мінералізації без утворення токсичних залишків.

Важливим аспектом у розумінні властивостей біополімерів є розмежування понять біоосновності та біорозкладності. Біоосновний полімер може бути стабільним до деструкції, тоді як полімер, синтезований із викопних мономерів, може піддаватися біорозкладанню за відповідних умов. Це означає, що біологічне походження сировини не визначає автоматично здатності матеріалу до деградації. Відмінність між цими поняттями підкреслює необхідність комплексного підходу до аналізу полімерних матеріалів, ураховуючи не лише хімічний склад, а й структурні та технологічні параметри.

Пошук альтернативи традиційним полімерним матеріалам зумовлений прагненням інтеграції принципів циркулярної економіки. Ця концепція передбачає максимальне продовження життєвого циклу ресурсів шляхом їх повторного використання, оновлення, ремонту, перероблення та залучення відходів як вторинної сировини для інших технологічних процесів. Застосування таких підходів дозволяє зменшити споживання первинних ресурсів і обмежити утворення відходів, що відповідає сучасним вимогам екологічної стійкості. У цьому контексті біопластики розглядаються як сировинна основа, що здатна підтримувати замкнені цикли матеріальних потоків завдяки відновлюваності, зниженому вуглецевому сліду і потенціалу для безпечної деструкції.

Комплексна оцінка відповідності матеріалів принципам циркулярності базується на аналізі всіх стадій їхнього життєвого циклу. Такий підхід включає стадії видобування або вирощування сировини, переробку, формування виробів, експлуатацію та кінцеву утилізацію. Застосування аналізу життєвого циклу дає змогу оцінити реальний вплив матеріалу на довкілля та визначити, наскільки раціональним є його використання порівняно з традиційними полімерними системами. Відновлюваність біологічної сировини та можливість її повернення

в природні цикли роблять біопластики важливим інструментом у формуванні екологічно орієнтованих виробничих стратегій.

Розвиток циркулярної економіки залежить не лише від технологічних рішень, але й від державної підтримки. Запровадження екологічних стратегій, регуляторних вимог та стимулів створює умови для переходу промислових підприємств до моделей виробництва, що базуються на відновлюваних ресурсах і зниженні вуглецевої інтенсивності. Для підприємств біоосновні та біорозкладні матеріали є перспективними не лише через зменшення залежності від викопних ресурсів, але й завдяки підвищенню стійкості ланцюгів постачання та можливості формувати продукцію з високою ринковою цінністю. Орієнтація на екологічно обґрунтовані рішення зумовлює конкурентні переваги на ринках, що дедалі більше віддають перевагу матеріалам, сумісним із принципами сталого розвитку.

Таким чином, перші розділи лекції формують фундаментальну базу для розуміння походження, класифікації та функціонального потенціалу біополімерів. Вони окреслюють ключові поняття, необхідні для подальшого глибшого аналізу хімічних структур, властивостей і промислового застосування цих матеріалів, а також створюють концептуальний зв'язок між біополімерними технологіями та сучасними екологічними підходами до організації матеріальних потоків.

Біополімери становлять велику та різноманітну групу високомолекулярних сполук, які класифікують відповідно до природи вихідної сировини та механізмів утворення полімерного ланцюга. Їхній поділ охоплює три основні категорії: полімери, отримані безпосередньо з біомаси; полімери, синтезовані мікроорганізмами; та полімери, сформовані з біомономерів шляхом хімічної полімеризації (Рис. 2.1).

I	II	III
I. Безпосередньо з біомаси Природні полімери, екстраговані з біомаси без значної хімічної модифікації	II. Синтезовані мікроорганізмами Полімери, синтезовані або нагромаджені мікроорганізмами	III. Синтезовані з біомономерів Полімери, синтезовані хімічно з мономерів, отриманих із біосировини
Приклади	Приклади	Приклади
Крохмаль, целюлоза, геміцелюлоза, пектин, хитин, казеїн, желатин 	РНА, РНВ, РНУ та інші кополімери 	PLA, біо-PE, біо-PET, PEF, PA 11, біоакрилати 
Використання	Використання	Використання
Біоплівки, пакування, біоосновні фарби, клеї, композиційні матеріали  Біоплівки, пакування, біоосновні фарби, клеї, композиційні матеріали	Біорозкладні плівки, контейнери, медичні вироби, біосумісні покриття  Біорозкладні плівки, контейнери, медичні вироби, біосумісні покриття	Біопластики, упаковка, текстиль, покриття, медичні вироби  Біопластики, упаковка, текстиль, покриття, медичні вироби

Рис. 2.1 – Класифікація біополімерів

Така класифікація демонструє різні підходи до використання відновлюваних ресурсів як джерела мономерних ланок і підкреслює, що біологічне походження може забезпечувати матеріалам широкий спектр структурних та експлуатаційних властивостей. Ці властивості зумовлюють можливості застосування біополімерів у пакувальних системах, харчових технологіях, біомедичних виробках, технічних процесах і полімерних композиціях, де важливими є сумісність із природним середовищем і потенціал до біорозкладання.

2.3. Біополімери, отримані з біомаси

Полімери, одержані безпосередньо з біомаси, формують одну з найчисельніших груп природних макромолекул. Серед них крохмаль, целюлоза, пектинові та геміцелюлозні структури, білкові полімери, камеді, лігнін і натуральний каучук. Їхнє широке промислове застосування пояснюється доступністю вихідної сировини, біосумісністю та сформованими за еволюцією функціональними властивостями.

У харчовій промисловості, медицині, косметичі та пакувальних матеріалах природні полімери виконують роль загусників, емульгаторів, бар'єрних агентів, плівкоутворювачів і структуроутворювачів. Їх використовують також як модифікуючі компоненти у композиційних матеріалах, де вони можуть знижувати вартість кінцевої продукції, підвищувати екологічність та забезпечувати часткову або повну біорозкладність.

Целюлоза (Рис. 2.2а) є ключовим структурним компонентом лігноцелюлозної біомаси та становить один із найважливіших біополімерів природного походження. Вона утворена довгими лінійними ланцюгами, організованими у висококристалічні мікрофібрили, що забезпечує їй механічну міцність і стабільність.

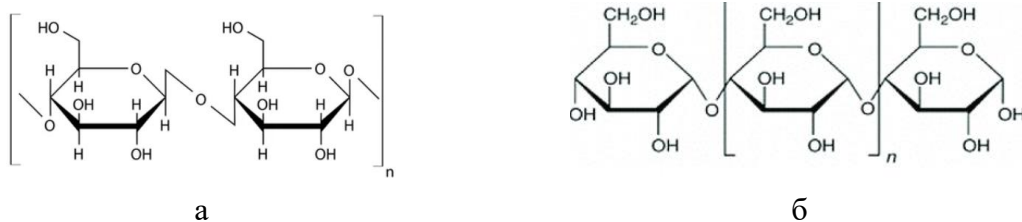


Рис. 2.2 – Структурні формули полімерів, що одержуються з біомаси: а) целюлоза; б) крохмаль.

Целюлозні структури можуть застосовуватися як армувальні наповнювачі в полімерних композитах, де вони підвищують жорсткість, бар'єрні властивості та довговічність матеріалу. На відміну від термопластичних полімерів, целюлоза не плавиться і не розчиняється у звичайних органічних розчинниках, що

визначає особливості її технологічної обробки. Незважаючи на ці обмеження, вона залишається одним із наймасовіших біополімерів у світі завдяки своїй універсальності та функціональним можливостям.

Крохмаль (Рис. 2.2б) є основним запасним полісахаридом рослин і трапляється у вигляді напівкристалічних гранул, що складаються з амілози та амілопектину. У пластифікованому стані крохмаль здатний плавитися, а за нагрівання у водному середовищі переходити в розчинний стан, що робить його зручним для формування біорозкладних матеріалів. Він широко використовується як матриця або наповнювач у композиційних полімерних системах, сприяючи підвищенню біосумісності та екологічній безпечності виробів. Унаслідок доступності та низької вартості крохмаль посідає одне з провідних місць серед природних полімерів за масштабами промислового використання.

До групи природних полісахаридів належать також гуарова камедь, ксантан, арабська камедь, карагенан, альгінати та агароза. Гуарова камедь є галактомананом, який характеризується високою здатністю до набухання у воді та слугує стабілізатором і загусником у харчовій і технічній продукції. Арабська камедь є складним високомолекулярним ексудатом рослин, який застосовується як емульгатор і плівкоутворювач. Карагенан, отриманий із червоних водоростей, виконує роль гелеутворювача та структуроутворювача. Альгінати з бурих водоростей формують гелі та використовуються у медичних перев'язках і біосумісних покриттях. Агар і агароза є основою лабораторних середовищ і біомедичних гідрогелів. Ці матеріали демонструють широкий спектр фізико-хімічних характеристик, що визначає їхню універсальність і значущість для багатьох галузей біоорієнтованої промисловості.

Лігнін (Рис. 2.3), як складний ароматичний полімер, виконує функцію структурного компонента рослинних клітинних стінок та забезпечує механічну жорсткість, гідрофобність і стійкість до біологічної деструкції.

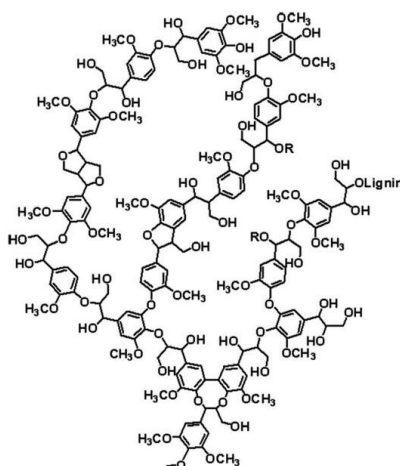


Рис. 2.3 – Хімічна будова лігніну

Він характеризується високою термостабільністю та переходить у в'язкотекучий стан без чіткої точки плавлення, що звужує можливість використання його як основної полімерної матриці.

Водночас лігнін є цінним модифікатором у композиційних матеріалах, а також застосовується в клеях, технічних смолах і як антиоксидантний або UV-стабілізувальний компонент у полімерних системах. Його застосування охоплює виробництво лігносульфонатів, диспергаторів, добавок до бетонів і біопокриттів.

Натуральний каучук (Рис. 2.4), утворений у латексі рослин, містить поліізопренові ланцюги, що забезпечують йому унікальну еластичність, морозостійкість і здатність витримувати значні циклічні деформації без втрати механічної цілісності. Завдяки цим властивостям натуральний каучук широко використовують у шинній промисловості, виробництві технічних гум, транспортерних стрічок, амортизаційних елементів і латексних виробів. Він залишається одним із найважливіших біополімерів глобального значення, оскільки поєднує природне походження, доступність, механічну надійність та біологічну відновлюваність.

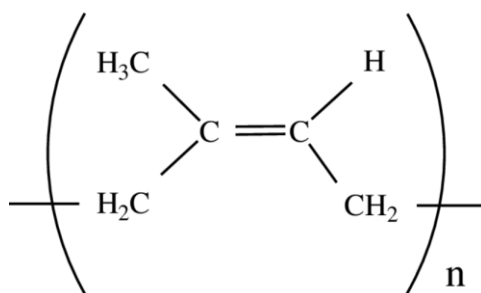


Рис. 2.4 – Структурна формула натурального каучуку

Біополімери, отримані безпосередньо з біомаси, формують велику групу природних полімерних матеріалів, які вже тривалий час використовуються у промислових процесах і побутових застосуваннях. Їхнє значення виходить далеко за межі полімерних композицій, оскільки більшість таких матеріалів історично була інтегрована в різні галузі виробництва, включно з паперовою промисловістю, медициною, косметикою та харчовими технологіями. Саме у цих сферах природні біополімери відіграють роль стабілізаторів, загусників, зв'язувальних агентів, покриттів або структурних компонентів, забезпечуючи необхідні реологічні та бар'єрні характеристики. Розуміння їхнього функціонального потенціалу дозволяє формувати більш досконалі екологічні матеріали та оптимізувати властивості полімерних композитів, у яких вони можуть виконувати як допоміжні, так і ключові ролі.

2.4. Біополімери мікробного синтезу

Окрему групу біополімерів становлять матеріали, синтезовані мікроорганізмами (Рис. 2.5). Ці полімери утворюються завдяки специфічним метаболічним шляхам бактерій і грибів, що здатні продукувати складні макромолекули зі структурно впорядкованими поліестерними або полісахаридними ланцюгами. До цієї групи належать полігідроксиалканоати, бактеріальна целюлоза, пуллулан, курдлан, ксантанова камедь, геланова камедь, декстран і ферментаційна гіалуронова кислота. Їхнє походження визначає високу чистоту матеріалу, рівномірність молекулярної структури, а також можливість контролювати властивості шляхом регулювання умов культивування мікроорганізмів.

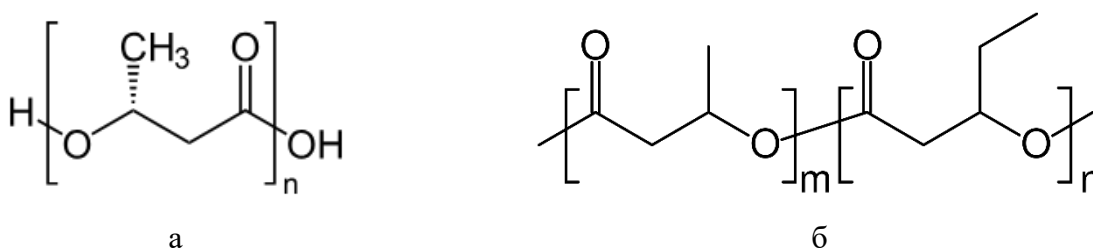


Рис. 2.5 – Хімічна структура полімерів – представників групи, що синтезуються мікроорганізмами: а) полігідроксibuтират; б) полі(3-гiдроксibuтират-ко-3-гiдроксивалерiат)

Полігідроксibuтират є біорозкладним поліестером з високою кристалічністю, що зумовлює його жорсткість, термостійкість і низьку проникність для води та газів. Його механічні характеристики подібні до властивостей поліпропілену, однак поєднуються з повною біосумісністю та можливістю біодеградації. Цей матеріал використовують у виготовленні упаковки, плівок, одноразових виробів, контейнерів та медичних систем, зокрема у хірургічних швах, імплантах і матрицях для контрольованого вивільнення лікарських речовин. Стандартизовані дані про його властивості підтверджують стабільність механічних параметрів і технологічність переробки, що забезпечує широке застосування цього поліестеру у біополімерних системах.

Кополіестер полігідроксibuтират-ко-гiдроксивалерат відзначається нижчою кристалічністю та більшою пластичністю порівняно з гомополімером. Завдяки присутності ланок гiдроксивалерату зменшується крихкість матеріалу, підвищується ударна в'язкість і покращується технологічна обробка. Знижена температура плавлення та відсутність внутрішнього напруження дають змогу формувати тонкі плівки, гнучкі пакувальні вироби та одноразові контейнери. Комплекс властивостей робить цей кополіестер актуальним для сфер, де поєднуються вимоги до механічної стабільності, гнучкості та здатності до біорозкладання.

Гіалуронова кислота, яка також утворюється шляхом ферментації, характеризується високою здатністю зв'язувати воду та формувати в'язкоеластичні гелі. Її висока біосумісність і здатність підтримувати регенеративні процеси визначають актуальність у медичних та косметичних застосуваннях. Вона входить до складу офтальмологічних розчинів, ін'єкційних гелів для лікування суглобових захворювань, засобів для догляду за шкірою та матеріалів для контрольованого вивільнення фармацевтичних субстанцій. Поєднання гідратаційної здатності й структуроутворювальних властивостей забезпечує унікальність цього полімеру серед інших мікробних продуктів.

2.5. Полімери з біомономерів і біоінженерні матеріали

До біополімерів, синтезованих із біомономерів, належать матеріали, у яких мономер отримуються з біологічної сировини, але полімеризація здійснюється хімічними методами. До цієї групи входять полілактид, біоетилен, поліетилен на біооснові, частково біоосновний поліетилентерефталат, поліетиленфураноат, поліаміди на основі касторової олії та акрилові полімери з біологічних кислот (Рис. 2.6). Їхня властивість поєднувати традиційну технологічність з частково або повністю відновлюваним походженням сировини робить ці матеріали важливою частиною сучасної біополімерної індустрії.

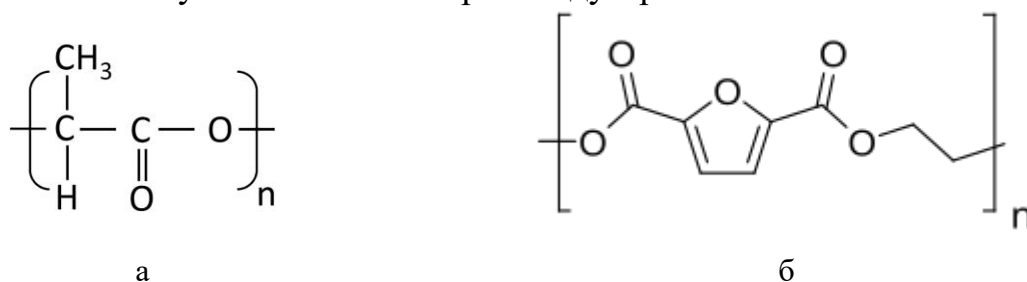


Рис. 2.6 – Хімічна структура полімерів – представників групи, що вироблена з біомономерів: а) полілактид; б) поліетиленфураноат.

Полілактид (Рис. 2.7) є одним із найпоширеніших біополімерів цієї групи. Його синтез здійснюється з молочної кислоти, отриманої шляхом ферментації цукрів з біомаси, через стадію утворення лактиду. Полілактид є термопластичним полімером, що характеризується технологічністю, можливістю формування одноразових виробів, упаковки, плівок і ниток для тривимірного друку. У медичних застосуваннях він використовується для виготовлення імплантів і матеріалів для контрольованого вивільнення лікарських речовин, оскільки здатний до біодеградації та має високий рівень біосумісності.

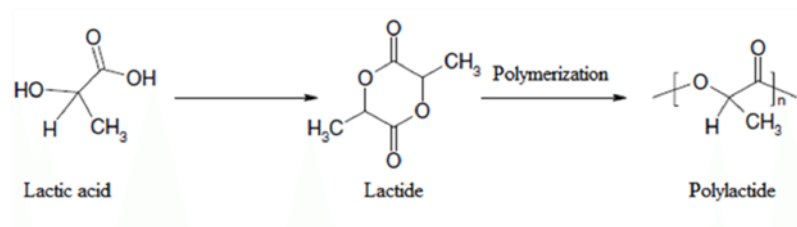


Рис. 2.7 – Схема одержання полілактиду

Поліамід-11, або нейлон 11, отримують із касторової олії (Рис. 2.8). Цей матеріал є біоосновним інженерним полімером із високою хімічною стійкістю, ударною міцністю та стійкістю до низьких температур. Наявність таких властивостей робить його придатним для виготовлення трубок високого тиску, паливних та пневматичних ліній, гнучких трубопроводів, кабельних оболонок і технічних деталей, що піддаються інтенсивним механічним навантаженням. Він також використовується у спортивному спорядженні та адитивному виробництві, де необхідні міцність і стійкість до агресивних середовищ.

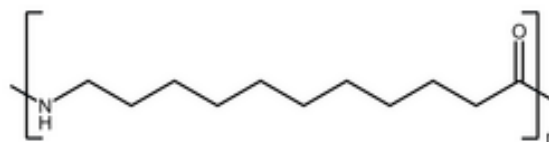


Рис. 2.8 – Структурна схема нейлону 11 (поліамід-11)

Порівняння властивостей поліаміду 6 і поліаміду 11 демонструє відмінності у жорсткості, модулі пружності, ударній в'язкості, поглинанні води та робочих температурах (Таблиця 2.1).

Таблиця 2.1 – Основні експлуатаційні властивості нейлону 6 та нейлону 11

Матеріал	Густина, г/см ³	Модуль Юнга, МПа	Модуль вигину, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Водопоглинання (0,32 см, 24 год), %	Температура плавлення, °С	Температура склування, °С
Нейлон 11	1,03–1,05	335	1200	300–400	0,4	180–190	42
Нейлон 6	1,13–1,16	725–863	2400	300	1,3–1,9	210–220	48–60

Поліамід 11 має нижчу густину, менший ступінь водопоглинання та кращу роботу при низьких температурах, що визначає його переваги у сферах, де потрібна стабільність геометрії та механічних властивостей у змінних умовах середовища.

Поліетиленфураноат є біополіестером, що вирізняється високими бар'єрними властивостями щодо кисню, вуглекислого газу та вологи. Він має підвищену жорсткість і розглядається як перспективний полімер для

виробництва пакувальних пляшок, плівок і волокон, де важливе збереження продуктів та збільшення терміну придатності. Його стабільність, стійкість до гідролізу і походження з біомаси роблять його конкурентом традиційного поліетилентерефталату, що поширений у виробництві пакування для напоїв.

2.6. Синтетичні біорозкладні поліестери

Біорозкладні полімери, що не є біосновними за походженням мономерів, становлять окрему групу синтетичних поліестерів, здатних до мінералізації у природних або контрольованих умовах. Їхній хімічний склад базується на традиційних нафтохімічних мономерах, однак специфічне поєднання ланок забезпечує структуру, чутливу до ферментативного чи гідролітичного розщеплення (Рис. 2.9). До таких матеріалів належать полі(бутиленадипат-ко-терефталат), полі(бутиленсукцинат), полі(бутиленсукцинат-ко-адипат) та полікапролактон. Їхня важливість зумовлена можливістю поєднувати властивості звичайних термопластів із контрольованою біодеградацією, що надає їм значення в пакувальній промисловості, сільському господарстві та галузях, які потребують матеріалів короткого життєвого циклу.

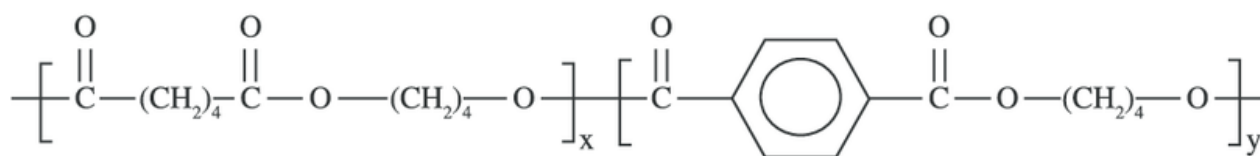


Рис. 2.9 – Хімічна структура полі-бутиленадипат-ко-терефталату

Полі(бутиленадипат-ко-терефталат) відзначається високою еластичністю, гнучкістю та здатністю витримувати механічні навантаження, що робить його подібним до традиційних поліетиленових плівок. Така комбінація фізико-механічних властивостей забезпечує йому значну технологічність у виробництві гнучких пакувальних матеріалів, одноразових пакетів, компостованих виробів та сільськогосподарських плівок. Його біорозкладність дає змогу застосовувати його в системах, де необхідна здатність матеріалу до повного руйнування після завершення функціонального призначення.

Полікапролактон є синтетичним поліестером із низькою температурою плавлення та відчутною гнучкістю, що забезпечує зручність його переробки методами екструзії, лиття та тривимірного друку. Він поєднує термопластичні властивості з біосумісністю і повільною контрольованою деградацією, що визначає його застосування в біомедичних матеріалах, імплантах, матрицях для тривимірного культивування тканин, системах доставлення лікарських речовин і гарячеплавких клеях. Завдяки поведінці при температурах 42–60 °C цей

матеріал здатний зберігати стабільність у помірних умовах та водночас забезпечувати поступову втрату цілісності під час біологічного розкладання.

2.7. Економіка та ринок біопластиків

Економіка біопластиків демонструє стрімкі зміни, пов’язані з глобальними тенденціями до переходу на відновлювані матеріали. Частка біоосновних і біорозкладних полімерів на світовому ринку пластиків зростає внаслідок підвищеного попиту на екологічно стійкі рішення.

Динаміка виробництва свідчить про збільшення загальних обсягів випуску біопластиків, а прогнози до 2035 року вказують на подальше зростання частки таких матеріалів у світовій індустрії (Рис. 2.10).



Рис. 2.10 – Динаміка виробництва біопластиків

Зростання виробничих потужностей (Рис. 2.11а) є результатом як державних стимулів, так і зміни поведінки споживачів, які надають перевагу продуктам із нижчим вуглецевим слідом. Разом із тим собівартість біопластиків (Рис. 2.11б) залишається вищою порівняно з традиційними матеріалами, що пояснюється як складністю виробничих процесів, так і дорожчою сировиною.

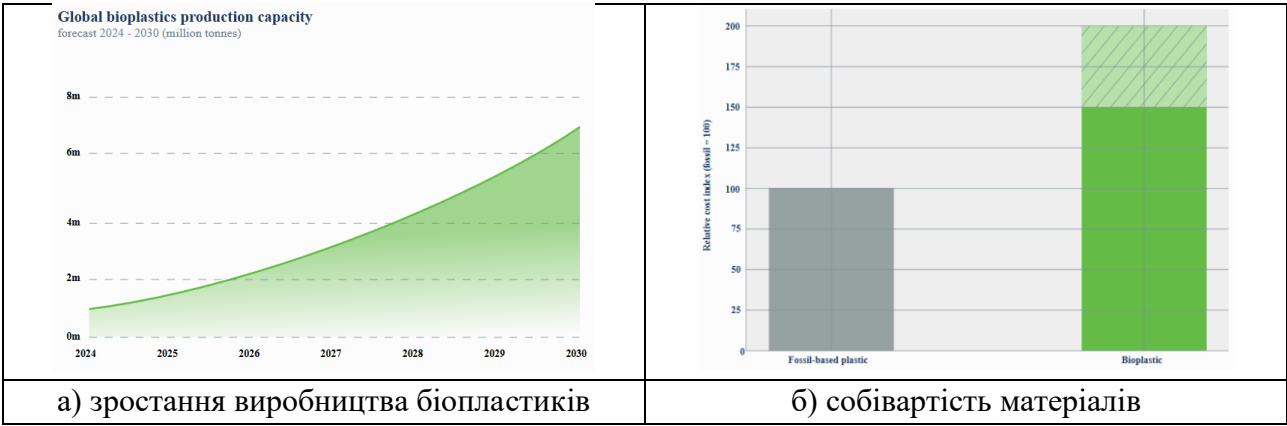


Рис. 2.11 - Динаміка виробництва біопластиків та порівняльна оцінка їх собівартості

Попри це, розвиток технологій та масштабування виробництва поступово знижують економічні бар'єри, збільшуючи конкурентоспроможність біополімерних матеріалів.

Властивості полімерів у значній мірі визначаються не лише їхньою хімічною формулою, але й молекулярною масою, супутніми домішками, спеціальними функціональними добавками та ступенем кристалічності. Сукупність цих факторів робить полімерні матеріали складними багатокомпонентними системами, властивості яких не можна редукувати лише до хімічного складу мономерів. Технічні параметри полімерів фіксуються виробником і зберігаються у стандартизованих технічних паспортах, тому вибір конкретної марки полімеру передбачає аналіз доступних баз даних і систем класифікації. Необхідність орієнтуватися у великій кількості марок і модифікацій обумовлена різноманітністю технологічних вимог, що висувуються до пакувальних матеріалів, конструкційних полімерів, біопластиків та їхніх композитів.

2.8. Параметри полімерних матеріалів та інструменти їх добору

Для пошуку полімерних матеріалів застосовуються агрегатори, що містять уніфіковані технічні характеристики, параметри переробки, графічні залежності механічних і термічних властивостей і докладні специфікації від виробників (Таблиця 2.2). Так і ресурси дають змогу проводити порівняльний аналіз матеріалів за реальними експериментальними даними, а не за узагальненими описами. Вони забезпечують можливість вибору матеріалу відповідно до конкретних властивостей, зокрема теплостійкості, міцності, модулів, бар'єрних параметрів або біорозкладності, що є критично важливим для розробників полімерних композицій і технологів переробки пластмас.

Таблиця 2.2 – Основні онлайн-ресурси для пошуку фізико-механічних властивостей полімерів

№	Назва ресурсу	Посилання	Опис і переваги
1	CampusPlastics	https://www.campusplastics.com	Найавторитетніша база з уніфікованими даними полімерних властивостей; інформація надходить напряму від виробників; містить точні криві, графіки та стандартизовані методи вимірювання механічних і термічних властивостей.
2	UL Prospector	https://www.ulprospector.com	Одна з найбільших професійних баз пластиків, смол і добавок; потужні фільтри за властивостями, виробниками й сертифікаціями; доступ до SDS і TDS; широко використовується у промислових R&D-відділах.

3	Omnexus	https://www.omnexus.com	Гігантський агрегатор пластикових матеріалів та компаундів; містить технічні статті, огляди і порівняння; дуже зручний пошук по властивостях та застосуваннях.
4	MatWeb	https://www.matweb.com	Велика універсальна база матеріалів: полімери, метали, композити й кераміка; дозволяє швидко порівнювати властивості та дивитися широкі діапазони технічних параметрів.
5	Polymer Database	https://polymerdatabase.com	Нішевий ресурс, зосереджений саме на полімерних системах; дає структуровані описи полімерних сімейств, термічні діапазони, властивості та типові сфери застосування.

Крім того, спеціалізовані платформи дозволяють відфільтровувати матеріали за ознакою біоосновності або біорозкладності, порівнювати їх між собою та отримувати доступ до документації, яка визначає умови переробки, рекомендовані температури, в'язкість розплаву, механічні та бар'єрні властивості. Наведені приклади технічних даних для полігідроксикапролатів демонструють важливість таких ресурсів для розуміння реальної поведінки матеріалів у технологічних процесах та для оптимізації умов їх застосування у виробництві.

Фінальною частиною є питання характеристик полімерних матеріалів, що визначаються за допомогою сучасних технічних документів, включно з кривими залежності механічних властивостей від температури, даними щодо параметрів переробки й показниками бар'єрності. Ці характеристики дозволяють прогнозувати поведінку матеріалу під час експлуатації, аналізувати його стабільність та придатність до конкретних технологічних умов. Узагальнення таких даних є основою для раціонального вибору полімерних систем у промислових масштабах, особливо коли йдеться про застосування біоосновних або біорозкладних матеріалів, які повинні відповідати специфічним вимогам щодо міцності, екологічності та економічної ефективності.

Контрольні питання

1. Поясніть відмінності між поняттями «біоосновний полімер» та «біорозкладний полімер» і проаналізуйте, чому ці характеристики не є тотожними.
2. Опишіть механізми біорозкладання полімерів і охарактеризуйте чинники, що визначають швидкість та повноту мінералізації.
3. Порівняйте властивості й промислові застосування целюлози, крохмалю та інших природних полісахаридів, отриманих безпосередньо з біомаси.

4. Проаналізуйте структурні особливості та функціональні властивості біополімерів мікробного синтезу. Наведіть приклади їх практичного застосування.

5. Розкрийте принципи отримання полімерів із біомономерів і порівняйте їхні властивості з природними біополімерами.

6. Порівняйте конструкційні та експлуатаційні характеристики поліаміду-11 з поліамідом-6, поясніть причини відмінностей у поведінці цих матеріалів.

7. Опишіть особливості структури та властивостей синтетичних біорозкладних поліестерів і поясніть їх значення для формування виробів короткого життєвого циклу.

8. Наведіть приклади застосування полілактиду, поліетиленфураноату та інших полімерів із біомономерів у промисловості та поясніть переваги їх використання.

9. Охарактеризуйте тенденції розвитку світового ринку біопластиків і проаналізуйте чинники, що стимулюють або стримують їхнє поширення.

10. Поясніть, як молекулярна маса, кристалічність та добавки впливають на властивості полімерних матеріалів, і наведіть приклади ситуацій, коли ці параметри визначають вибір конкретної марки полімеру.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати метод радіовуглецевого визначення частки біовуглецю в полімерних матеріалах та окреслити його аналітичні обмеження.

2. Дослідити вплив ступеня кристалічності біополімерів на їхню біорозкладність і пояснити, які структурні параметри пригнічують або прискорюють мінералізацію.

3. Порівняти технологічні підходи до отримання полігідроксисаліцилатів різними штамами мікроорганізмів і обґрунтувати залежність властивостей полімерів від умов культивування.

4. Оцінити бар'єрні властивості поліетиленфураноату щодо кисню та вуглекислого газу та проаналізувати їх значення для розроблення пакувальних матеріалів.

5. Проаналізувати економічні передумови та обмеження масштабування виробництва біопластиків у глобальному контексті, враховуючи наявні прогнози розвитку ринку.

Лекція 3. Пластифікатори та пластифікація.

Тема 3. Фізико-хімічні основи сумісності компонентів

План лекції:

1. Явище пластифікації: фундаментальні засади
2. Квантифікація ефективності пластифікаторів
3. Феноменологічні теорії пластифікації
4. Класифікація пластифікаторів за хімічним складом

3.1. Явище пластифікації: фундаментальні засади

Пластифікація є одним із фундаментальних підходів до модифікації властивостей полімерних матеріалів і широко застосовується у технології полімерних композицій. Сутність цього процесу полягає у введенні до складу полімеру або полімерного композиту низькомолекулярної речовини — пластифікатора, яка змінює фізико-механічні характеристики матеріалу, насамперед підвищуючи його пластичність (Рис. 3.1).

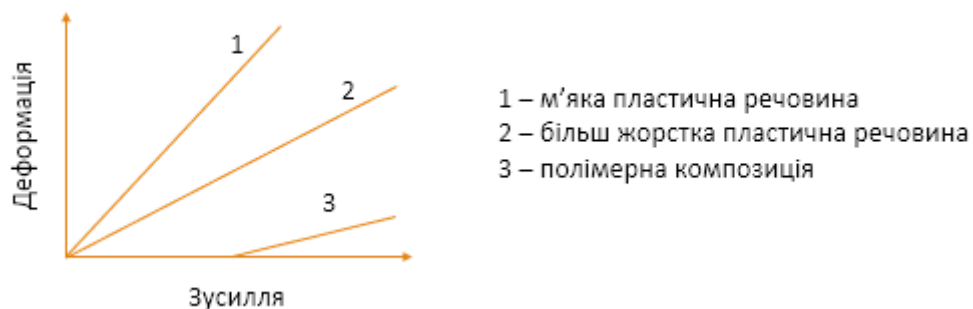


Рис. 3.1 – Залежність деформації від зусилля для матеріалів різної жорсткості

Пластичність у цьому контексті розглядається як здатність матеріалу до необоротної деформації під дією зовнішнього навантаження без руйнування. У системах без пластифікатора полімерні ланцюги взаємодіють між собою досить інтенсивно, що обмежує їхню рухливість і обумовлює підвищену жорсткість матеріалу. Введення пластифікатора змінює цей баланс взаємодій, сприяючи переходу системи до більш рухомого стану.

Механізм дії пластифікаторів пов'язаний із їхньою здатністю проникати між макромолекулярними ланцюгами полімеру та зменшувати міжмолекулярні сили взаємодії. Молекули пластифікатора, розташовуючись у міжланцюговому просторі, виконують роль своєрідного «розділювача», що збільшує відстань між сегментами макромолекул і полегшує їхнє відносне переміщення (Рис. 3.2).

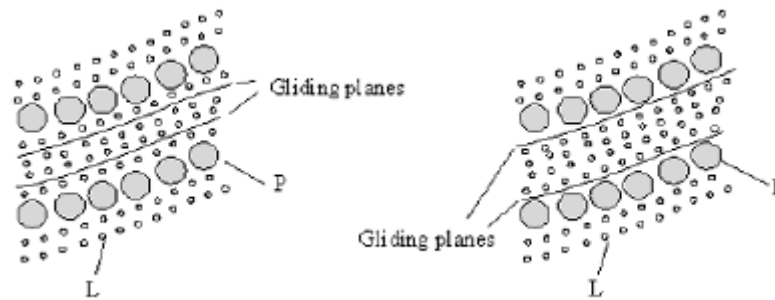


Рис. 3.2 – Механізм дії пластифікатора

У результаті цього підвищується рухомість макромолекулярних ланцюгів, що проявляється у зменшенні жорсткості та збільшенні здатності до деформації. Одночасно спостерігається зниження температурних характеристик, зокрема температури крижкості, температури склування та температури текучості. Зниження цих температур свідчить про те, що полімер переходить у більш рухомий стан при нижчих температурах, що є критично важливим для забезпечення технологічності та експлуатаційної придатності матеріалу.

Вплив пластифікаторів на характерні температури полімерів проявляється по-різному залежно від будови макромолекул. Для полімерів із гнучкими ланцюгами введення пластифікатора призводить до поступового зниження температури склування і текучості, що відображає зростання рухливості сегментів (Рис. 3.3). При підвищенні концентрації пластифікатора система може переходити у стан, близький до розчину полімеру в низькомолекулярній рідині.

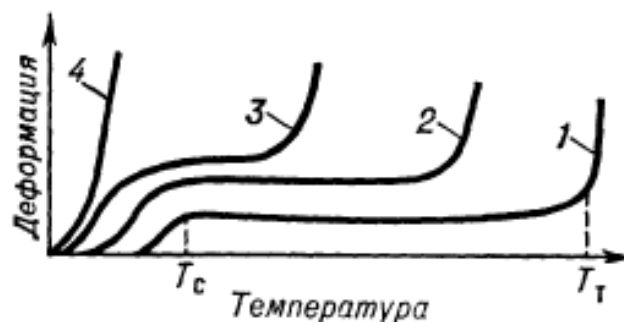


Рис. 3.3 – Пластифікація полімерів з гнучкими ланцюгами: 1 – вихідний полімер; 2,3 – пластифіковані; 4 – розчин полімеру в пластифікаторі

У випадку полімерів із жорсткими ланцюгами (Рис. 3.4) процес пластифікації має інший характер, оскільки початкова обмеженість рухливості сегментів вимагає більшої кількості пластифікатора для досягнення аналогічного ефекту.

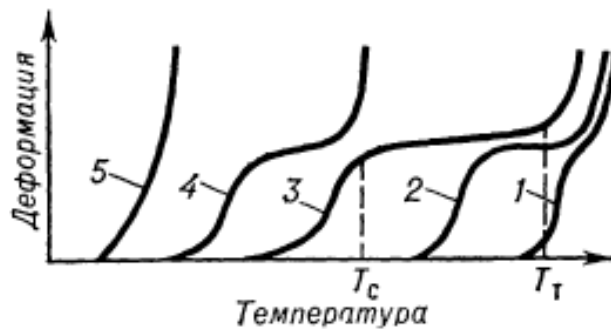


Рис. 3.4 – Пластифікація полімерів з жорсткими ланцюгами: 1 – вихідний полімер; 2,3, 4 – пластифіковані; 5 – розчин полімеру в пластифікаторі

Це зумовлює іншу залежність температурних параметрів від концентрації добавки та формує специфічні області переходу між різними станами матеріалу.

3.2. Квантифікація ефективності пластифікаторів

Кількісний опис впливу пластифікатора на температуру склування полімеру здійснюється за допомогою низки теоретичних підходів. Теорія Журкова (3.1) враховує мольну концентрацію пластифікатора та параметри взаємодії в парі полімер–пластифікатор, що дозволяє оцінити зміну температури склування на основі енергетичних характеристик системи.

$$dT_c = k \left(\frac{c}{M} \right) = kn \quad (3.1)$$

де k — коефіцієнт пропорційності, що не залежить від типу пластифікатора; C — концентрація пластифікатора; M — його молекулярна маса; n — кількість молей пластифікатора.

Правило Каргіна–Малинського (3.2) базується на використанні об'ємної концентрації пластифікатора і встановлює емпіричні залежності між складом композиції та її температурними властивостями.

$$dT_c = T_c^0 - T_c^n = k \times \varphi \quad (3.2)$$

де dT_c — різниця між температурою склування вихідного полімеру (T_c^0) та пластифікованого полімеру (T_c^n), яка залежить від об'ємного вмісту пластифікатора φ за коефіцієнтом пропорційності k .

Рівняння Канінга (3.3) вводить поняття вільного об'єму пластифікатора та враховує коефіцієнти спорідненості між компонентами системи, що дозволяє описати зміну рухливості макромолекул у присутності низькомолекулярної фази.

$$dT_c = T_c^0 - T_c^n = k_1 \frac{T_c}{V_p} + k_2 (A_{пп} - A_{пр}) + k_3 (A_{пп} - A_{рр}) \quad (3.3)$$

де V_p — вільний об'єм пластифікатора (T_c^n), $A_{пп}$, $A_{пр}$, $A_{рр}$ — коефіцієнти спорідненості полімера та пластифікатора

Ці підходи формують основу для прогнозування поведінки полімерних композицій і дозволяють цілеспрямовано підбирати склад для досягнення заданих властивостей.

Таким чином, пластифікація є складним фізико-хімічним процесом, у якому взаємодіють структурні, термодинамічні та кінетичні фактори. Вона забезпечує ефективний інструмент керування властивостями полімерів, дозволяючи змінювати їхню механічну поведінку, температурні характеристики та здатність до перероблення шляхом регулювання міжмолекулярних взаємодій і рухливості макромолекулярних ланцюгів.

Пластифікація полімерів є складним процесом, який визначається як структурними особливостями макромолекул, так і природою взаємодії між полімером і пластифікатором. Одним із ключових аспектів цього процесу є зміна температури склування, яка відображає перехід полімеру з жорсткого склоподібного стану в більш рухомий високоеластичний. Введення пластифікатора сприяє зниженню цієї температури, що пов'язано зі збільшенням рухливості сегментів макромолекул. Характер цієї залежності визначається не лише концентрацією пластифікатора, але й ступенем його сумісності з полімерною матрицею, а також специфікою міжмолекулярних взаємодій у системі.

Залежно від сумісності з полімером пластифікатори поділяються на первинні та вторинні. Первинні пластифікатори характеризуються високим ступенем сумісності та здатні рівномірно розподілятися в полімерній матриці, забезпечуючи стабільний ефект зниження жорсткості та підвищення еластичності. Вторинні пластифікатори мають обмежену сумісність і, як правило, використовуються разом із первинними для досягнення додаткових технологічних або економічних ефектів. Ступінь сумісності визначає не лише ефективність пластифікації, але й довготривалу стабільність властивостей композиції.

3.3. Феноменологічні теорії пластифікації

Пояснення механізмів пластифікації здійснюється в межах кількох теоретичних моделей. Теорія змашування розглядає пластифікатор як компонент, що займає вільний об'єм у структурі полімеру та зменшує взаємодію між макромолекулярними кластерами. Це призводить до підвищення їхньої рухливості та зниження внутрішнього тертя. Теорія гелевої сітки акцентує увагу на взаємодії полярних груп пластифікатора з полярними фрагментами полімеру, внаслідок чого формується структура, що поєднує елементи гелю та золю. У такій системі підвищення концентрації пластифікатора сприяє посиленню броунівського руху тривимірної сітки, що обумовлює зміну реологічних

властивостей матеріалу. Теорія вільного об'єму розглядає пластифікацію як процес збільшення доступного простору для переміщення сегментів макромолекул. Вільний об'єм визначається як різниця між об'ємом ідеального кристалу та реального твердого тіла при температурі абсолютного нуля і залежить від будови полімеру (Рис. 3.4).

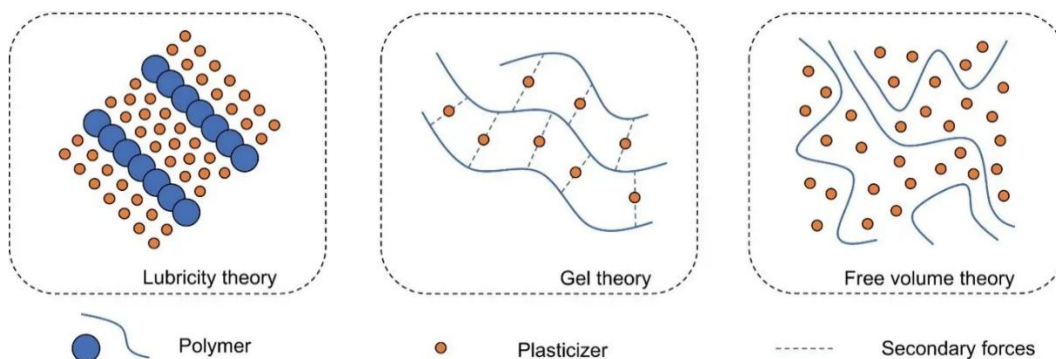


Рис. 3.4 – Схематичне представлення механізму пластифікації полімеру з пластифікатором

Питомий вільний об'єм формується за рахунок рухливості кінців макромолекулярних ланцюгів, бічних відгалужень і сегментів основного ланцюга. Збільшення цього об'єму може бути досягнуте різними шляхами, зокрема шляхом підвищення кількості кінцевих груп, збільшення довжини або кількості бічних відгалужень, введення функціональних груп із низькою енергією взаємодії, а також за рахунок підвищення температури або введення пластифікатора. Саме останній механізм є найбільш ефективним у практичному застосуванні, оскільки дозволяє цілеспрямовано змінювати структуру полімерної системи без зміни її хімічного складу.

Таким чином, пластифікація полімерів є багатofакторним процесом, що визначається сумісністю компонентів, їхньою концентрацією та особливостями міжмолекулярних взаємодій. Теоретичні моделі, що описують цей процес, дозволяють глибше зрозуміти механізми зміни властивостей матеріалу та забезпечують основу для раціонального підбору складу полімерних композицій із заданими експлуатаційними характеристиками.

3.4. Класифікація пластифікаторів за хімічним складом

Класифікація пластифікаторів є важливим елементом систематизації знань про модифікацію полімерних матеріалів, оскільки різні групи цих речовин характеризуються специфічними властивостями та областями застосування. Основні типи пластифікаторів визначаються їхньою хімічною природою, що безпосередньо впливає на сумісність із полімерною матрицею, ефективність пластифікації та експлуатаційні характеристики кінцевих виробів. Розподіл

пластифікаторів на окремі класи дозволяє здійснювати цілеспрямований підбір добавок залежно від вимог до матеріалу та умов його використання.

Однією з поширених груп є адипати (Рис. 3.5), які характеризуються високою ефективністю у зниженні температур крихкості та забезпеченні еластичності матеріалів при низьких температурах. Їх застосування охоплює широкий спектр полімерів, зокрема полівінілхлорид, каучуки різної природи та полімери на основі вінілацетату. У виробках ця група пластифікаторів використовується у покриттях кабелів, гумових виробках, упаковці та транспортних системах, що обумовлено їхньою здатністю зберігати гнучкість у складних температурних умовах.

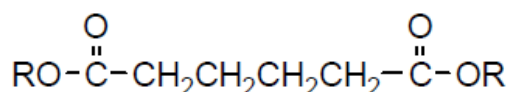


Рис. 3.5 – Узагальнена структура адипатних пластифікаторів, R = CH₃-, C₂H₅- і т.п.

Іншу важливу групу становлять бензоати (Рис. 3.6), які відзначаються підвищеною стійкістю до випотівання та міграції з полімерної матриці. Вони застосовуються в різних полімерних системах, включаючи поліуретани, алкідні та фенол-формальдегідні смоли. Основні області використання пов'язані з виробництвом покриттів, герметиків і пластизолів, де важливо забезпечити стабільність складу та збереження властивостей у часі.



Рис. 3.6 – Узагальнена структура бензоатних (а) і дибензоатних (б) пластифікаторів: R = бутил, ізодецил, бензил, C₁₂-C₁₅; R' = діетилен- триетилен- та інші гліколі.

Хлоровані парафіни (Рис. 3.7) представляють собою окрему групу пластифікаторів, що класифікуються за довжиною вуглецевого ланцюга та вмістом хлору. Їх використання обумовлене поєднанням пластифікуючої дії з функціями антипіренів і стабілізаторів. Такі речовини знаходять застосування у виробництві вогнестійких покриттів, кабельних матеріалів і гумових виробів. Водночас їхня відносно низька температура розкладу визначає певні обмеження при використанні в умовах підвищених температур.

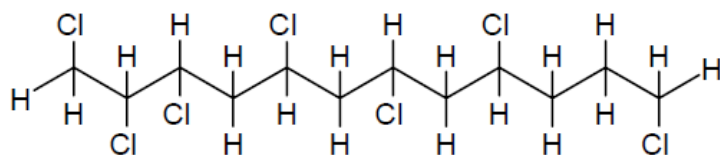


Рис. 3.7 – Приклад структури пластифікатора – хлорованого парафіну

Особливу групу становлять цитрати (Рис. 3.8), які відзначаються низькою токсичністю та можливістю використання у виробках, що контактують із харчовими продуктами, косметичними та фармацевтичними засобами. Їх застосування охоплює полімери на основі целюлози, полівінілацетату та поліуретанів. Основними виробами є упаковка, кришки для тари та різноманітні вироби медичного призначення, де безпечність матеріалу є визначальним фактором.

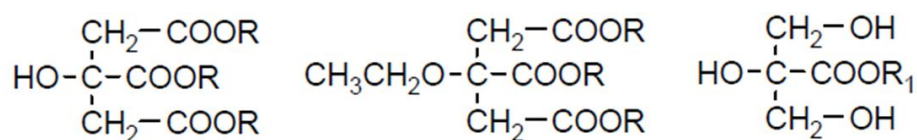


Рис. 3.8 – Узагальнена структура цитратних пластифікаторів: R = етил, бутил або гексил; R₁ = стеарил

Епоксидовані пластифікатори характеризуються високою стійкістю до дії ультрафіолетового випромінювання та теплових навантажень, а також низькою схильністю до міграції. Вони використовуються переважно у системах на основі полівінілхлориду та інших полімерів, де необхідна стабільність властивостей при тривалому впливі зовнішніх факторів. Такі пластифікатори знаходять застосування у кабельній продукції, плівках і медичних матеріалах.

Вуглеводневі оливи застосовуються як пластифікатори завдяки їхній низькій леткості, доступності та здатності забезпечувати стійкість до ультрафіолетового випромінювання. Вони використовуються у композиціях на основі каучуків і полівінілхлориду, зокрема у герметиках і покриттях. Їх використання дозволяє знижувати вартість матеріалу при збереженні необхідного рівня експлуатаційних характеристик.

Фталатні пластифікатори (Рис. 3.9) є однією з найбільш поширених і універсальних груп, що застосовується у широкому спектрі полімерів. Вони відзначаються низькою собівартістю, стабільністю та можливістю тонкого регулювання властивостей матеріалу за рахунок різноманітності хімічних структур. Області застосування включають кабельну продукцію, будівельні

матеріали, упаковку та вироби легкої промисловості, що зумовлено їхньою ефективністю та технологічною універсальністю.

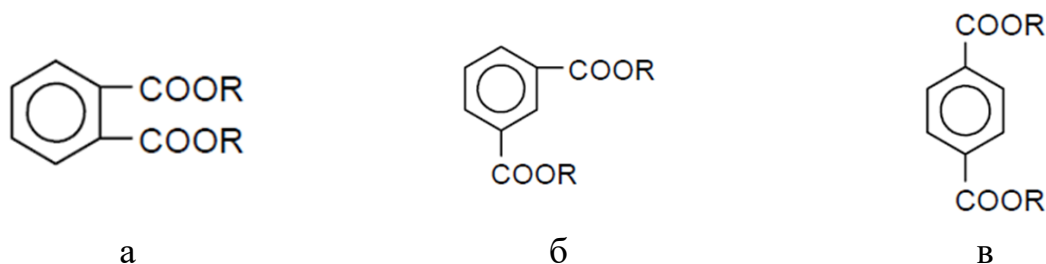


Рис. 3.9 – Узагальнена структура пластифікаторів: а) фталатних, б) ізофталатних; в) терефталатних

Однією з важливих груп є фосфатні пластифікатори (Рис. 3.10), які поєднують пластифікуючу дію з антипіренними властивостями. Їх застосування охоплює широкий спектр полімерів, включаючи полівінілхлорид, полістирол, поліметилметакрилат, поліолефіни, фенольні та акрилові смоли, а також різні типи каучуків. Важливою особливістю цих сполук є здатність знижувати димоутворення при термічному розкладі, що робить їх придатними для використання у матеріалах, до яких висуваються підвищені вимоги пожежної безпеки. У виробничій практиці вони застосовуються у плівках, покриттях, кабельній продукції, друкованих платах та інших виробах, де поєднання пластичності та вогнестійкості є критичним.

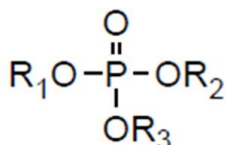


Рис. 3.10 – Узагальнена структура фосфатних пластифікаторів: R₁, R₂, R₃ – залишки ізопропанолу, бутанолу, фенолу, крезолу та ін. спиртів

Себацінати (Рис. 3.11) становлять окрему групу пластифікаторів, що характеризуються низькою токсичністю та високою ефективністю у забезпеченні гнучкості при низьких температурах. Їх застосування пов'язане з полімерними системами на основі полівінілхлориду, акрилових полімерів, полівінілацетату, полівінілбутиралу та різних типів каучуків. Завдяки здатності зберігати еластичність у широкому температурному діапазоні, ці пластифікатори використовуються у виробах, що експлуатуються в умовах знижених температур, зокрема в кабельній продукції, оздоблювальних матеріалах транспортних засобів, пакувальних матеріалах і медичних виробах. Їхня низька токсичність також визначає можливість використання у контакті з харчовими продуктами.

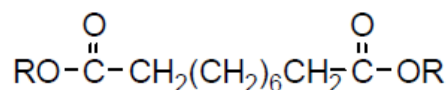


Рис. 3.11 – Узагальнена структура себацинатів: R = бутоксиетил, 2-етилгексил, бутил.

Три- та піромеліти (Рис. 3.12) відзначаються підвищеною теплостійкістю, стійкістю до ультрафіолетового випромінювання та низькою схильністю до міграції з полімерної матриці. Ці властивості зумовлюють їх використання у матеріалах, що працюють в умовах підвищених температур або під дією агресивних факторів навколишнього середовища. Вони застосовуються у полімерних системах на основі полівінілхлориду, полістиролу, акрилових полімерів і каучуків. Основні області використання включають адгезивні матеріали, штучну шкіру, медичні вироби та кабельну продукцію, де необхідно забезпечити довготривалу стабільність властивостей.



Рис. 3.12 – Узагальнена структура пластифікаторів: а) тримелітів; б) піромелітів

Ізобутенові, або полімерні, пластифікатори являють собою високомолекулярні сполуки, що забезпечують підвищену водостійкість і бар'єрні властивості відносно водяної пари. Вони застосовуються у поліолефінах, полістиролі, каучуках і смолах різної природи. Завдяки своїй структурі ці пластифікатори забезпечують високу адгезію та ефективність у системах герметиків, медичних плівок і кабельних матеріалів. Їх використання дозволяє формувати матеріали з покращеними ізоляційними характеристиками та підвищеною довговічністю.

Поліестерні пластифікатори характеризуються найвищою стійкістю до міграції та впливу атмосферних факторів серед розглянутих груп. Вони застосовуються у широкому спектрі полімерів, включаючи полівінілхлорид, акрилові системи, каучуки та похідні целюлози. Основними областями використання є автомобільна промисловість, електроізоляційні матеріали, оздоблювальні вироби, а також продукція легкої промисловості. Завдяки своїй структурі ці пластифікатори забезпечують стабільність властивостей у

довготривалій перспективі, що є важливим для матеріалів, які працюють у складних умовах експлуатації.

Таким чином, розширена класифікація пластифікаторів демонструє, що кожна група характеризується специфічним набором властивостей, які визначають її застосування в полімерних композиціях. Вибір конкретного типу пластифікатора залежить від поєднання вимог до механічних, термічних, бар'єрних і експлуатаційних характеристик матеріалу. Це підкреслює необхідність системного підходу до проєктування полімерних композицій, у якому враховуються як хімічна природа добавок, так і умови їхнього використання.

Подальший розгляд класифікації пластифікаторів дозволяє систематизувати їх за принципом не лише хімічної будови, але й функціональної ефективності в конкретних полімерних системах та умовах експлуатації. Важливим аспектом є узагальнення властивостей різних груп пластифікаторів та встановлення взаємозв'язку між їхньою молекулярною структурою і характером впливу на полімерну матрицю. У цьому контексті ключовими параметрами виступають стійкість до міграції, термічна стабільність, сумісність із полімером, а також специфічні функціональні властивості, такі як вогнестійкість, морозостійкість або біосумісність.

Розширений аналіз показує, що ефективність пластифікатора визначається балансом між його здатністю знижувати міжмолекулярні взаємодії в полімері та стабільністю утвореної системи. Наприклад, пластифікатори з високою молекулярною масою, зокрема полімерні або поліестерні, демонструють знижену схильність до міграції, що забезпечує довготривалу стабільність властивостей матеріалу. Водночас низькомолекулярні пластифікатори можуть забезпечувати більш виражений початковий ефект пластифікації, але характеризуються підвищеною леткістю та ризиком втрати з часом.

Особливу роль відіграє здатність пластифікаторів забезпечувати додаткові функціональні характеристики. Зокрема, фосфатні сполуки виконують роль антипіренів, зменшуючи горючість матеріалу та інтенсивність димоутворення. Хлоровані системи також сприяють підвищенню вогнестійкості, хоча їх використання обмежується термічною стабільністю. Себацінати та адіпати забезпечують ефективну роботу матеріалів при низьких температурах, що є критичним для виробів, які експлуатуються в холодному кліматі. Цитрати та деякі інші групи відзначаються низькою токсичністю, що дозволяє використовувати їх у контакті з харчовими продуктами та у медичних застосуваннях.

Важливим напрямом є аналіз областей застосування пластифікаторів, що дозволяє встановити зв'язок між вимогами до виробів і вибором конкретного

типу добавки. Кабельна продукція, покриття, адгезиви, пакувальні матеріали та вироби медичного призначення потребують різних характеристик, що визначає використання відповідних груп пластифікаторів. Наприклад, для кабельних матеріалів важливими є гнучкість, вогнестійкість і стабільність у часі, тоді як для харчової упаковки ключовими є безпечність і відсутність міграції компонентів.

Загальна тенденція розвитку пластифікаторів пов'язана з переходом до більш безпечних і стабільних систем, що відповідають сучасним вимогам екологічності та довговічності. Це проявляється у зростанні ролі полімерних і біосумісних пластифікаторів, а також у зменшенні використання деяких традиційних сполук через їхні потенційні негативні ефекти. Таким чином, класифікація пластифікаторів не є статичною, а постійно розвивається відповідно до змін у технологічних і нормативних вимогах.

Узагальнюючи, можна зазначити, що вибір пластифікатора є багатокритеріальною задачею, яка потребує врахування як хімічної природи полімеру, так і умов експлуатації кінцевого виробу. Раціональний підхід до підбору пластифікаторів базується на розумінні їхніх фізико-хімічних властивостей, механізмів дії та взаємодії з полімерною матрицею. Це забезпечує можливість створення полімерних композицій із заданими характеристиками та високим рівнем експлуатаційної надійності.

Контрольні питання

1. Поясніть, які фактори визначають ефективність пластифікатора в полімерній композиції та як вони взаємопов'язані між собою.
2. Порівняйте властивості низькомолекулярних і високомолекулярних пластифікаторів та обґрунтуйте їхні переваги й недоліки.
3. Проаналізуйте вплив молекулярної структури пластифікатора на його схильність до міграції та довготривалу стабільність матеріалу.
4. Наведіть приклади пластифікаторів, що забезпечують додаткові функціональні властивості, та поясніть механізм їхньої дії.
5. Порівняйте роль різних груп пластифікаторів у забезпеченні вогнестійкості полімерних матеріалів.
6. Поясніть, які властивості пластифікаторів є критичними для застосування у харчовій та медичній галузях.
7. Проаналізуйте взаємозв'язок між областями застосування полімерних виробів і вибором типу пластифікатора.
8. Наведіть приклади вимог до пластифікаторів у кабельній продукції та поясніть, які властивості є визначальними.
9. Обґрунтуйте сучасні тенденції розвитку пластифікаторів з точки зору екологічності та безпечності.

10. Поясніть, чому вибір пластифікатора є багатокритеріальною задачею та які параметри необхідно враховувати при його підборі.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати методи експериментального визначення міграції пластифікаторів у полімерних матеріалах та оцінити їхні обмеження.
2. Дослідити вплив хімічної будови пластифікатора на його сумісність із різними типами полімерів та сформулювати критерії підбору.
3. Охарактеризувати механізми термічного розкладу різних груп пластифікаторів і їхній вплив на довговічність полімерних виробів.
4. Проаналізувати сучасні підходи до створення біосумісних і екологічно безпечних пластифікаторів та їхні перспективи застосування.
5. Дослідити взаємозв'язок між концентрацією пластифікатора, структурою полімерної матриці та зміною механічних і бар'єрних властивостей матеріалу.

Лекція 4 Вступ до термодинамічних теорій розчинності.

Тема 3. Фізико-хімічні основи сумісності компонентів

План лекції:

1. Еволюція теорій термодинамічної сумісності
2. Критерій сумісності Хансена
3. Вплив термодинамічної сумісності на властивості систем

4.1. Еволюція теорій термодинамічної сумісності

Термодинамічна сумісність полімерних компонентів є ключовим фактором, що визначає можливість формування однорідних композиційних систем, а також їхні експлуатаційні властивості. В основі оцінювання сумісності лежать теорії розчинів полімерів, які описують енергетичні та ентропійні аспекти змішування макромолекул із низькомолекулярними речовинами або іншими полімерами. До основних підходів належать теорія Флорі–Хаггінса, теорія розчинності Гільденбранда–Скечарда та теорія Хансена, кожна з яких використовує власний набір параметрів для оцінки взаємодії компонентів. Ключовими термодинамічними величинами, що характеризують процес змішування, є зміна вільної енергії, ентальпії та ентропії, а також енергія когезії, параметр розчинності та χ -фактор, який відображає інтенсивність взаємодії між компонентами.

Теорія Флорі–Хаггінса розглядає процес розчинення полімеру в розчиннику через призму статистичної термодинаміки, враховуючи відмінності

в розмірах молекул і їхню сегментну природу. У межах цієї теорії параметр взаємодії χ визначає ступінь сумісності між полімером і розчинником (4.1).

$$\Delta G_{mix} = RT \times (\chi_1 n_1 \varphi_2 + n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (4.1)$$

де ΔG_{mix} – зміна енергії Гіббса системи при змішуванні полімера з пластифікатором. Умова змішування $\Delta G_{mix} < 0$. R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура, n_1 та n_2 – мольні долі полімеру та пластифікатору відповідно; φ_1 та φ_2 – об’ємні долі полімеру та пластифікатору відповідно; χ – параметр взаємодії.

Якщо значення цього параметра є меншим за критичну величину, система характеризується термодинамічною стабільністю і здатністю до утворення однорідного розчину. При перевищенні цього порогу відбувається фазове розділення, що свідчить про несумісність компонентів. Особливим випадком є так званий Θ -розчинник, для якого значення χ дорівнює $1/2$. У цих умовах взаємодії між сегментами полімеру та молекулами розчинника врівноважуються, і макромолекула поводить себе як ідеальний гаусівський ланцюг без ефектів набухання або колапсу.

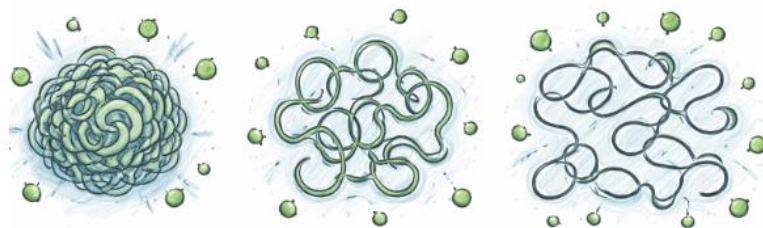


Рис. 4.1 – Схематичне зображення взаємодії між полімером та розчинником у теорії Флорі-Хаггінса

Іншим підходом до оцінювання сумісності є **теорія розчинності Гільденбранда**, яка базується на понятті енергії когезії та густини цієї енергії. Енергія когезії E_{coh} визначається як енергія, необхідна для розділення молекул у конденсованому стані, і пов’язана з теплотою випаровування речовини (4.2).

$$E_{coh} \approx \Delta H - RT \quad (4.2)$$

де ΔH – ентальпія випаровування речовини; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура

На основі цієї величини вводиться параметр розчинності δ , який визначається як квадратний корінь із густини енергії когезії (4.3).

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} \quad (4.3)$$

де V – питомий для цього значення величини енергії когезії об’єм

Близькість значень цього параметра для двох компонентів свідчить про їхню високу сумісність, оскільки при цьому зменшується теплота змішування системи. Таким чином, критерій сумісності у межах цієї теорії зводиться до мінімізації різниці між параметрами розчинності полімеру та розчинника. Емпіричні дані для різних речовин демонструють, що параметри розчинності змінюються в широкому діапазоні, що дозволяє використовувати їх як практичний інструмент для підбору сумісних компонентів.

Разом із тим, теорія Гільденбранда має обмеження, пов'язані з тим, що вона не враховує специфічні міжмолекулярні взаємодії, зокрема полярні та водневі зв'язки. Крім того, вона передбачає лише додатну теплоту змішування та не може бути безпосередньо застосована до складних багатокомпонентних систем або сумішей розчинників. Це обмежує її застосування в системах, де домінують специфічні типи взаємодій або де важливу роль відіграє структура молекул.

Таким чином, термодинамічні підходи до оцінювання сумісності полімерів дозволяють встановити зв'язок між енергетичними характеристиками компонентів і їхньою здатністю до утворення стабільних систем. Теорія Флорі–Хаггінса забезпечує глибоке розуміння статистичної природи змішування, тоді як параметр розчинності Гільденбранда надає зручний інженерний інструмент для практичного підбору компонентів. Сукупне використання цих підходів формує основу для прогнозування поведінки полімерних композицій і є необхідним елементом їхнього раціонального проєктування.

Подальший розвиток уявлень про термодинамічну сумісність полімерних систем пов'язаний із деталізацією механізмів міжмолекулярної взаємодії, що не можуть бути повністю описані в межах узагальнених параметрів когезії. У цьому контексті суттєвого значення набуває теорія розчинності Хансена, яка розглядає енергію когезії як тривимірну величину, що формується за рахунок внесків різних типів міжмолекулярних взаємодій (4.4).

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad (4.4)$$

де E_d – дисперсійна компонента міжмолекулярної взаємодії; E_p – полярна компонента міжмолекулярної взаємодії (включає орієнтаційну, індукційну і поляризаційну складові вандервальсівської взаємодії); E_h – воднева компонента міжмолекулярної взаємодії.

На відміну від одновимірного параметра розчинності, запропонованого Гільденбрандом, у цьому підході загальна енергія когезії розкладається на дисперсійний, полярний та водневий компоненти. Кожен із цих внесків відображає специфічний характер взаємодії між молекулами, що дозволяє більш точно описувати поведінку полімерних систем, особливо у випадках, коли визначальну роль відіграють полярні або водневі зв'язки.

Відповідно до цієї концепції, кожній речовині можна приписати три параметри розчинності, які формують точку у тривимірному просторі взаємодій (4.5).

$$\delta = \delta_d + \delta_p + \delta_h \quad (4.5)$$

де δ_d , δ_p та δ_h - дисперсійний, полярний та водневий компоненти параметра розчинності.

Сумісність між полімером і розчинником або пластифікатором визначається відстанню між відповідними точками у цьому просторі. Для кожного полімеру існує певна область, у межах якої взаємодія з іншими речовинами є термодинамічно сприятливою. Ця область описується у вигляді сфери розчинності з певним радіусом, який є характеристикою полімеру. Якщо параметри розчинності розчинника або добавки потрапляють всередину цієї сфери, система вважається сумісною; у протилежному випадку спостерігається обмежена сумісність або фазове розділення.

Практичне застосування цієї теорії передбачає використання табличних значень параметрів розчинності для різних розчинників і полімерів (Рис. 4.2).

Solvents	δ_d MPa ^{0.5}	δ_p MPa ^{0.5}	δ_h MPa ^{0.5}
Water	15.6	16.0	42.3
MEK	16.0	9.0	5.1
IPA	15.8	6.1	16.4
Acetone	15.5	10.4	7.0
1-butanol	16.0	5.7	15.8
Methanol	15.1	12.3	22.3
DMSO	18.4	16.4	10.2
Glycerol	17.4	12.1	29.3
Propylene glycol	16.8	9.4	23.3
Ethylene glycol	17.0	11.0	26.0
Ethanol	15.8	8.8	19.4
1,4-dioxane	19.0	1.8	7.4
Propylene carbonate	20.0	18.0	4.1
Furfuryl alcohol	17.4	7.6	15.1
DMF	17.4	13.7	11.3
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1

а)

Polymer	δ (total)	δ_d	δ_p	δ_h	V
PTFE	12.7				49.5
Polyethylene	16.5	16.5	0	0	32.9
Polypropylene	17.8	17.6	0.6	0	49.1
Polyisoprene	18.0	17.4	3.1	3.1	75.7
Polybutadiene	18.8	18.0	5.1	2.5	60.7
Polystyrene	20.1	17.6	6.1	4.1	98.0
PET	21.3				143.2
PVC	22.5	19.2	9.2	7.2	45.2
PMMA	23.5	18.8	10.2	8.6	86.5

б)

Рис. 4.2 – Параметри розчинності: а) звичайних розчинників; б) звичайних полімерів

Такі дані дозволяють здійснювати попередній підбір компонентів без проведення складних експериментальних досліджень. При цьому враховується не лише загальне значення параметра розчинності, але й співвідношення між окремими складовими, що визначають тип і силу міжмолекулярної взаємодії. Це особливо важливо при роботі з полімерними системами, що містять полярні функціональні групи або здатні до утворення водневих зв'язків.

Розрахунок параметрів сумішей розчинників здійснюється на основі мольних часток компонентів, які визначаються через їхні масові концентрації та

молярні маси. При цьому враховується молярний об'єм кожного компонента та його індивідуальні параметри розчинності. Такий підхід дозволяє визначити ефективні параметри суміші, що можуть бути оптимізовані для досягнення необхідної сумісності з полімером. Це відкриває можливість цілеспрямованого конструювання розчинних систем із заданими властивостями.

4.2. Критерій сумісності Хансена

Критерієм сумісності в теорії Хансена є відстань між центрами розчинності двох компонентів R_A , яка визначається з урахуванням різниць у дисперсійних, полярних і водневих складових (7). Якщо ця відстань є меншою за радіус сфери розчинності полімеру R_0 , система вважається термодинамічно стабільною. Такий підхід дозволяє кількісно оцінювати сумісність і є більш універсальним порівняно з класичними теоріями, оскільки враховує специфічні типи взаємодій.

$$R_A = \sqrt{4 * (\delta_1^d - \delta_d^d)^2 + (\delta_1^p - \delta_2^p)^2 + (\delta_1^h - \delta_2^h)^2} \quad (7)$$

де індекси d, p та h означають дисперсійну, полярну та водневу компоненти параметру розчинності; індекс 1 відноситься до полімеру, а 2 – до пластифікатора.

Графічні методи представлення даних у межах цієї теорії, зокрема сфера розчинності (Рис. 4.3), забезпечують наочну інтерпретацію результатів і дозволяють швидко оцінити положення різних речовин відносно області сумісності.

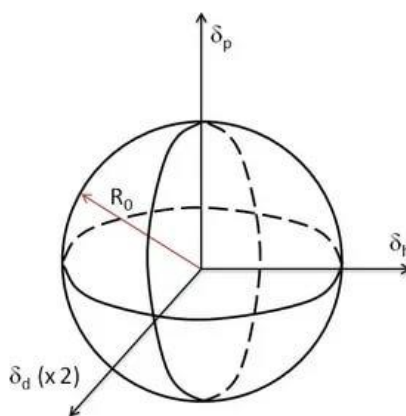


Рис. 4.3 – Сфера розчинності Хансена:

Радіус сфери розчинності (R_0) визначає межу області сумісності полімеру з іншими речовинами у просторі параметрів розчинності. Якщо розчинник або пластифікатор знаходиться всередині цієї сфери, він вважається сумісним із полімером, у разі розташування поза межами сфери – така речовина є

несумісною. Радіус сфери розчинності (R_0) для деяких полімерів наведений в Таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Радіус сфери розчинності (R_0) деяких полімерів

	ABS	Алкід	CN	PB	ПВА	ПВХ	ПС	ПММА	ФФ	Епоксид
R_0	9,6	11,2	11,2	7,8	13,1	6,5	7,1	10,8	10,8	9,6

Це спрощує процес підбору компонентів і робить теорію Хансена зручним інструментом для інженерної практики. Водночас зміна термодинамічної якості розчинника впливає на ступінь набухання полімеру та в'язкість його розчинів, що відображає зміну взаємодії між макромолекулами та низькомолекулярною фазою.

Практичне значення теорії Хансена проявляється у широкому спектрі застосувань, зокрема при виборі розчинників або їхніх сумішей, оцінюванні стійкості матеріалів у різних середовищах, а також у розробці клеїв, адгезивів і покриттів. Крім того, цей підхід дозволяє прогнозувати взаємодії між полімерними та неорганічними компонентами в композиційних матеріалах, що є важливим для створення функціональних систем із заданими властивостями. Таким чином, теорія Хансена забезпечує більш глибоке та диференційоване розуміння термодинамічної сумісності полімерних систем, доповнюючи класичні підходи та розширюючи можливості їх практичного застосування у проєктуванні сучасних матеріалів.

4.3. Вплив термодинамічної сумісності на властивості систем

Зміна термодинамічної якості розчинника безпосередньо впливає на поведінку полімеру в системі. При підвищенні якості розчинника спостерігається інтенсивніше набухання макромолекул, що супроводжується збільшенням об'єму полімеру та зміною його реологічних властивостей. Одночасно змінюється в'язкість розчину, що відображає зміну взаємодії між макромолекулами та навколишнім середовищем. У менш сприятливих умовах, навпаки, полімерні ланцюги прагнуть до компактного стану, що призводить до зниження ступеня набухання та зміни структури системи.

Практичне значення цих закономірностей проявляється у різних галузях, зокрема при розробці адгезивів і покриттів, де контроль сумісності між компонентами є визначальним фактором для забезпечення експлуатаційних властивостей. Вибір розчинника або його суміші впливає на процес формування плівки, адгезію до підкладки та стабільність матеріалу в умовах експлуатації. Крім того, розуміння термодинамічної сумісності дозволяє прогнозувати

взаємодію полімерів із неорганічними компонентами, що є важливим для створення композиційних матеріалів із заданими функціональними характеристиками.

Теорія Хансена знаходить широке застосування у виборі розчинників і їхніх сумішей, що дозволяє досягати необхідного балансу між технологічними та експлуатаційними характеристиками. Використання параметрів розчинності дає змогу прогнозувати стійкість матеріалів у різних середовищах, оцінювати їхню поведінку при контакті з органічними рідинами та визначати можливість руйнування або набухання полімерної матриці. Це є критично важливим для забезпечення довговічності матеріалів у реальних умовах експлуатації.

Крім того, підхід, заснований на параметрах Хансена, дозволяє аналізувати взаємодії між полімерними та неорганічними компонентами у композиційних системах. Хоча класичні теорії розчинності орієнтовані переважно на системи полімер–розчинник, розширення цього підходу дає можливість оцінювати сумісність між різними фазами у композитах, що відкриває нові можливості для конструювання матеріалів із заданими властивостями. Це особливо актуально для сучасних багатокомпонентних систем, у яких поєднуються органічні та неорганічні складові.

Використання теорії Хансена у практиці проєктування матеріалів базується на поєднанні аналітичних розрахунків і графічних методів (Рис.4.4), що забезпечує комплексний підхід до оцінювання сумісності.

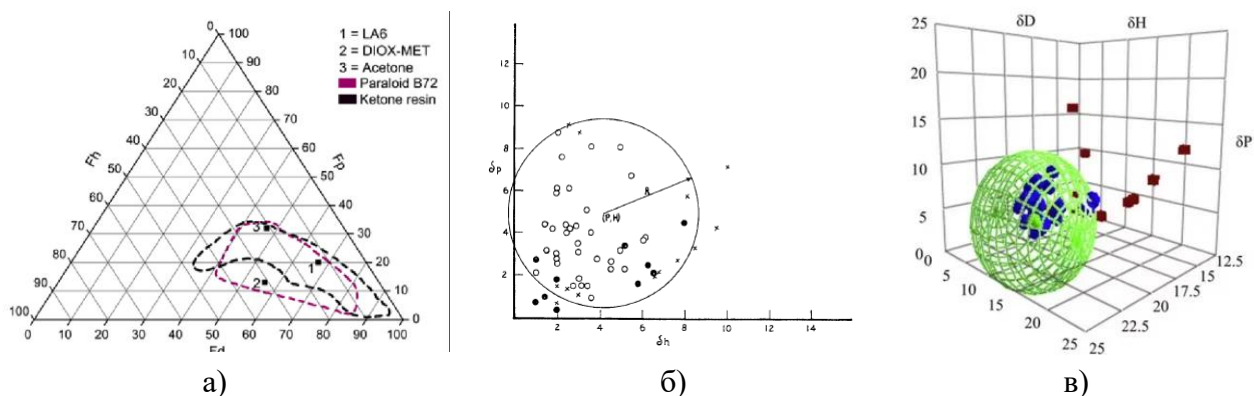


Рис. 4.4 – Графічні репрезентації в теорії хансена: а) трикутна діаграма параметрів розчинності; б) двовимірна проекція простору параметрів Хансена з областю сумісності; в) тривимірне зображення сфери розчинності

Це дозволяє переходити від емпіричного підбору компонентів до науково обґрунтованого прогнозування їхньої поведінки, що є важливим для оптимізації технологічних процесів і підвищення ефективності розробки нових матеріалів.

Таким чином, застосування тривимірних параметрів розчинності, графічних інструментів і аналізу термодинамічної якості середовища формує сучасний підхід до оцінювання сумісності полімерних систем. Це забезпечує

можливість цілеспрямованого керування структурою та властивостями матеріалів і є невід'ємною складовою сучасної технології полімерних композицій.

Контрольні питання

1. Поясніть принцип побудови тривимірного простору параметрів розчинності Хансена та обґрунтуйте його переваги порівняно з одновимірними підходами.
2. Проаналізуйте значення сфери розчинності полімеру та поясніть, як її радіус впливає на оцінювання сумісності з різними розчинниками.
3. Порівняйте поведінку полімерних макромолекул у добрих і поганих розчинниках та поясніть вплив цього явища на в'язкість розчинів.
4. Розкрийте взаємозв'язок між термодинамічною якістю розчинника та ступенем набухання полімеру.
5. Проаналізуйте, як графічні репрезентації в теорії Хансена допомагають у виборі розчинників для полімерних систем.
6. Наведіть приклади впливу вибору розчинника на процес формування полімерних покриттів та їхні кінцеві властивості.
7. Поясніть, яким чином параметри розчинності визначають ефективність адгезії у клеях та покриттях.
8. Проаналізуйте роль термодинамічної сумісності у забезпеченні довговічності полімерних матеріалів у різних середовищах.
9. Обґрунтуйте можливість застосування теорії Хансена для оцінювання взаємодії полімерів із неорганічними компонентами композицій.
10. Поясніть, як поєднання аналітичних розрахунків і графічних методів дозволяє оптимізувати склад полімерних систем.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати методи експериментального визначення параметрів розчинності Хансена для полімерів та оцінити їхню точність і обмеження.
2. Дослідити вплив складу суміші розчинників на положення її точки у просторі параметрів Хансена та ефективність розчинення полімеру.
3. Охарактеризувати підходи до визначення радіуса сфери розчинності полімерів та проаналізувати фактори, що на нього впливають.
4. Проаналізувати зв'язок між структурою полімеру та його положенням у тривимірному просторі параметрів розчинності.
5. Дослідити практичні кейси використання теорії Хансена для підбору розчинників у технологіях покриттів або адгезивів та оцінити ефективність такого підходу.

Лекція 5. Ключові характеристики наповнювачів.

Тема 4. Наповнювачі полімерних композицій

План лекції:

1. Розмір частинок і питома поверхня
2. Розподіл частинок за розмірами
3. Активність поверхні наповнювача
4. Утворення структури частинками наповнювача

5.1. Розмір частинок і питома поверхня

Наповнювачі полімерних композиційних матеріалів є невід'ємною складовою сучасних пластиків і виконують функцію цілеспрямованої модифікації їхніх властивостей. Під наповнювачами розуміють неорганічні або органічні матеріали, які вводяться до складу полімерної матриці з метою покращення експлуатаційних характеристик, таких як міцність, жорсткість і теплопровідність, а також для зниження собівартості виробів. Важливою ознакою таких систем є наявність чіткої межі поділу фаз між полімером і наповнювачем, що визначає їх як гетерогенні композиційні матеріали. Саме міжфазна взаємодія відіграє ключову роль у формуванні кінцевих властивостей матеріалу, оскільки вона визначає ефективність передачі навантаження між компонентами. Класифікація наповнювачів за формою частинок (Рис. 5.1) дозволяє встановити зв'язок між геометрією частинок і механізмами їхнього впливу на властивості полімерів.

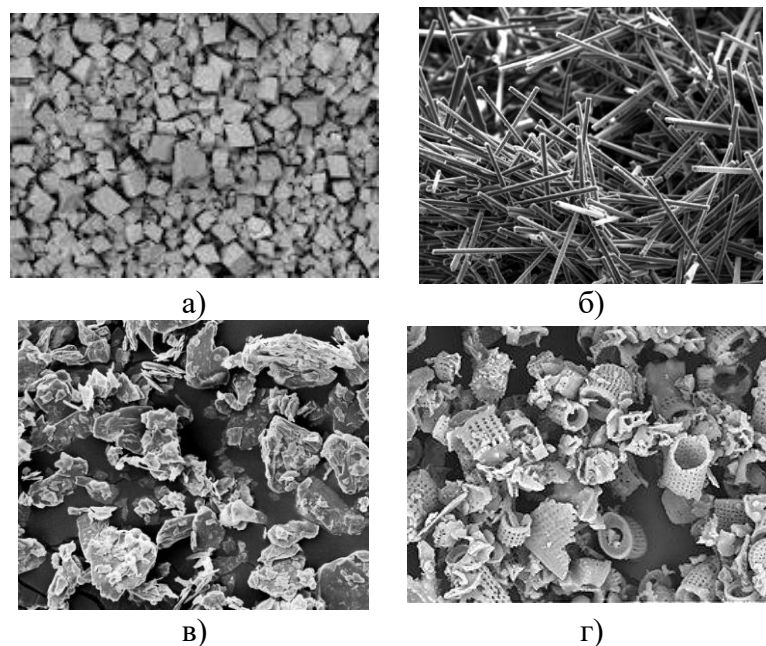


Рис. 5.1 – Класифікація наповнювачів за формою частинок: а) нульвимірні; б) одновимірні; в) двовимірні; г) трьохвимірні

Нульвимірні наповнювачі представлені частинками сферичної, кубічної або неправильної форми, що зазвичай мають порошкову природу. Такі частинки рівномірно розподіляються в об'ємі полімеру та впливають переважно на жорсткість і зносостійкість матеріалу. Одновимірні наповнювачі мають волокнисту структуру і можуть бути представлені як короткими, так і довгими волокнами. Вони забезпечують ефективне армування полімеру завдяки можливості передачі механічних навантажень уздовж осі волокна. Двовимірні наповнювачі характеризуються лускуватою формою частинок, що сприяє формуванню бар'єрних властивостей і підвищенню стійкості до дифузії газів і рідин. Тривимірні наповнювачі мають складну просторову структуру, яка може формувати об'ємні каркаси в полімерній матриці, впливаючи на її структурну організацію.

Іншим важливим критерієм класифікації є розмір частинок наповнювача (Рис. 5.2), який визначає особливості їхнього розподілу та взаємодії з полімером.

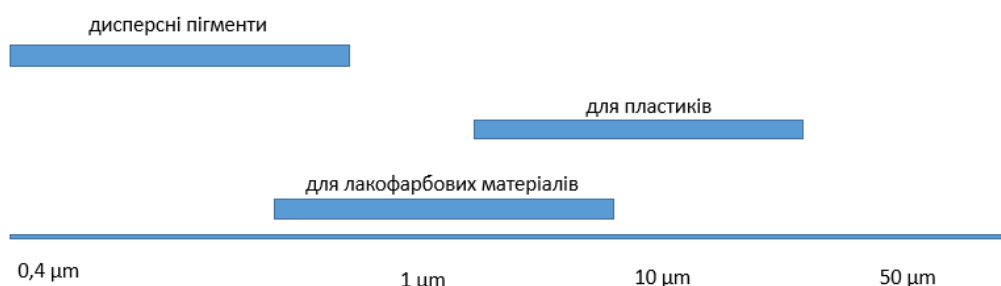


Рис. 5.2 – Класифікація наповнювачів за розміром частинок

Діапазон розмірів частинок може змінюватися від субмікронного рівня до десятків мікрметрів, що зумовлює різні області застосування. Дрібнодисперсні частинки використовуються у лакофарбових матеріалах, де вони виконують функцію пігментів і забезпечують рівномірність покриття. Частинки більшого розміру характерні для пластмас, де вони впливають на механічні властивості та технологічність переробки. Таким чином, розмір частинок визначає як функціональне призначення наповнювача, так і його вплив на структуру матеріалу.

Суттєвим параметром, що характеризує наповнювачі, є їхня питома поверхня, яка визначається як відношення площі поверхні частинок до їхньої маси. Цей показник безпосередньо пов'язаний із розміром частинок і їхньою геометрією. Для сферичних частинок питома поверхня обернено пропорційна їхньому радіусу, що означає значне зростання поверхневої активності при зменшенні розміру (5.1).

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{m} = \frac{S}{\rho \times V} = \frac{4 \times \pi \times r^2}{\rho \times \frac{4}{3} \times \pi \times r^3} = \frac{3}{\rho \times r} \quad (5.1)$$

де ρ – густина, r – радіус, S – поверхня сферичної частинки

Висока питома поверхня сприяє посиленню міжфазної взаємодії між наповнювачем і полімером, що може призводити до покращення механічних властивостей композиції. Разом із тим це ускладнює процес диспергування частинок і потребує використання спеціальних методів їхньої обробки.

Класифікація наповнювачів за значенням питомої поверхні дозволяє розмежувати різні матеріали залежно від їхньої активності.

Таблиця 5.1 – Класифікація наповнювачів за значенням питомої поверхні

Тип добавки	Матеріал	Питома поверхня, м ² /г
Наповнювачі	Карбонат кальцію	0,05–2,0
	Алюмосилікати	1,0–10,0
	Двоокис кремнію (кварц)	0,1–1,0
Інші функціональні добавки	Карбонат кальцію (нано-)	100–200
	Алюмосилікати (монтморилоніт)	150–600
	Двоокис кремнію (аеросил)	200–400

Наприклад, традиційні мінеральні наповнювачі, такі як карбонат кальцію або кварц, характеризуються відносно низькими значеннями питомої поверхні, тоді як ультрадисперсні матеріали, зокрема аеросил або нанорозмірні алюмосилікати, мають значно вищі значення цього параметра. Це визначає їхню здатність до формування більш розвиненої міжфазної області та сильнішої взаємодії з полімерною матрицею.

Таким чином, класифікація наповнювачів за формою, розміром і питомою поверхнею створює основу для розуміння їхнього впливу на властивості полімерних композицій. Врахування цих параметрів дозволяє цілеспрямовано підбирати наповнювачі для досягнення необхідного балансу між механічними, технологічними та економічними характеристиками матеріалів.

5.2. Розподіл частинок за розмірами

Подальший аналіз наповнювачів полімерних композиційних матеріалів пов'язаний із характеристикою їхньої питомої поверхні та розподілу частинок за розмірами, що є визначальними параметрами для формування структури та властивостей композицій. Класифікація наповнювачів за значенням питомої поверхні дозволяє розмежувати матеріали залежно від ступеня їхньої дисперсності та поверхневої активності. Зокрема, традиційні мінеральні наповнювачі, такі як карбонат кальцію, алюмосилікати та кварц, характеризуються відносно низькими значеннями питомої поверхні, що

зумовлює обмежену площу контакту з полімерною матрицею. Водночас ультрадисперсні матеріали, такі як аеросил або нанорозмірні алюмосилікати, мають значно вищу питому поверхню, що призводить до суттєвого збільшення міжфазної взаємодії.

Зростання питомої поверхні наповнювача безпосередньо впливає на характер взаємодії з полімером, оскільки збільшується площа контакту між фазами, що сприяє формуванню розвиненої міжфазної області. Це, у свою чергу, може призводити до покращення механічних властивостей матеріалу, зокрема міцності та жорсткості. Однак підвищення питомої поверхні супроводжується ускладненням процесів диспергування та рівномірного розподілу частинок у полімерній матриці, що потребує використання відповідних технологічних підходів.

Визначення розміру частинок наповнювачів є важливим етапом їхньої характеристики, оскільки саме цей параметр визначає ефективність їхньої взаємодії з полімером і впливає на реологічні властивості композиції. Для опису розподілу частинок за розмірами використовуються диференційні криві, які відображають залежність масової частки фракцій від розміру частинок. Такий підхід дозволяє оцінити внесок різних фракцій у загальну структуру матеріалу та визначити характер розподілу.

Розподіл частинок може бути мономодальним або полімодальним, що визначає особливості пакування частинок і структуру композиції (Рис. 5.3).

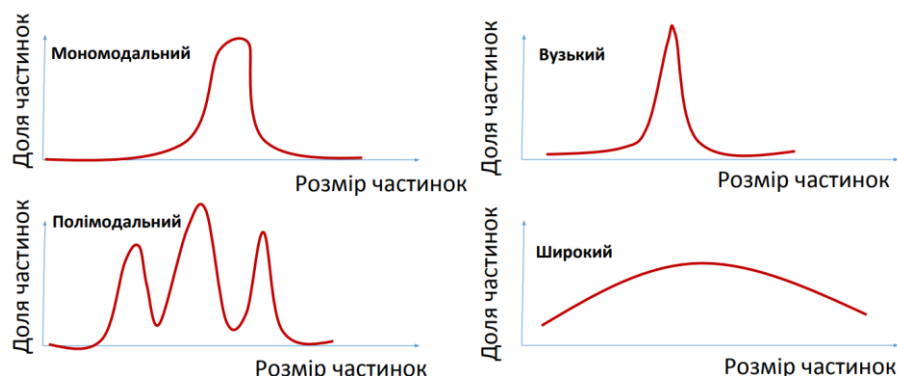


Рис. 5.3 – Схематичне зображення можливих варіантів розподілу частинок наповнювачів зв розмірами

Мономодальний розподіл характеризується наявністю одного максимуму на диференційній кривій, що відповідає переважанню частинок одного розміру. Полімодальний розподіл включає декілька максимумів, що свідчить про наявність фракцій різного розміру. Такий розподіл може бути використаний для досягнення більш щільного пакування частинок і зменшення пористості матеріалу.

Важливим інструментом аналізу є кумулятивні, або інтегральні, криві розподілу, які відображають накопичену частку частинок певного розміру або менших. Ці криві дозволяють визначити характерні параметри розподілу, зокрема значення D10, D50 і D98, що відповідають розмірам частинок, менше яких знаходиться відповідно 10 %, 50 % і 98 % маси матеріалу. Такі параметри є зручними для порівняння різних наповнювачів і оцінки їхньої дисперсності (Рис. 5.4).

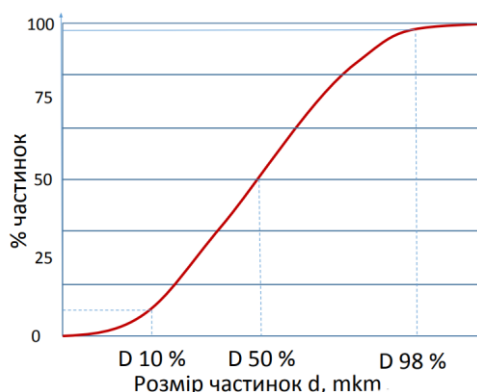


Рис. 5.4 – Типовий вигляд інтегральної (кумулятивної) кривої наповнювача

Аналіз інтегральних кривих дозволяє також оцінити ширину розподілу частинок і ступінь його однорідності. Вузький розподіл свідчить про однорідність матеріалу, тоді як широкий розподіл характеризується значною різноманітністю розмірів частинок. Це має важливе значення для технологічних процесів, оскільки впливає на реологічні властивості системи та її здатність до ущільнення.

Таким чином, питома поверхня та розподіл частинок за розмірами є ключовими параметрами, що визначають поведінку наповнювачів у полімерних композиціях. Їхній аналіз дозволяє прогнозувати структуру матеріалу, оцінювати ефективність міжфазної взаємодії та оптимізувати склад композиції для досягнення заданих властивостей.

5.3. Активність поверхні наповнювача

Одним із ключових аспектів є взаємодія між наповнювачем і полімером, яка визначається як хімічною природою поверхні частинок, так і їхньою дисперсністю. Міжфазна область, що формується на межі розділу фаз, відіграє визначальну роль у передачі механічних навантажень і стабілізації структури матеріалу. Ефективність цієї взаємодії залежить від ступеня змочування поверхні наповнювача полімером, а також від наявності адгезійних зв'язків між компонентами.

Значний вплив на властивості композиції має форма та розмір частинок наповнювача, які визначають характер їхнього розташування в полімерній

матриці. Частинки з високим співвідношенням довжини до діаметра, такі як волокна або пластинчасті структури, здатні формувати армувальні структури, що забезпечують підвищення механічної міцності та жорсткості матеріалу. У той же час ізотропні частинки більш рівномірно розподіляються в об'ємі полімеру, впливаючи на його об'ємні властивості та технологічність переробки.

Важливим фактором є ступінь агрегації частинок наповнювача (Рис. 5.5), який визначає ефективність їхнього використання. Агреговані частинки утворюють структури, що можуть перешкоджати рівномірному розподілу наповнювача і знижувати ефективність передачі навантаження.

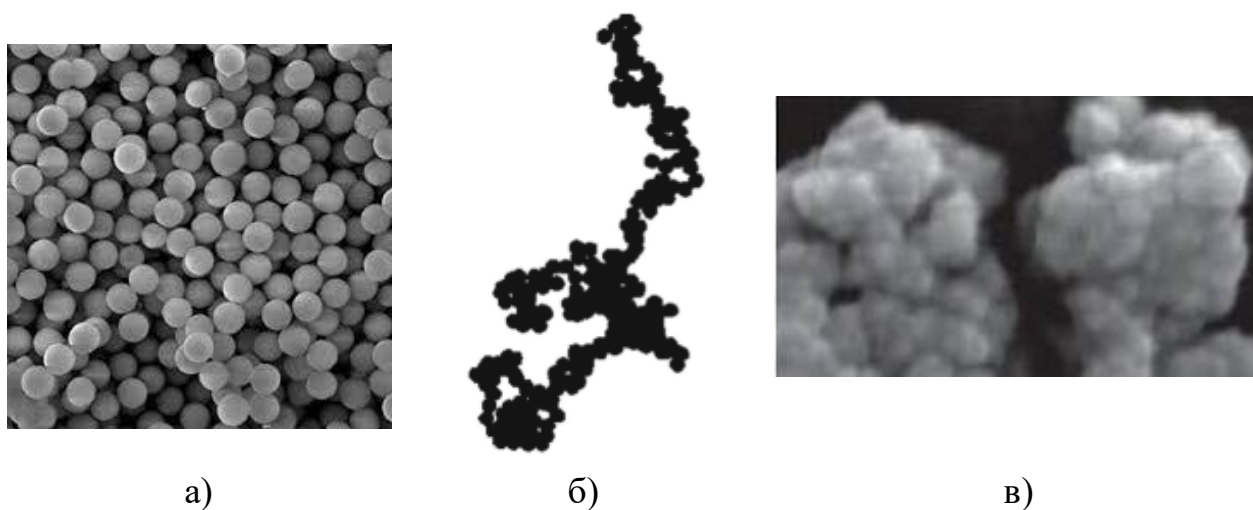


Рис. 5.5 – Характер частинок: а) первинні частинки; б) агломеровані частинки; в) агреговані частинки

Для запобігання цьому використовуються методи диспергування та поверхневої модифікації, що дозволяють стабілізувати частинки в полімерній матриці та підвищити їхню сумісність із полімером.

Поверхнева модифікація наповнювачів є важливим інструментом підвищення ефективності міжфазної взаємодії. Вона передбачає зміну хімічної природи поверхні частинок шляхом нанесення функціональних груп або адгезійних агентів, які сприяють покращенню змочування та утворенню міцних зв'язків із полімерною матрицею. Це дозволяє зменшити енергію міжфазної поверхні та забезпечити більш рівномірний розподіл наповнювача в композиції.

Зміна концентрації наповнювача в полімерній системі також істотно впливає на її властивості. При низьких концентраціях наповнювач виконує функцію модифікатора, змінюючи окремі характеристики полімеру. Зі зростанням вмісту наповнювача формується більш розвинена структура, що може призводити до значного підвищення жорсткості та міцності, але водночас супроводжується зниженням пластичності та погіршенням технологічних

властивостей. Таким чином, існує оптимальний діапазон концентрацій, у межах якого досягається баланс між різними характеристиками матеріалу.

Важливим аспектом є вплив наповнювачів на реологічні властивості полімерних композицій. Введення частинок змінює в'язкість системи та характер її течії, що має суттєве значення для процесів переробки. Зокрема, збільшення вмісту наповнювача може призводити до зростання в'язкості та ускладнення процесів формування виробів. Це потребує оптимізації складу та використання спеціальних добавок для регулювання реологічної поведінки системи.

Таким чином, наповнювачі відіграють багатофункціональну роль у полімерних композиціях, впливаючи на їхню структуру, механічні та технологічні властивості. Раціональний підбір форми, розміру, концентрації та поверхневих характеристик наповнювачів дозволяє цілеспрямовано керувати властивостями матеріалів і забезпечувати їх відповідність вимогам сучасних технологій.

5.4. Утворення структури частинками наповнювача

Розрахунок структури полімерних композиційних матеріалів є важливим етапом їхнього раціонального проєктування, оскільки дозволяє кількісно оцінити взаємозв'язок між складом системи та її властивостями. Одним із ключових параметрів, що визначає поведінку композиції, є критична об'ємна концентрація наповнювача, яка відповідає такому стану системи, при якому об'єм полімерної фази є достатнім для заповнення міжчастинкового простору та формування адсорбційного шару на поверхні частинок наповнювача. У цьому випадку досягається оптимальне співвідношення між фазами, що забезпечує максимальну ефективність взаємодії між полімером і наповнювачем.

Поняття пористості або вільного об'єму відіграє важливу роль у визначенні критичної концентрації. Вільний об'єм розглядається як частка пор у загальному об'ємі системи і визначає кількість полімеру, необхідного для заповнення простору між частинками наповнювача. Зв'язок між істинною густиною матеріалу та його ефективною густиною з урахуванням пор дозволяє оцінити ступінь ущільнення системи та характер її структурної організації. Таким чином, пористість Π є ключовим параметром, що визначає як об'ємне співвідношення компонентів, так і їхню просторову взаємодію (5.2).

$$\Pi = \frac{V}{V_0} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \quad (5.2)$$

де Π – пористість матеріалу; V – об'єм матеріалу, який займають пори, V_0 – загальний об'єм матеріалу; ρ_0 – істинна густина матеріалу (без урахування пор); ρ – уявна густина матеріалу.

Важливим аспектом є розподіл полімеру в системі, який включає дві основні складові: полімер, орієнтований на поверхні частинок наповнювача, та полімер, що заповнює міжчастинковий простір. Орієнтований полімер утворює адсорбційний шар, товщина і маса якого визначаються питомою поверхнею наповнювача та адсорбційною здатністю полімеру. Кількість полімеру, що входить до складу цього шару, прямо пропорційна площі поверхні частинок і характеризує інтенсивність міжфазної взаємодії. У свою чергу, полімер у міжчастинковому просторі забезпечує зв'язність системи та визначає її реологічні та механічні властивості.

Залежно від концентрації наповнювача можливі різні структурні стани композиції. При низьких концентраціях спостерігається надлишок полімеру, який повністю покриває поверхню частинок і заповнює весь міжчастинковий простір, що забезпечує високу пластичність і однорідність матеріалу. При досягненні критичної концентрації полімер рівномірно розподіляється між адсорбційним шаром і об'ємом між частинками, що створює оптимальні умови для передачі навантаження та формування міцної структури. У випадку перевищення критичної концентрації виникає надлишок наповнювача, що призводить до дефіциту полімеру в міжчастинковому просторі та погіршення механічних властивостей (Рис. 5.6).

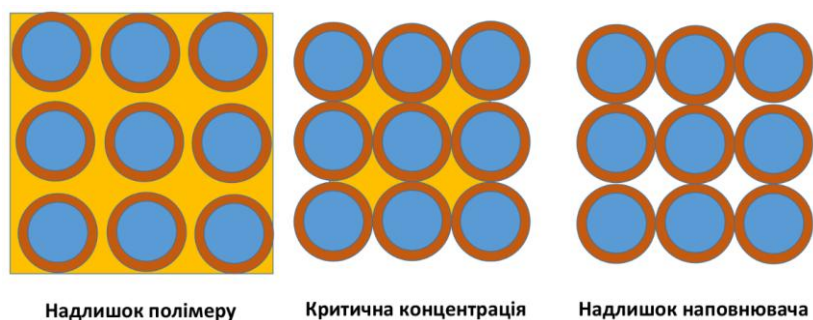


Рис. 5.6 – Схематичне зображення структури композиту з критичною (оптимальною) концентрацією наповнювача

Зміна концентрації наповнювача безпосередньо впливає на експлуатаційні характеристики композиції. Зокрема, міцність на розтяг, жорсткість, густина та паропроникність змінюються залежно від співвідношення фаз. Оптимальні значення цих параметрів досягаються поблизу критичної концентрації, де забезпечується максимальна ефективність міжфазної взаємодії та мінімізація дефектів структури.

Практичне застосування цих уявлень реалізується у вигляді розрахункових задач, що дозволяють визначити склад композиції та її властивості. Методика розрахунку базується на прийнятті умовної одиниці об'єму системи, наприклад одного кубічного сантиметра композиту при критичній концентрації. На першому етапі визначається частка вільного об'єму, яка відповідає об'єму полімерної фази. Далі розраховується маса наповнювача з урахуванням його густини.

Наступним кроком є визначення геометричних характеристик окремої частинки наповнювача, включаючи її площу поверхні, об'єм і масу. Це дозволяє оцінити кількість частинок у заданій масі матеріалу та визначити сумарну площу їхньої поверхні. На основі цих даних розраховується кількість полімеру, що адсорбується на поверхні частинок, виходячи з адсорбційної здатності матеріалу.

Паралельно визначається густина суміші полімеру з пластифікатором, що дозволяє обчислити масу цієї фази у відповідному об'ємі. З урахуванням співвідношення між полімером і пластифікатором проводиться розподіл мас компонентів між адсорбційним шаром і міжчастинковим простором. Це забезпечує повний матеріальний баланс системи.

Завершальним етапом є підсумовування мас усіх компонентів і формування рецептури композиції. На основі отриманих даних також може бути проведений розрахунок собівартості матеріалу, що є важливим для оцінки його економічної доцільності.

Таким чином, розрахунок критичної об'ємної концентрації наповнювача та пов'язаних із нею параметрів дозволяє сформулювати науково обґрунтовану основу для проєктування полімерних композицій. Це забезпечує можливість прогнозування властивостей матеріалу, оптимізації його складу та досягнення необхідного балансу між механічними, технологічними та економічними характеристиками.

Контрольні питання

1. Поясніть роль міжфазної взаємодії у полімерних композиціях та обґрунтуйте її вплив на механічні властивості матеріалу.
2. Порівняйте вплив ізотропних і анізотропних наповнювачів на структуру та властивості полімерної матриці.
3. Проаналізуйте значення ступеня агрегації частинок наповнювача та поясніть, як він впливає на ефективність армування.
4. Наведіть приклади методів диспергування наповнювачів і поясніть їхню роль у формуванні однорідної композиції.
5. Поясніть механізми поверхневої модифікації наповнювачів та обґрунтуйте її вплив на адгезію до полімерної матриці.

6. Проаналізуйте вплив концентрації наповнювача на баланс між міцністю, жорсткістю та пластичністю композиційного матеріалу.
7. Порівняйте поведінку полімерних композицій при низьких і високих концентраціях наповнювача.
8. Поясніть, як введення наповнювачів впливає на реологічні властивості полімерних систем та процеси їх переробки.
9. Наведіть приклади взаємозв'язку між формою частинок наповнювача та характером їхнього впливу на властивості композиції.
10. Обґрунтуйте необхідність комплексного підходу до підбору наповнювачів з урахуванням їхньої форми, розміру, поверхневих властивостей і концентрації.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати експериментальні методи оцінювання адгезії на межі «полімер–наповнювач» та визначити їхні обмеження.
2. Дослідити вплив поверхневої функціоналізації наповнювачів на енергію міжфазної взаємодії та механічні властивості композицій.
3. Охарактеризувати методи запобігання агрегації частинок у полімерних системах та оцінити їхню ефективність.
4. Проаналізувати вплив форми та аспектного відношення наповнювачів на механізми армування полімерів.
5. Дослідити залежність реологічних властивостей полімерних композицій від концентрації та дисперсності наповнювачів.

Лекція 6. Класи наповнювачів

Тема 4. Наповнювачі полімерних композицій

План лекції:

1. Дисперсні наповнювачі
2. Пластинчасті та шаруваті наповнювачі
3. Волокнисті наповнювачі

6.1. Дисперсні наповнювачі

Дисперсні наповнювачі є однією з найбільш поширених груп модифікуючих компонентів у полімерних композиційних матеріалах і відіграють ключову роль у формуванні їхніх фізико-механічних та технологічних властивостей. Серед них особливе місце займає карбонат кальцію, який характеризується різноманітністю мінералогічних форм, зокрема

кальцитом і арагонітом (Рис. 6.1), що визначає його структурні та поверхневі властивості.



Рис. 6.1 – Мінералогічні форми карбонату кальцію: а) кальцит; б) арагоніт

За походженням цей наповнювач може бути природним, утвореним у вигляді осадових порід або залишків мікроорганізмів, а також отриманим шляхом подрібнення мінеральної сировини або синтетичного осадження. Фізико-хімічні характеристики карбонату кальцію (Рис. 6.2), такі як густина в межах 2,7–2,9 г/см³, температура розкладу близько 1150 °С та відносно висока білизна, обумовлюють його широке застосування у полімерних системах. Важливими параметрами є також розмір частинок, який може змінюватися у широкому діапазоні, та олієємність, що характеризує здатність поверхні адсорбувати низькомолекулярні речовини.

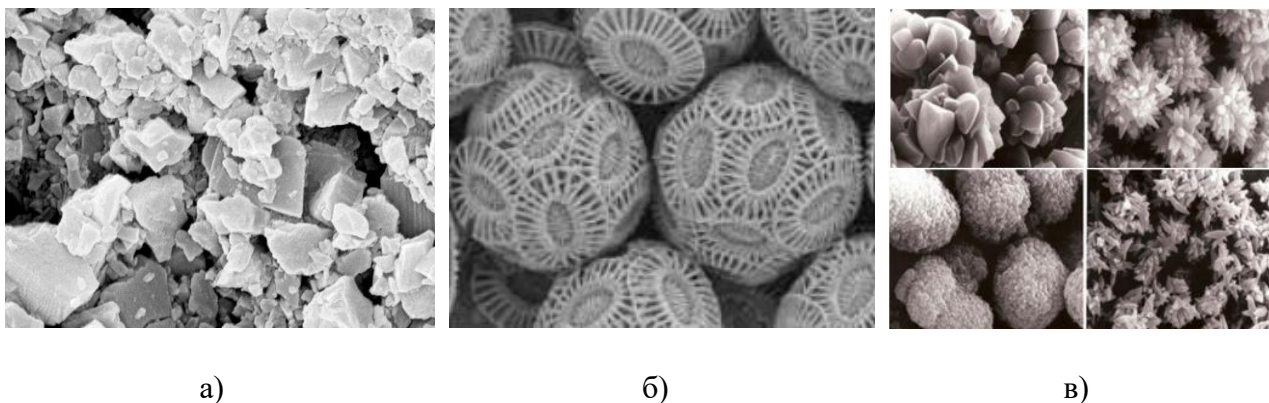


Рис. 6.2 – SEM-фотографії карбонату кальцію: а) мелений мрамур (Omyacarb, Normcal); б) копалинні залишки мікроорганізмів; в) синтетична (осаджена) крейда - кальцит

Оксид алюмінію (Рис. 6.3) є іншим важливим дисперсним наповнювачем, який відзначається високою термічною стабільністю та значною густиною. Він може бути отриманий шляхом термічного розкладу гідроксиду алюмінію, що призводить до формування пористої структури частинок. Висока температура плавлення, що перевищує 2000 °С, визначає його використання у матеріалах, які

експлуатуються в умовах високих температур. Параметри поверхні, зокрема енергія та адсорбційна здатність, впливають на характер взаємодії з полімерною матрицею. Додатково слід враховувати можливість отримання наночастинок оксиду алюмінію, які характеризуються значно більшою питомою поверхнею і, відповідно, підвищеною реакційною здатністю.

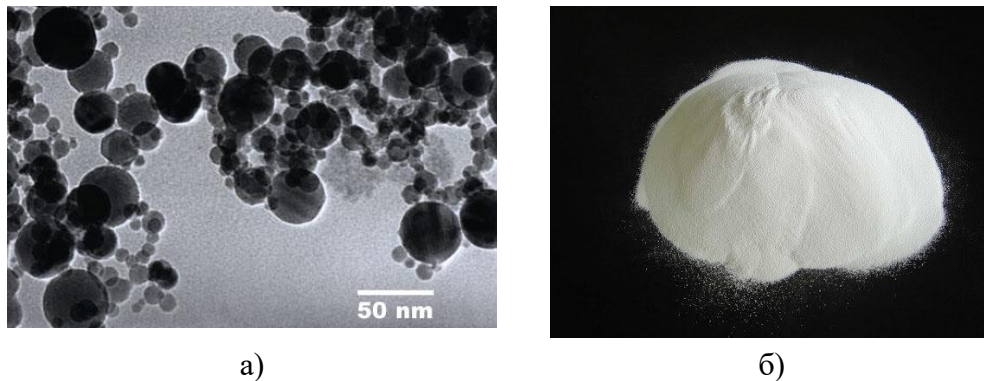


Рис. 6.3 – Морфологія частинок оксиду алюмінію, отриманих різними методами: а) наночастинки (золь-гель метод); б) пористі частинки (термічна обробка)

Каоліни (Рис. 6.4) належать до природних дисперсних наповнювачів, основним компонентом яких є каолініт. Наявність домішок, таких як кварц і польовий шпат, впливає на їхні властивості та визначає варіації у характеристиках різних родовищ.

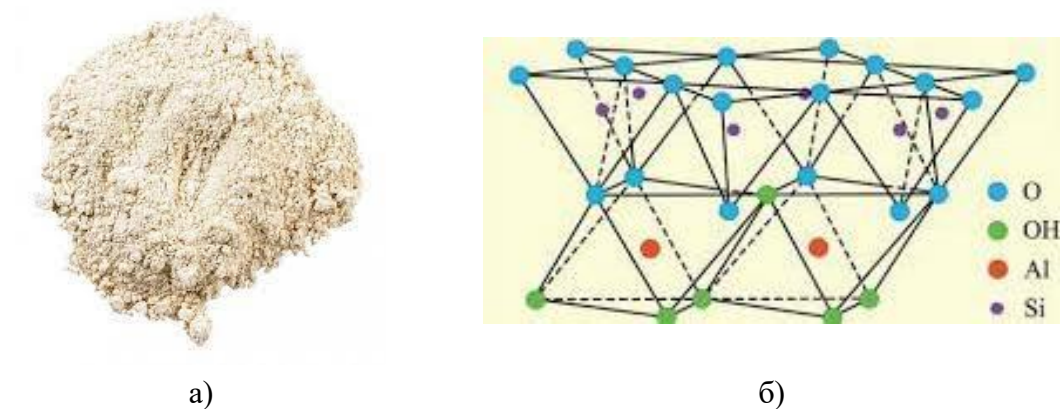


Рис. 6.4 – Каолін: а) порошкоподібний вигляд; б) кристалічна структура

Каоліни характеризуються відносно низькою густиною та широким діапазоном розмірів частинок, що дозволяє використовувати їх у різних полімерних системах. Структура частинок каоліну має характерну пластинчасту будову, що може формувати агрегати типу «книжок», які впливають на реологічні та бар'єрні властивості композицій (Рис.6.5).

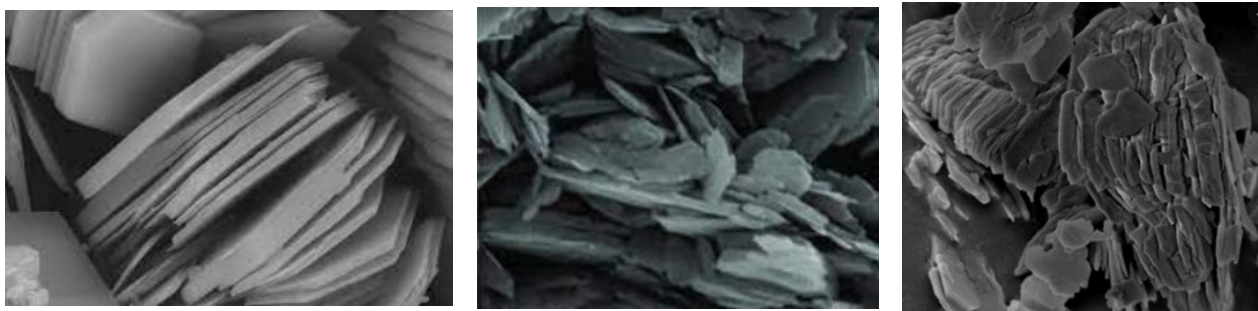


Рис. 6.5 – SEM-фотографії структури каолінітових частинок та агрегатів «книжок»

6.2. Пластинчасті та шаруваті наповнювачі

Слюди (Рис. 6.6) представляють собою групу шаруватих мінералів, таких як мусковіт і флогопіт, які характеризуються високим аспектним відношенням частинок. Це обумовлює їхню здатність формувати бар'єрні структури у полімерній матриці, що підвищує стійкість до проникнення газів і рідин.

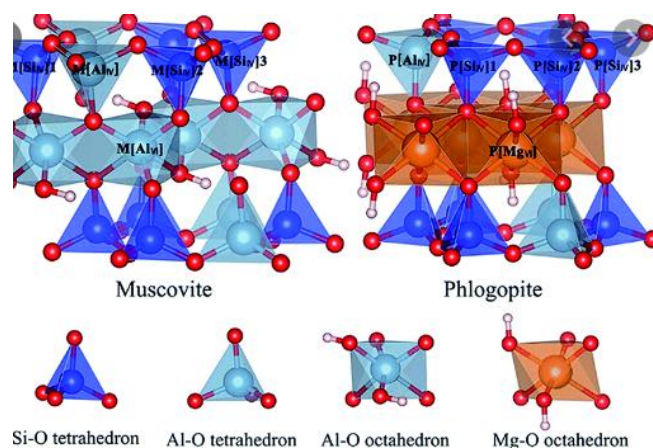


Рис. 6.6 – Кристалічна структура слюд

Слюди також характеризуються значною термічною стабільністю та специфічними поверхневими властивостями, що визначають їхню взаємодію з полімером (Рис. 6.7). Олієємність цих матеріалів є досить високою, що свідчить про значну площу поверхні і потенціал до адсорбції.



Рис. 6.7 – Слюда: а) мусковіт (зовнішній вигляд); б) мікроструктура частинок; в) використання у вигляді пігментів.

Тальк (Рис.6.8) є ще одним важливим дисперсним наповнювачем, який відзначається пластинчастою структурою частинок і гідрофобними властивостями, що проявляються у високому куті змочування водою.

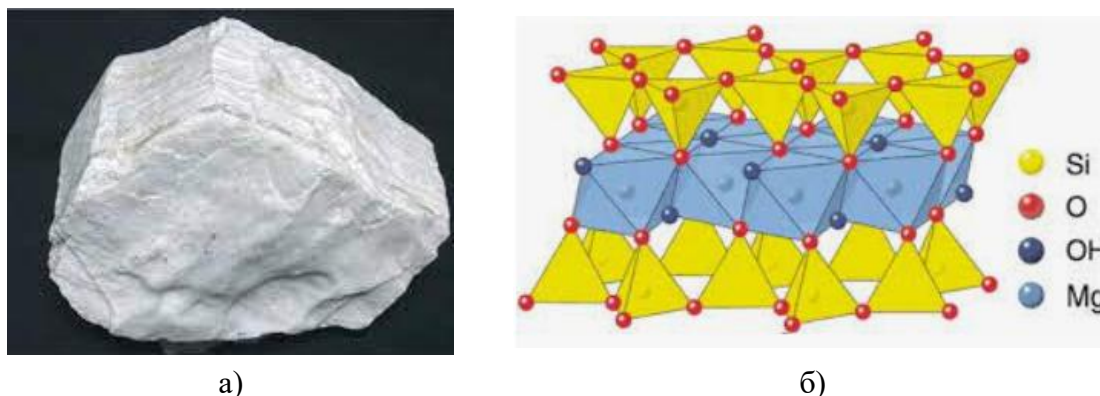


Рис. 6.8 – Тальк: а) зовнішній вигляд; б) кристалічна структура

Його густина та температура розкладу забезпечують стабільність у широкому діапазоні умов експлуатації. Тальк (Рис. 6.9) використовується як функціональний наповнювач, що впливає на реологічні властивості полімерів, а також на їхню жорсткість і стабільність розмірів.



Рис. 6.9 – Тальк: а) необроблений мінерал (зовнішній вигляд); б) мікроструктура частинок

Таким чином, дисперсні наповнювачі різної хімічної природи характеризуються специфічними наборами фізико-хімічних параметрів, які визначають їхню ефективність у полімерних композиціях. Врахування густини, розміру частинок, питомої поверхні, адсорбційної здатності та термічної стабільності дозволяє здійснювати раціональний підбір наповнювачів для досягнення заданих властивостей матеріалів.

6.3. Волокнисті наповнювачі

Окрім дисперсних наповнювачів, важливу групу становлять волокнисті наповнювачі, які забезпечують підвищення міцності та жорсткості полімерних композицій. Вуглецеві волокна (Рис. 6.10) є одним із найбільш ефективних

армуючих матеріалів, що отримуються шляхом термічної обробки органічних прекурсорів, таких як поліакрилонітрил або віскоза, з подальшою графітизацією. Високі значення модуля пружності та міцності на розтяг визначають їхнє застосування у високоміцних композитах. Діаметр волокон і кількість елементів у стеку впливають на морфологію армуючої структури та її взаємодію з полімерною матрицею. Додаткову роль відіграють замаслювачі, які наносяться на поверхню волокон і забезпечують покращення адгезії до полімеру.

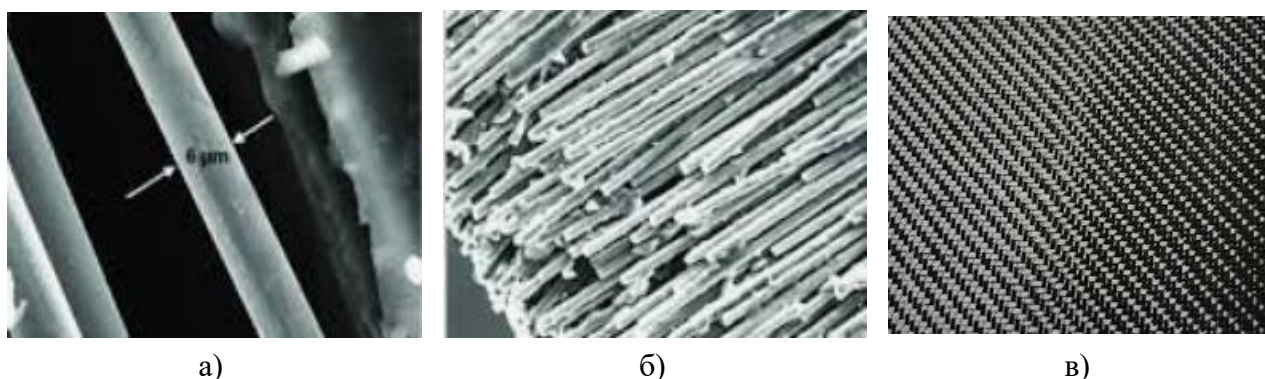


Рис. 6.10 – Вуглецеві волокна: а) SEM-фотографія індивідуального волокна б) SEM-фотографія волокон в стеку; в) вуглецева тканина (зовнішній вигляд)

Скляні волокна (Рис. 6.10) є більш доступною альтернативою вуглецевим і широко застосовуються у полімерних композиціях. Вони характеризуються високою густиною та достатньо високим модулем пружності, хоча й поступаються вуглецевим волокнам за механічними характеристиками. Їхні геометричні параметри, зокрема діаметр і кількість волокон у стеку, визначають структурні особливості композиту. Як і у випадку вуглецевих волокон, поверхнева обробка за допомогою замаслювачів відіграє важливу роль у забезпеченні ефективної адгезії.



Рис. 6.10 – Скляні волокна: а) SEM-фотографія скляних волокон б) скляна нитка в рулоні (зовнішній вигляд; в) вуглецева тканина (зовнішній вигляд)

Таким чином, у межах розглянутих наповнювачів спостерігається чіткий перехід від дисперсних частинок до волокнистих структур, що супроводжується зміною механізмів армування полімерної матриці. Якщо для пластинчастих наповнювачів основним ефектом є створення бар'єрних і структуроутворюючих елементів, то для волокнистих наповнювачів визначальним є перенесення механічного навантаження вздовж волокон. Це обумовлює необхідність комплексного підходу до вибору наповнювачів з урахуванням їхньої морфології, поверхневих властивостей і взаємодії з полімерною фазою, що в кінцевому підсумку визначає експлуатаційні характеристики композиційного матеріалу.

Контрольні питання

1. Порівняйте механізми армування полімерних композицій за участю скляних, вуглецевих та арамідних волокон та поясніть відмінності у їх ефективності.
2. Охарактеризуйте вплив геометричних параметрів волокнистих наповнювачів (діаметр волокон, кількість у стеку) на структуру та властивості композитів.
3. Проаналізуйте роль поверхневих покриттів (замаслювачів) у забезпеченні адгезії між волокнами та полімерною матрицею та поясніть їх функції.
4. Наведіть приклади застосування арамідних волокон та обґрунтуйте, які їхні властивості визначають ці області використання.
5. Порівняйте властивості синтетичних волокнистих наповнювачів і біоосновних волокон за показниками густини, міцності та модуля жорсткості.
6. Проаналізуйте особливості використання целюлозних волокон як наповнювачів у полімерних композиціях та поясніть їх переваги й обмеження.
7. Поясніть, як варіація властивостей натуральних волокон впливає на прогнозованість характеристик композиційних матеріалів.
8. Охарактеризуйте принцип дії порожнистих наповнювачів у зниженні густини полімерних матеріалів та їх вплив на теплофізичні властивості.
9. Порівняйте різні типи порожнистих наповнювачів (мікросфери, зола виносу, перліт) за їх структурою та функціональними властивостями.
10. Обґрунтуйте доцільність комбінованого використання волокнистих, біоосновних і порожнистих наповнювачів для створення композицій із заданими властивостями.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати вплив типу замаслювача на адгезійну взаємодію між волокнистим наповнювачем і полімерною матрицею.
2. Дослідити залежність механічних властивостей композитів від орієнтації волокон у структурі матеріалу.
3. Оцінити вплив розмірів і морфології порожнистих наповнювачів на густину та теплоізоляційні властивості композицій.
4. Проаналізувати особливості взаємодії целюлозних волокон із полімерними матрицями різної полярності.

Лекція 7 Армування полімерів наповнювачами

Тема 4. Наповнювачі полімерних композицій

План лекції:

1. Міжфазна взаємодія та адгезія механіка композитів
2. Розрахункові моделі та прогнозування властивостей
3. Оптимізація складу та властивостей композиції

7.1. Міжфазна взаємодія та механіка композитів

Зміцнення полімерних композицій армуючими наповнювачами є одним із ключових підходів до керування їхніми механічними властивостями, зокрема модулем пружності, міцністю та деформаційною поведінкою. Основою такого зміцнення є формування багатофазної системи, у якій навантаження розподіляється між полімерною матрицею та армуючими елементами, найчастіше волокнистого типу. При цьому ефективність армування визначається не лише властивостями окремих компонентів, але й характером їхньої взаємодії, геометрією наповнювача та умовами навантаження. Механічні властивості композицій значною мірою залежать від довжини армуючих волокон (Рис. 7.1). Передача напруження відбувається поступово вздовж довжини волокна, причому максимальні значення напруження досягаються у центральній частині волокна, тоді як на його кінцях напруження зменшується.

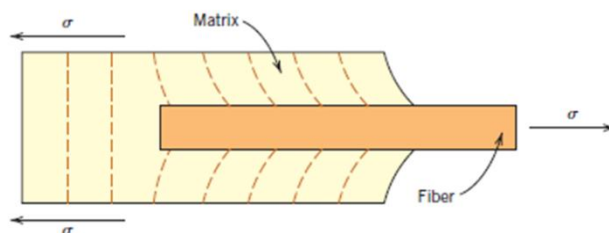


Рис. 7.1 – Модель деформації композиту

Це обумовлює існування критичної довжини, при якій забезпечується ефективна передача навантаження від матриці до волокна (7.1).

$$l_c = \frac{\sigma_f^* d}{2 \tau_c} \quad (7.1)$$

де $\sigma_f^* d$ – максимальна міцність волокна на розтяг; d – діаметр волокна; τ_c – міцність зв'язку матриця-волокно (іноді еквівалентна межі текучості матриці)

При довжині волокна, меншій за критичну, напруження не встигає повністю передатися по довжині волокна, що призводить до зниження ефективності зміцнення. Зі збільшенням довжини волокон підвищується здатність композиту сприймати навантаження, оскільки збільшується площа контакту між фазами та покращується передача напружень (Рис. 7.2).

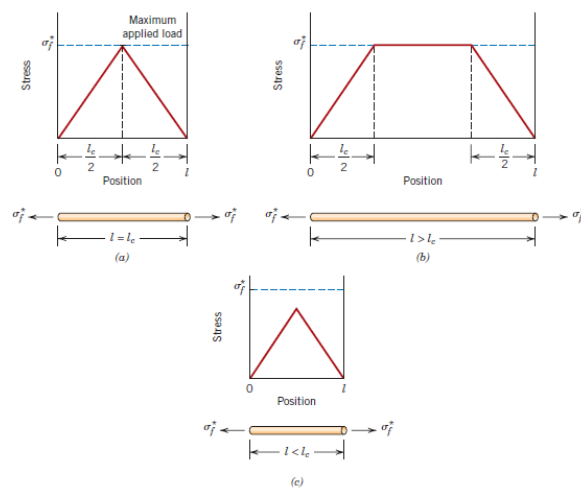


Рис. 7.2 – Ефективність зміцнення волокнами в залежності від їх довжини

7.2. Орієнтація волокон у полімерній матриці

Таким чином, довжина волокна є одним із визначальних параметрів при проектуванні композиційних матеріалів. Іншим важливим фактором є орієнтація волокон у полімерній матриці (Рис. 7.3).

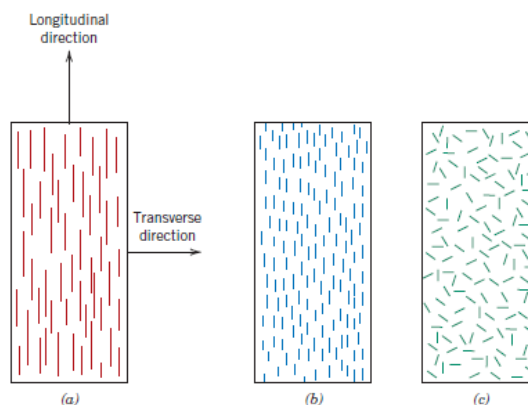


Рис. 7.3 – Розташування волокон в композиції

При поздовжньому навантаженні, коли напрямок прикладеної сили збігається з напрямком орієнтації волокон, спостерігається максимальна ефективність армування. У цьому випадку деформація композиту визначається сумісною деформацією матриці та волокна, а напруження розподіляється пропорційно до їхніх об'ємних часток та модулів пружності. Відповідно, композит демонструє значно вищий модуль пружності порівняно з матрицею.

У випадку поперечного навантаження, коли сила діє перпендикулярно до напрямку волокон, ефективність армування суттєво знижується. У такій ситуації волокна не можуть повною мірою сприймати навантаження, і основну роль відіграє полімерна матриця. Це призводить до зниження загального модуля пружності композиту та зміни характеру деформації. Таким чином, анізотропія механічних властивостей є характерною рисою волокнисто-армованих матеріалів і повинна враховуватися при їх використанні.

7.3. Розподіл напружень у композиті

Розподіл напружень у композиті визначається співвідношенням площ поперечного перерізу волокна та матриці, а також їхніми механічними характеристиками (Рис. 7.4).

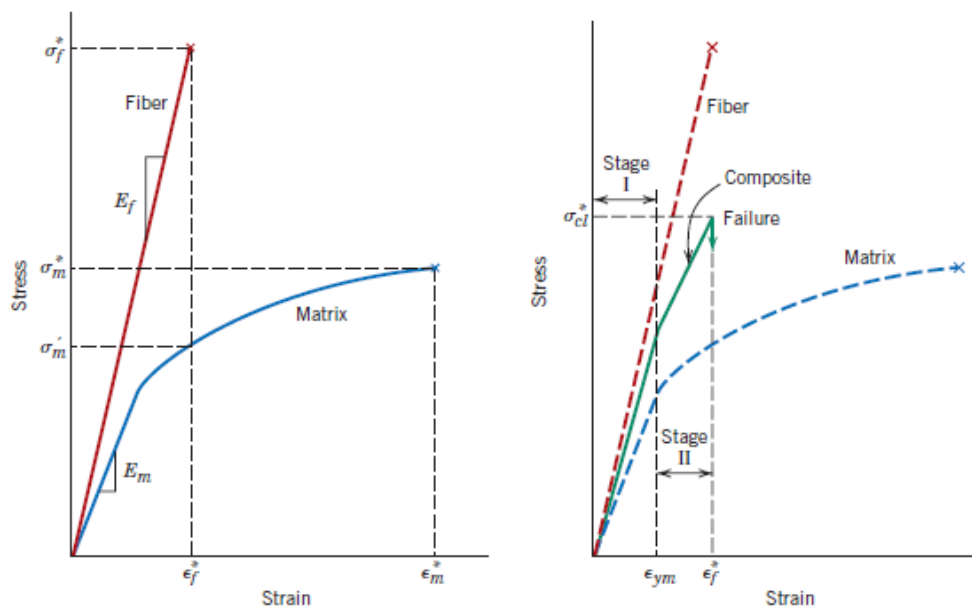


Рис. 7.4 – Формування міцності композиційного матеріалу, що складається з жорстких крихких волокон наповнювача та м'якої еластичної матриці

При прикладенні зовнішнього навантаження частина сили передається на волокна, а частина – на матрицю, причому це співвідношення залежить від об'ємної частки кожного компонента. Аналіз цього розподілу дозволяє визначити внесок кожної фази у загальну міцність матеріалу та оцінити ефективність армування.

7.4. Розрахункові моделі та прогнозування властивостей

Для кількісної оцінки властивостей композицій використовуються розрахункові моделі, що враховують модулі пружності компонентів та їхні об'ємні частки. Приклад такого розрахунку передбачає визначення модуля пружності композиту у поздовжньому напрямку (7.2).

$$\begin{aligned}F_c &= F_m + F_f \\ \sigma_c A_c &= \sigma_m A_m + \sigma_f A_f \\ \sigma_c &= \sigma_m \frac{A_m}{A_c} + \sigma_f \frac{A_f}{A_c} \quad (7.2) \\ \sigma_c &= \sigma_m V_m + \sigma_f V_f\end{aligned}$$

де $\sigma_c, \sigma_m, \sigma_f$ – напруження відповідно в композиті, матриці та волокні, Па; F_c, F_m, F_f – сили, що діють відповідно на композит, матрицю та волокно, Н; A_c, A_m, A_f — площі поперечного перерізу композиту, матриці та волокна відповідно, м²; V_m, V_f – об'ємні частки матриці та волокна відповідно; с – композит, m – матриця, f – волокно

Аналіз розподілу навантаження між фазами при заданому рівні напруження (7.3):

$$\begin{aligned}\epsilon_c &= \epsilon_m = \epsilon_f \\ \frac{\sigma_c}{\epsilon_c} &= \frac{\sigma_m}{\epsilon_m} V_m + \frac{\sigma_f}{\epsilon_f} V_f \\ E_d &= E_m V_m + E_f V_f \quad (7.3) \\ E_d &= E_m (1 - V_f) + E_f V_f \\ \frac{F_f}{F_m} &= \frac{E_f V_f}{E_m V_m}\end{aligned}$$

де: ϵ – відносна деформація; σ – напруження, Па; E – модуль пружності, Па; F – сила, Н; V — об'ємна частка; індекси с, m, f відповідають композиту, матриці та волокну відповідно.

Крім того, можливе визначення деформацій кожної з фаз, що дозволяє оцінити їхній внесок у загальну поведінку матеріалу. Приклад розрахунку модуля пружності композиту у поперечному напрямку (7.4).

$$\begin{aligned}\sigma_c &= \sigma_m + \sigma_f \\ \epsilon_c &= \epsilon_m V_m + \epsilon_f V_f \\ \frac{\sigma}{E_d} &= \frac{\sigma}{E_m} V_m + \frac{\sigma}{E_f} V_f \quad (7.4) \\ \frac{1}{E_d} &= \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \\ E_d &= \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} = \frac{E_m E_f}{(1 - V_f) E_f + V_f E_m}\end{aligned}$$

Таким чином, механічні властивості полімерних композицій, зміцнених армуючими наповнювачами, визначаються комплексом факторів, серед яких ключову роль відіграють довжина та орієнтація волокон, їхня об'ємна частка, а також співвідношення механічних характеристик фаз. Розуміння цих залежностей дозволяє цілеспрямовано проєктувати композиційні матеріали з заданими властивостями для конкретних умов експлуатації.

Контрольні питання

1. Поясніть принцип визначення модуля пружності композиційного матеріалу за правилом сумішей та обґрунтуйте умови його застосування.
2. Порівняйте розподіл напружень між матрицею та волокнами при різних значеннях їхніх модулів пружності.
3. Проаналізуйте вплив об'ємної частки армуючого наповнювача на механічні властивості композиту.
4. Поясніть механізм передачі навантаження від полімерної матриці до волокнистого наповнювача.
5. Наведіть приклад розрахунку розподілу навантаження між фазами та поясніть фізичний зміст отриманих результатів.
6. Порівняйте поведінку композиту при поздовжньому та поперечному навантаженні з точки зору деформації фаз.
7. Проаналізуйте залежність деформації матриці та волокна від прикладеного напруження у композиційному матеріалі.
8. Обґрунтуйте вплив геометричних параметрів композиту, зокрема площі поперечного перерізу, на розподіл навантаження.
9. Поясніть, як зміна співвідношення властивостей компонентів впливає на ефективність армування полімерної матриці.
10. Проаналізуйте обмеження розрахункових моделей при прогнозуванні механічних властивостей композиційних матеріалів.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати вплив неоднорідності розподілу волокон у матриці на точність застосування правила сумішей при розрахунку модуля пружності.
2. Дослідити роль міжфазної області та її властивостей у передачі напружень між матрицею і армуючим наповнювачем.
3. Проаналізувати обмеження використання лінійно-пружних моделей при описі поведінки полімерних композицій під навантаженням.
4. Оцінити вплив дефектів структури композиту, зокрема пор і мікротріщин, на розподіл напружень між фазами.

5. Дослідити залежність ефективності армування від співвідношення модулів пружності матриці та волокна в умовах різних схем навантаження.

Лекція 8. Реологічні добавки

Тема 5. Реологічні властивості та реологічні добавки

План лекції:

1. Основні реологічні параметри
2. Типи реологічної поведінки
3. Межа текучості, тиксотропія та реопексія
4. Методи визначення реологічних властивостей
5. Модифікатори реології
6. Аналітичні моделі в'язкості
7. Добавки для регулювання в'язкості
8. Реологія водних і неводних систем

8.1. Основні реологічні параметри

Реологія як наукова дисципліна вивчає деформаційні властивості матеріалів, зокрема поведінку систем у процесі їхньої течії під дією зовнішніх навантажень. У контексті полімерних матеріалів та композицій реологічні властивості мають ключове значення, оскільки визначають технологічність переробки, формування структури та експлуатаційні характеристики кінцевих виробів. Основними параметрами, що характеризують реологічну поведінку, є в'язкість, деформація, напруга зсуву та швидкість зсуву. В'язкість виступає мірою опору матеріалу деформації при течії та виражається у паскаль-секундах або міліпаскаль-секундах. Деформація описує зміну геометричних розмірів або взаємного розташування елементів матеріалу, тоді як напруга зсуву визначає величину силового впливу на одиницю площі. Швидкість зсуву характеризує інтенсивність деформаційного процесу у часі.

Аналіз в'язкості різних рідин демонструє широкий діапазон її значень, що наведено в таблиці 8.1..

Таблиця 8.1 – Діапазони в'язкості різних матеріалів

Рідина	В'язкість, мПа·с
Рідкий азот (77 К)	0,158
Бензол	0,604
Вода	0,894
Ртуть	1,526
Оливкова олія	81
Касторова олія, гліцерин	900–1000
Мед	3000

Розплави полімерів	10^6-10^9
Віконний герметик	10^7-10^8
Фарба	100–1000
Клей	10–10000

Низьков'язкі рідини, такі як рідкий азот або бензол, характеризуються мінімальним опором течії, тоді як системи з високою в'язкістю, наприклад гліцерин, мед або полімерні розплави, проявляють значно більший опір деформації. Особливо високі значення в'язкості характерні для полімерних розплавів, де рух макромолекул обмежений їхньою довжиною, заплутуванням та міжланцюговими взаємодіями. Це обумовлює специфічну поведінку полімерних систем у процесах переробки.

8.2. Типи реологічної поведінки

Зв'язок між напругою зсуву та швидкістю зсуву описується законом Ньютона (8.1), відповідно до якого напруга пропорційна швидкості деформації, а коефіцієнтом пропорційності виступає в'язкість. Такі системи називаються ньютонівськими, і для них в'язкість є сталою величиною незалежно від умов течії. Проте більшість технологічно важливих систем, включаючи полімерні розплави, фарби, клеї та дисперсії, належать до неньютонівських рідин, для яких в'язкість залежить від швидкості зсуву або напруги. Залежно від характеру цієї залежності розрізняють псевдопластичні та дилатантні системи (Рис. 8.1).

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n \quad (8.1)$$

де τ – напруга зсуву, Па; η – динамічна в'язкість, Па·с; $\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву (швидкість деформації), с^{-1} ; n – показник течії: при $n=1$ – ньютонівська рідина, $n<1$ – псевдопластична рідина $n>1$ – дилатантна рідина

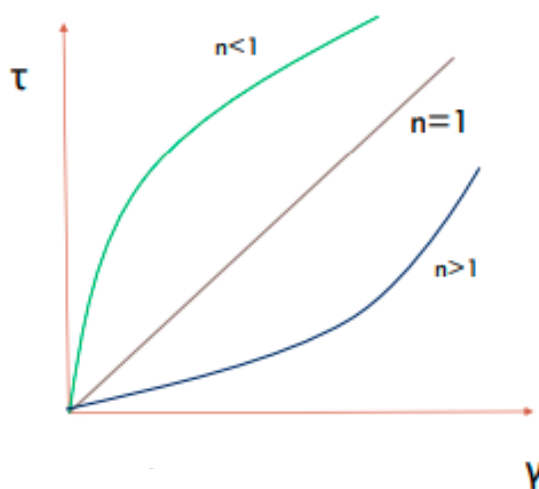


Рис. 8.1 – Реологічні криві ньютонівських та неньютонівських рідин

Для псевдопластичних рідин характерне зменшення в'язкості зі зростанням швидкості зсуву, що сприяє полегшенню переробки при підвищених навантаженнях. Дилатантні системи, навпаки, демонструють зростання в'язкості при збільшенні швидкості зсуву, що ускладнює їх використання у технологічних процесах.

У більшості випадків полімерні системи проявляють псевдопластичну поведінку, що є технологічно сприятливим фактором, оскільки дозволяє зменшити енергетичні витрати при переробці та забезпечити стабільність формування виробів. Дилатантні системи зустрічаються значно рідше та зазвичай використовуються обмежено через складність контролю їхньої течії. Відомим прикладом дилатантної поведінки є суспензія крохмалю у воді, яка демонструє різке зростання опору при механічному впливі.

Таким чином, реологічні характеристики матеріалів визначають їхню поведінку у процесах течії та деформації, що є критично важливим для розробки та оптимізації технологій переробки полімерів і композиційних матеріалів. Розуміння взаємозв'язку між напругою, швидкістю деформації та в'язкістю дозволяє прогнозувати поведінку матеріалів у різних умовах навантаження та забезпечувати необхідні властивості кінцевих виробів.

8.3. Межа текучості, тиксотропія та реопексія

Важливою характеристикою реологічної поведінки багатьох технологічних систем є наявність граничної напруги, за якої матеріал переходить від пружного або в'язкопружного стану до стану текучості (Рис. 8.2).

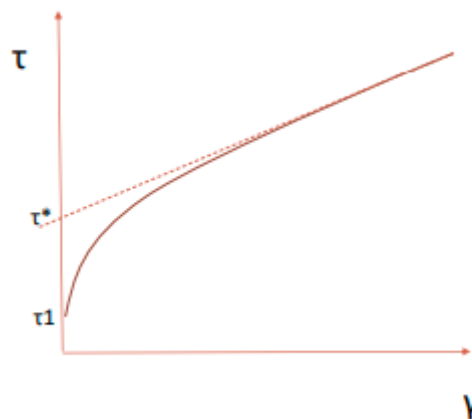


Рис. 8.2 – Реологічна крива бінгамівської (пластичної) рідини з межею текучості

Така напруга визначається як статична межа текучості і характеризує здатність системи протистояти початку течії. До досягнення цього значення матеріал поводить себе як твердоподібне тіло, а після його перевищення

починається пластична деформація. У процесі течії відбувається руйнування внутрішньої структури системи, що супроводжується зменшенням її в'язкості. За певних умов досягається стан, при якому в'язкість перестає змінюватися, і відповідна напруга визначається як динамічна межа текучості.

Для окремого класу неньютонівських систем, зокрема дилатантних, характерною є поява специфічних параметрів, пов'язаних із утворенням структурних кластерів (Рис. 8.3).

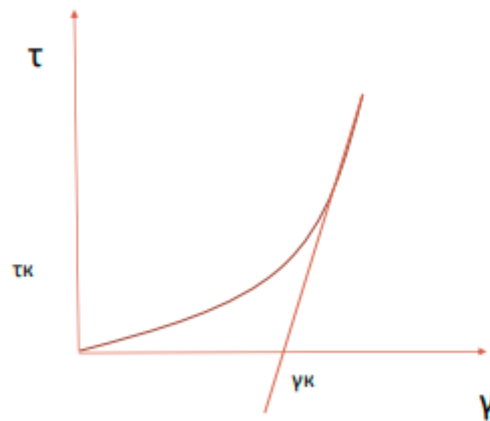


Рис. 8.3 – Реологічна крива дилатантної рідини

У таких системах при досягненні певного рівня напруги та швидкості зсуву відбувається різке зростання опору течії, що пов'язано з формуванням агрегатів частинок, які ускладнюють переміщення фаз одна відносно одної. Це явище визначає особливості технологічної поведінки таких матеріалів і обмежує їх застосування у ряді процесів переробки.

Окрему групу реологічних явищ становлять тиксотропія та реопексія, які характеризують зміну в'язкості системи в часі під дією навантаження (Рис. 8.4).

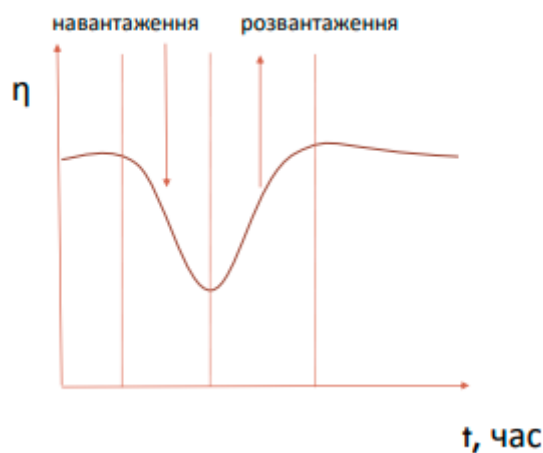


Рис. 8.4 – Залежність в'язкості від часу при навантаженні та розвантаженні

Тиксотропні матеріали демонструють зменшення в'язкості при прикладенні зсувного навантаження з подальшим її відновленням після його зняття. Це пов'язано з руйнуванням внутрішньої структури системи під дією напруги та її поступовою реконструкцією у стані спокою. Реопексні системи, навпаки, характеризуються зростанням в'язкості при навантаженні, що зумовлено структурними перетвореннями, які відбуваються у процесі деформації.

8.4. Методи визначення реологічних властивостей

Визначення реологічних параметрів рідин і полімерних розплавів здійснюється за допомогою різних методів, серед яких важливе місце займає капілярна віскозиметрія. Цей метод базується на вимірюванні швидкості витікання матеріалу через капіляр під дією прикладеного навантаження. Конструкція капілярного віскозиметра (Рис. 8.5) передбачає наявність резервуара з розплавом, штока, що створює тиск, та сопла, через яке відбувається витікання матеріалу у вигляді екструдату.



а)



б)



в)

Рис. 8.5 – Пристрої для визначення показника текучості розплаву: а) капілярний віскозиметр
б) чашковий капілярний віскозиметр; в) скляні капілярні віскозиметри

Вимірювання параметрів течії дозволяє визначити показник текучості розплаву, який є важливою характеристикою технологічності полімерів.

Поряд із капілярною віскозиметрією широко застосовуються методи динамічної віскозиметрії, які дозволяють визначати в'язкість у різних умовах деформації. До таких методів належать, зокрема, використання віскозиметрів типу Брукфільда, а також вібраційних віскозиметрів (Рис. 8.6).



а)



б)



Рис. 8.6 – Пристрої для визначення показника текучості розплаву: а) Віскозиметр Брукфільда
б) вібраційні віскозиметри;

Вони забезпечують можливість дослідження реологічної поведінки матеріалів у широкому діапазоні швидкостей зсуву та дозволяють отримувати інформацію про зміну в'язкості залежно від умов навантаження.

8.5. Модифікатори реології

Особливе значення у регулюванні реологічних властивостей полімерів мають модифікатори реології, серед яких важливе місце займають подовжувачі ланцюга. Ці низько- та середньомолекулярні реакційноздатні сполуки взаємодіють із макромолекулами полімеру, спричиняючи їх часткове зшивання (Рис. 8.7а).

У результаті відбувається збільшення молекулярної маси та формування більш складної структури, що призводить до підвищення в'язкості розплаву та посилення тиксотропних властивостей системи. Хімічна природа подовжувачів ланцюга визначає механізм їхньої взаємодії з полімерною матрицею. Серед найбільш поширених типів виділяють пероксиди та ангідриди, які здатні ініціювати реакції зшивання або графтіngu (Рис. 8.7б).

Використання таких добавок дозволяє цілеспрямовано змінювати реологічну поведінку полімерних матеріалів відповідно до вимог технологічних процесів.

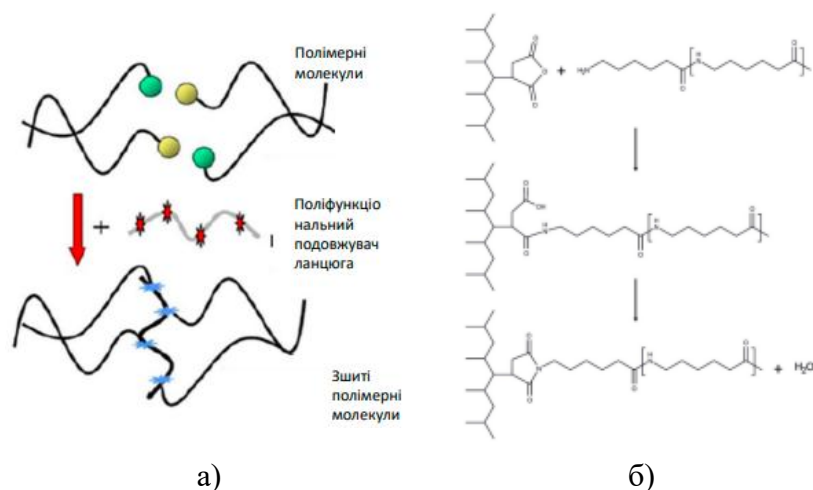


Рис. 8.7 – Механізм роботи подовжувачів ланцюга: а) схематичне зображення; б) Реакція графтінга (щеплення) модифікованого малеїновим ангідридом поліпропіленового загусника до молекул поліаміду-6

Іншим напрямом регулювання реології є використання деструкторів ланцюга, які забезпечують контрольовану деполімеризацію макромолекул (Рис. 8.8). Ці добавки спричиняють розрив полімерних ланцюгів, що веде до зменшення молекулярної маси та, відповідно, зниження в'язкості матеріалу.

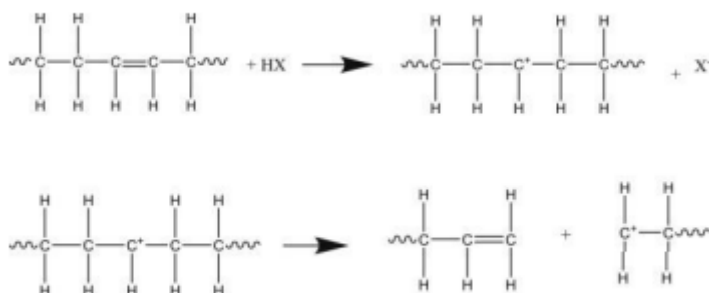


Рис. 8.8 – Механізм роботи деструкторів ланцюга: деполімеризація поліетилену

Такий підхід широко застосовується при переробці полімерних відходів, коли необхідно отримати матеріали з пониженою в'язкістю, придатні для технологій лиття під тиском або інших методів формування. Контроль ступеня деструкції дозволяє забезпечити оптимальне поєднання технологічних та експлуатаційних властивостей.

Значну роль у формуванні реологічних характеристик відіграють дисперсні загущувачі, дія яких базується на створенні просторової коагуляційної структури у полімерному розплаві або розчині. Частинки таких добавок адсорбують на своїй поверхні макромолекули полімеру, що призводить до утворення тривимірної сітки взаємодій. Ступінь загущення визначається

питомою поверхнею частинок: чим вона більша, тим більша кількість полімеру бере участь у формуванні структури, і тим сильніше зростає в'язкість системи. Типовими представниками цієї групи є аеросили (Рис. 8.9), бентоніти та мікрочастинки поліетилентерефталату, які широко використовуються у різних технологічних композиціях.

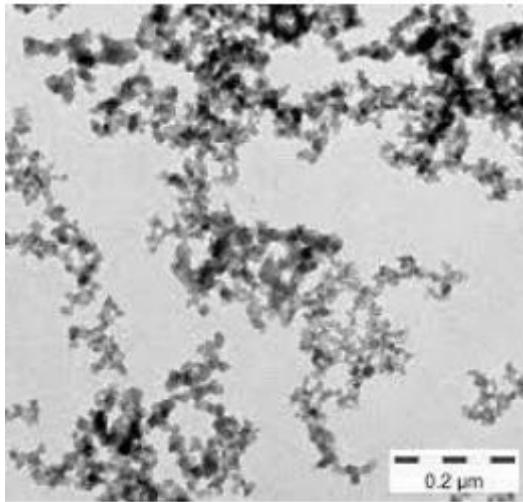


Рис. 8.9 – Коагуляційні ансамблі частинок аеросилу

8.6. Аналітичні моделі в'язкості

Кількісне оцінювання впливу дисперсних загущувачів на в'язкість системи може бути здійснене за допомогою аналітичних співвідношень. У випадку низьких концентрацій частинок використовується рівняння Ейнштейна (8.2), яке пов'язує відносну в'язкість із об'ємною часткою дисперсної фази та враховує форму частинок через відповідний коефіцієнт.

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5j) \quad (8.2)$$

де η – відносна в'язкість системи, η_0 – в'язкість дисперсного середовища, 2,5 – коефіцієнт форми частинок (цей – для сферичних); j – об'ємний вміст фази загущувача

Для більш концентрованих систем, де міжчастинкова взаємодія відіграє суттєву роль, застосовуються уточнені залежності, зокрема рівняння Сімха (8.3), що враховує внесок взаємодій другого порядку.

$$\eta = 2,5j + 12,6j^2 \quad (8.3)$$

У реальних технічних системах, які характеризуються складною структурою та широким діапазоном концентрацій, доцільним є використання емпіричних рівнянь, таких як рівняння Муні (8.4), яке дозволяє з достатньою точністю описувати зміну в'язкості залежно від об'ємної концентрації частинок та параметрів системи.

$$\eta_r = \exp \left[\frac{K_1 \varphi}{(1 - K_2 \varphi)} \right] \quad (8.4)$$

де φ – об’ємна концентрація частинок загущувача; K_1 та K_2 – константи системи, які коливаються в межах 2,0-5,0 та 0,6-2,1 відповідно

Таким чином, використання різних типів модифікаторів реології дозволяє ефективно керувати структурою та властивостями полімерних матеріалів. Поєднання хімічних та фізичних механізмів впливу забезпечує можливість цілеспрямованої оптимізації в’язкості, тиксотропії та інших характеристик, що визначають технологічність і функціональні властивості композиційних систем.

8.7. Добавки для регулювання в’язкості

Подальший розвиток підходів до регулювання реологічних властивостей полімерних систем передбачає використання різноманітних низькомолекулярних та полімерних добавок, здатних змінювати структуру розплаву або розчину без суттєвого впливу на хімічну природу основного полімеру. Одним із напрямів є застосування сумісних полімерів або низькомолекулярних сполук, які виступають у ролі модифікаторів в’язкості. Такі добавки можуть як підвищувати, так і знижувати в’язкість системи залежно від їхньої природи та механізму взаємодії з макромолекулами.

Зокрема, введення слабкозшитих полімерів у розплави лінійних полімерів призводить до підвищення тиксотропності системи. Це пов’язано з формуванням додаткових міжмолекулярних зв’язків і структурних елементів, які руйнуються під дією навантаження та відновлюються у стані спокою. Такий підхід дозволяє регулювати поведінку матеріалу у процесах переробки, забезпечуючи необхідний баланс між текучістю та стабільністю форми. Прикладом є використання слабкозшитих акрилових смол для модифікації реології розплавів лінійних акрилатів, що забезпечує підвищення їх структурованості.

У протилежному напрямі діють добавки, спрямовані на зниження в’язкості полімерних систем. До таких речовин належать різноманітні лубриканти, парафіни, мінеральні воски, а також специфічні органічні сполуки, зокрема амідні жирних кислот. Вони зменшують міжланцюгові взаємодії та полегшують переміщення макромолекул відносно одна одної, що призводить до зниження опору течії. У випадку поліамідів додавання таких речовин забезпечує значне покращення технологічності розплаву, знижуючи енергетичні витрати на переробку та покращуючи формування виробів.

Особливе місце серед модифікаторів займають системи, що застосовуються для регулювання реології розчинів і дисперсій. Для неводних систем широко використовуються дисперсні загущувачі, до яких належать

аеросили та органоглини, зокрема монтморилоніт, гекторит, бентоніт і атапульгіт (Рис. 8.10).

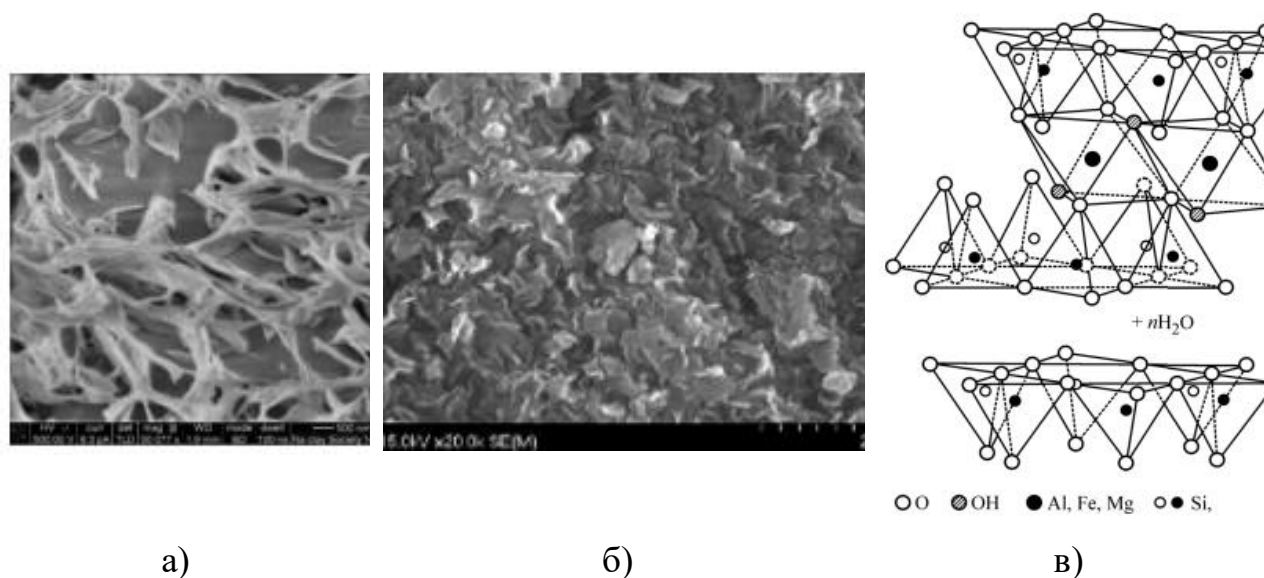


Рис. 8.10 – Дисперсні загущувачі: а) SEM-фотографія структури монтморилонітового гелю
б) SEM-фотографія частинок гекторіту; в) кристалічна структура монтморилоніту

Механізм їх дії полягає у формуванні просторової структури за рахунок міжчастинкових взаємодій та адсорбції макромолекул на поверхні частинок. У результаті утворюється тривимірна сітка, яка обмежує рух дисперсійного середовища та підвищує в'язкість системи. Структурні особливості таких матеріалів, зокрема шарувата будова монтморилоніту, сприяють утворенню гелеподібних систем із вираженими тиксотропними властивостями.

Іншим класом модифікаторів для неводних систем є металоорганічні гелеутворювачі, такі як титанати та цирконати. Їх дія пов'язана з утворенням комплексних асоціатів між функціональними групами макромолекул та іонами металів.

Це призводить до формування додаткових зв'язків у системі та зростання її в'язкості. Такий механізм дозволяє ефективно регулювати реологічні властивості навіть при відносно низьких концентраціях добавок, що є важливим з точки зору економічності та збереження основних властивостей матеріалу.

Значну роль у формуванні реологічної поведінки високов'язких систем відіграють воски (Рис. 8.11), які використовуються для надання псевдопластичного характеру течії. Вони особливо ефективні у композиціях на основі епоксидних смол, клеїв та фарб із високим ступенем наповнення.

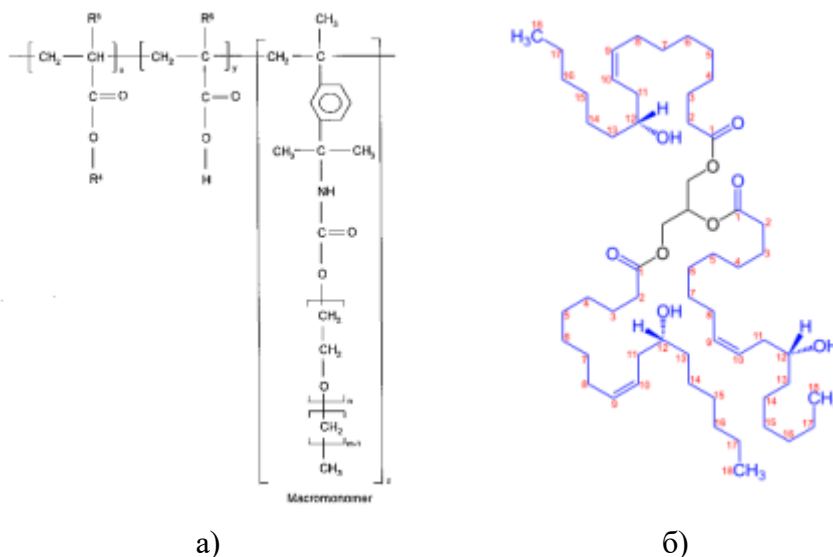


Рис. 8.11 – Воски: а) Структура модифікованого амідного віску для полярних систем; б) структура касторової олії

Воски можуть бути амідного типу або на основі модифікованої касторової олії, причому їх дія пов'язана з утворенням структурних елементів, які руйнуються при зсуві та відновлюються у стані спокою. Це забезпечує зниження в'язкості при переробці та підвищення стабільності системи після формування.

Крім того, у якості загущувачів для неводних систем можуть використовуватися різні полімери, зокрема зшиті акрилати, ацетобутирати целюлози та каучуки. Їх застосування дозволяє не лише регулювати в'язкість, але й впливати на адгезійні властивості та стабільність системи. Наприклад, ацетати целюлози (Рис. 8.12) можуть виконувати функцію як загущувача, так і промотора адгезії, що є важливим для лакофарбових матеріалів та покриттів.

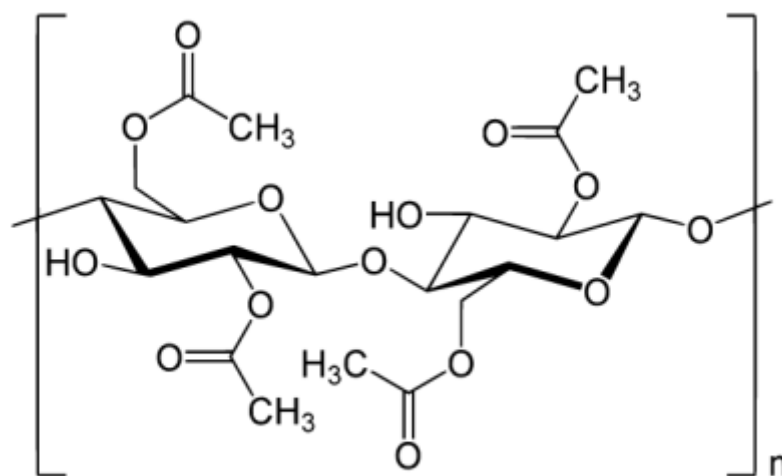


Рис. 8.12 – Структура ацетата целюлози

Для водних систем характерним є використання природних полімерів, зокрема камедей, таких як гуарова (Рис. 8.13) та ксантанова.

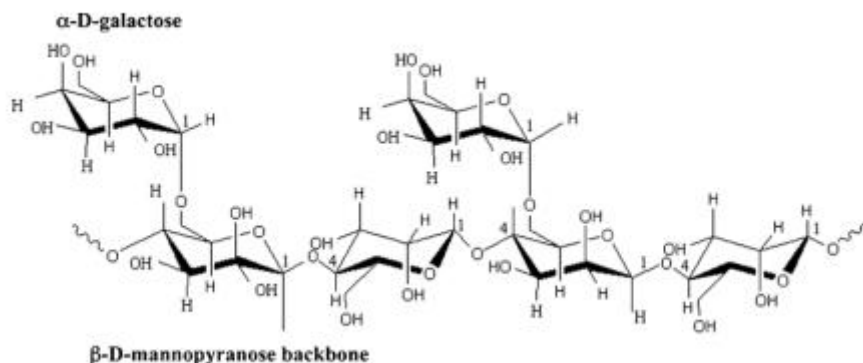


Рис. 8.13 – Структура гуарової камеді

Ці речовини здатні утворювати високоорганізовані гідратовані структури, що забезпечують значне підвищення в'язкості навіть при невеликих концентраціях. Вони широко застосовуються у різноманітних дисперсійних системах, де необхідно забезпечити стабільність та контроль реологічної поведінки.

Таким чином, сучасні підходи до модифікації реологічних властивостей полімерних систем базуються на широкому спектрі добавок, які діють через різні механізми — від фізичної адсорбції та формування коагуляційних структур до хімічної взаємодії та утворення комплексних асоціатів. Комплексне використання цих методів дозволяє забезпечити точне регулювання в'язкості, тиксотропії та інших характеристик, що визначають ефективність технологічних процесів і якість кінцевих матеріалів.

Контрольні питання

1. Поясніть механізми впливу сумісних полімерів і низькомолекулярних добавок на реологічні властивості полімерних систем.
2. Порівняйте вплив добавок, що підвищують в'язкість, і добавок, що її знижують, на структуру та поведінку розплавів полімерів.
3. Проаналізуйте роль слабкозшитих полімерів у формуванні тиксотропних властивостей композиційних матеріалів.
4. Наведіть приклади лубрикантів і поясніть механізм їхнього впливу на зниження в'язкості полімерних розплавів.
5. Поясніть механізм дії дисперсних загущувачів у неводних системах та обґрунтуйте вплив їхньої питомої поверхні на ефективність загущення.

6. Порівняйте особливості будови та дії різних органоглин як модифікаторів реології.
7. Проаналізуйте механізм утворення металоорганічних асоціатів у системах з титанатами та цирконатами та їх вплив на в'язкість.
8. Поясніть роль восків у формуванні псевдопластичної поведінки високов'язких систем і наведіть приклади їх застосування.
9. Порівняйте ефективність різних полімерних загущувачів у неводних системах та їх вплив на адгезійні властивості матеріалів.
10. Проаналізуйте особливості використання природних камедей у водних системах та їх роль у стабілізації дисперсій.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати вплив молекулярної маси та ступеня зшивання полімерних добавок на формування тиксотропної поведінки систем.
2. Дослідити взаємозв'язок між морфологією дисперсних загущувачів і характером утворюваної коагуляційної структури.
3. Проаналізувати особливості взаємодії металоорганічних гелеутворювачів з різними типами полімерних матриць та їх вплив на стабільність систем.
4. Оцінити вплив різних типів восків на реологічні властивості високонаповнених композицій та їх технологічність у процесах переробки.
5. Дослідити ефективність природних та синтетичних загущувачів у водних дисперсійних системах з урахуванням їх концентрації та умов експлуатації.

Лекція 9. Процесінгові добавки

Тема 6. Процесінгові добавки та стабілізація при переробці

План лекції:

1. Механізм дії процесингових добавок та їх основні функції добавок
2. Класифікація процесингових добавок

9.1. Механізм дії процесингових добавок та їх основні функції

Реологічні властивості полімерних систем у значній мірі визначаються не лише природою полімерної матриці, але й наявністю спеціальних процесингових добавок, які вводяться з метою регулювання перебігу технологічних процесів. Основною передумовою їх застосування є необхідність забезпечення стабільності переробки матеріалу, зниження енергетичних витрат та підвищення якості кінцевих виробів (Рис. 9.1).

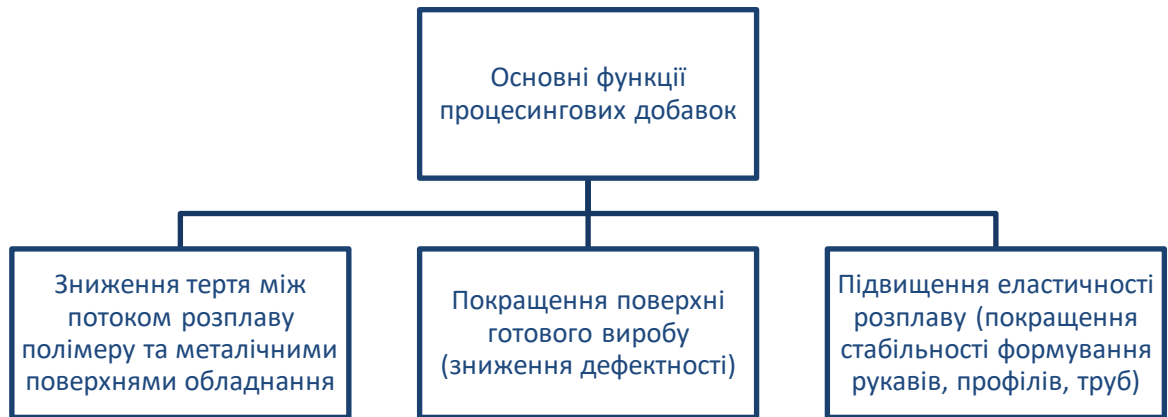


Рис. 9.1 – Основні функції процесингових добавок

У цьому контексті процесингові добавки виконують функцію модифікаторів реологічної поведінки, що дозволяє контролювати текучість, в'язкість та структурну організацію полімерного розплаву або дисперсної системи. Ключовим аспектом використання таких добавок є їх здатність впливати на внутрішню структуру матеріалу без істотної зміни його хімічного складу.

Це досягається за рахунок фізико-хімічної взаємодії з макромолекулами полімеру або частинками дисперсної фази, що призводить до зміни характеру міжмолекулярних взаємодій. У результаті формується новий рівень структурної організації, який визначає макроскопічні властивості системи, зокрема її здатність до деформації та плину під дією зовнішніх сил (Рис. 9.2). Особливу роль процесингові добавки відіграють у випадках переробки високов'язких полімерних матеріалів, де без їх застосування досягнення необхідних технологічних параметрів є ускладненим або економічно недоцільним.



Рис. 9.2 – Покращення поверхні готового виробу/зниження дефектності (за рахунок міграції на поверхню і створення плівки з пониженим поверхневим натягом і підвищеною рівномірністю)

Введення таких компонентів дозволяє зменшити внутрішнє тертя в системі, покращити змочування наповнювачів, а також забезпечити більш рівномірний розподіл компонентів у композиції. Це, у свою чергу, сприяє підвищенню однорідності матеріалу та стабільності його властивостей (Рис. 9.2).

Важливим є також те, що ефективність процесингових добавок визначається їх сумісністю з полімерною матрицею та умовами переробки. Невідповідність цих параметрів може призвести до фазового розшарування, погіршення механічних характеристик або нестабільності технологічного процесу. Тому вибір конкретного типу добавки повинен базуватися на комплексному аналізі властивостей системи та вимог до кінцевого продукту.

Загалом, використання процесингових добавок є невід’ємною складовою сучасних технологій виробництва полімерних композиційних матеріалів. Вони дозволяють не лише оптимізувати технологічні процеси, але й розширити функціональні можливості матеріалів, забезпечуючи необхідний баланс між технологічністю та експлуатаційними характеристиками. Таким чином, їх застосування є важливим інструментом керування властивостями полімерних систем на різних стадіях їх обробки та використання.

9.2. Класифікація процесингових добавок

Класифікація процесингових добавок (Рис. 9.3) базується на їх функціональному призначенні та механізмах впливу на полімерну систему, що дозволяє систематизувати підходи до їх вибору та використання у технологічних процесах.

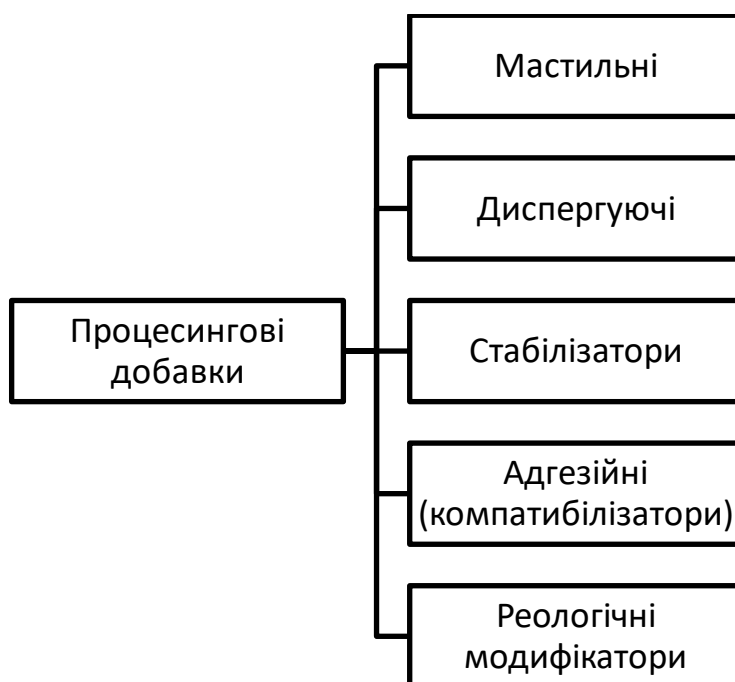


Рис. 9.3 – Класифікація процесингових добавок за функціональним призначенням

Однією з ключових груп є мастильні добавки, які забезпечують зниження внутрішнього та зовнішнього тертя в полімерному розплаві. Їх дія реалізується шляхом зменшення сил взаємодії між макромолекулами, а також між полімером і поверхнями обладнання, що сприяє покращенню плинності та стабільності процесів переробки. У результаті зменшується енергоспоживання та підвищується якість поверхні виробів.

Іншою важливою групою є диспергуючі добавки, які спрямовані на забезпечення рівномірного розподілу наповнювачів і пігментів у полімерній матриці (Рис. 9.4).

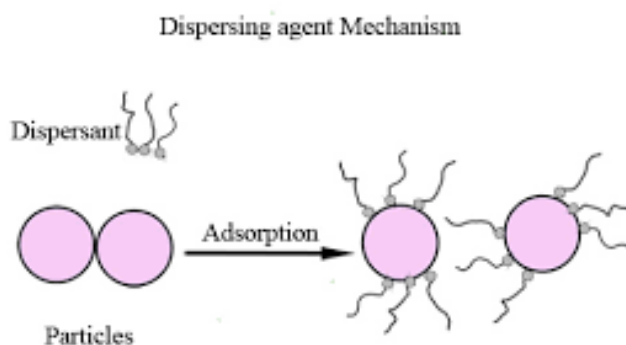


Рис. 9.4 – Механізм дії диспергуючих добавок

Їх ефективність визначається здатністю знижувати поверхневу енергію на межі поділу фаз та запобігати агрегації частинок. Це дозволяє формувати більш однорідну структуру композиції, що безпосередньо впливає на механічні, оптичні та інші експлуатаційні характеристики матеріалу. При цьому важливим є узгодження полярності добавки з властивостями як матриці, так і дисперсної фази.

Окрему групу становлять стабілізатори процесу, які забезпечують збереження властивостей полімеру в умовах підвищених температур та механічних навантажень, характерних для технологічних операцій. Вони виконують функцію інгібіторів термоокиснювальної деструкції, перешкоджаючи руйнуванню макромолекул і, відповідно, зниженню молекулярної маси матеріалу. Це дозволяє підтримувати стабільність реологічних характеристик упродовж усього циклу переробки.

Важливу роль відіграють також добавки, що регулюють взаємодію компонентів композиції на міжфазному рівні. Такі речовини сприяють покращенню адгезії між полімерною матрицею та наповнювачем, що забезпечує ефективнішу передачу навантаження та підвищення міцнісних характеристик матеріалу. Їх застосування є особливо актуальним для систем з високим вмістом

неорганічних або волокнистих наповнювачів, де міжфазні явища визначають кінцеві властивості композиту.

Значна увага приділяється також добавкам, що впливають на реологічну поведінку системи шляхом формування специфічних структур у розплаві або дисперсії (Рис. 9.5). Вони можуть змінювати характер течії, забезпечуючи перехід від ньютонівської до псевдопластичної або тиксотропної поведінки. Це має важливе значення для оптимізації процесів формування виробів, зокрема при екструзії, литті під тиском або нанесенні покриттів.

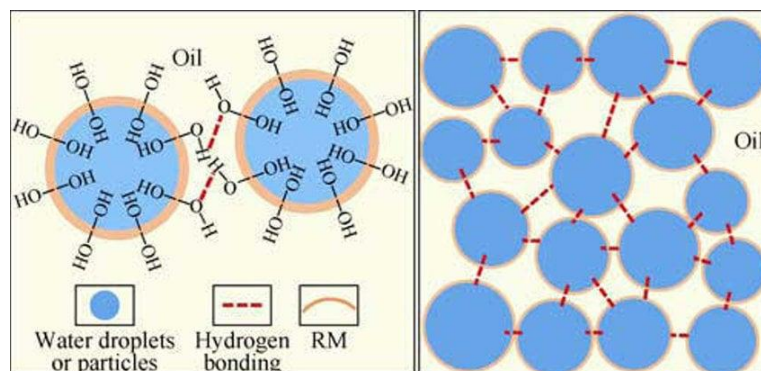


Рис. 9.5 – Механізм дії реологічного модифікатора

Таким чином, процесингові добавки виконують комплексну функцію в полімерних композиційних системах, забезпечуючи керування як технологічними параметрами, так і структурно-властивісними характеристиками матеріалів. Їх ефективне використання потребує глибокого розуміння механізмів дії та взаємодії з компонентами системи, що є важливою складовою сучасної хімічної технології полімерів.

Контрольні питання

1. Поясніть класифікацію процесингових добавок за їх функціональним призначенням та обґрунтуйте її значення для вибору компонентів композиції.
2. Порівняйте механізми дії внутрішніх і зовнішніх мастильних добавок у полімерних системах.
3. Проаналізуйте вплив диспергуючих добавок на рівномірність розподілу наповнювачів та властивості композиційного матеріалу.
4. Поясніть роль поверхневої енергії у процесі диспергування частинок і механізм її зниження за допомогою добавок.
5. Порівняйте функції стабілізаторів процесу та їх вплив на термоокиснювальну стабільність полімерів під час переробки.
6. Проаналізуйте механізм дії добавок, що покращують міжфазну адгезію, та їх вплив на механічні характеристики композитів.

7. Наведіть приклади зміни реологічної поведінки полімерних систем під впливом процесингових добавок і поясніть їх причини.

8. Порівняйте різні типи реологічних модифікаторів за характером їх впливу на течію полімерних розплавів.

9. Проаналізуйте взаємозв'язок між хімічною природою добавок і їх сумісністю з полімерною матрицею.

10. Обґрунтуйте значення процесингових добавок для забезпечення стабільності технологічних процесів і якості кінцевих виробів.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати вплив співвідношення внутрішніх і зовнішніх мастильних добавок на реологічну поведінку полімерного розплаву та якість поверхні виробів.

2. Дослідити залежність ефективності диспергуючих добавок від розміру частинок наповнювача та їхньої поверхневої хімії.

3. Проаналізувати механізми термоокиснювальної деструкції полімерів під час переробки та роль різних типів стабілізаторів у її запобіганні.

4. Оцінити вплив міжфазної адгезії на механічні властивості композиційних матеріалів при різних типах наповнювачів.

5. Дослідити вплив реологічних модифікаторів на поведінку полімерних систем у різних технологічних процесах, зокрема екструзії та литті під тиском.

Лекція 10 Пігменти і барвники

Тема 7. Пігменти та барвники в полімерних композиціях

План лекції:

1. Теоретичні основи формування кольору
2. Класифікація та колориметрія
3. Експлуатаційні властивості та контроль

10.1. Теоретичні основи формування кольору

Добавки для регулювання кольору полімерних композиційних матеріалів відіграють важливу роль у формуванні їхніх оптичних характеристик та забезпеченні заданих експлуатаційних властивостей. Основними представниками таких добавок є пігменти та барвники, які, незважаючи на спільну функцію надання кольору, суттєво відрізняються за фізико-хімічною природою та механізмом дії. Пігменти являють собою нерозчинні у полімерній матриці тверді частинки, що знаходяться у вигляді дисперсної фази, тоді як

барвники повністю розчиняються в середовищі та розподіляються на молекулярному рівні, утворюючи однорідні системи.

Формування кольору матеріалу визначається явищами селективного поглинання та відбиття світлового випромінювання. Спектральний склад відбитого світла залежить від електронної будови речовини та її здатності взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням певної довжини хвилі (Рис. 10.1)

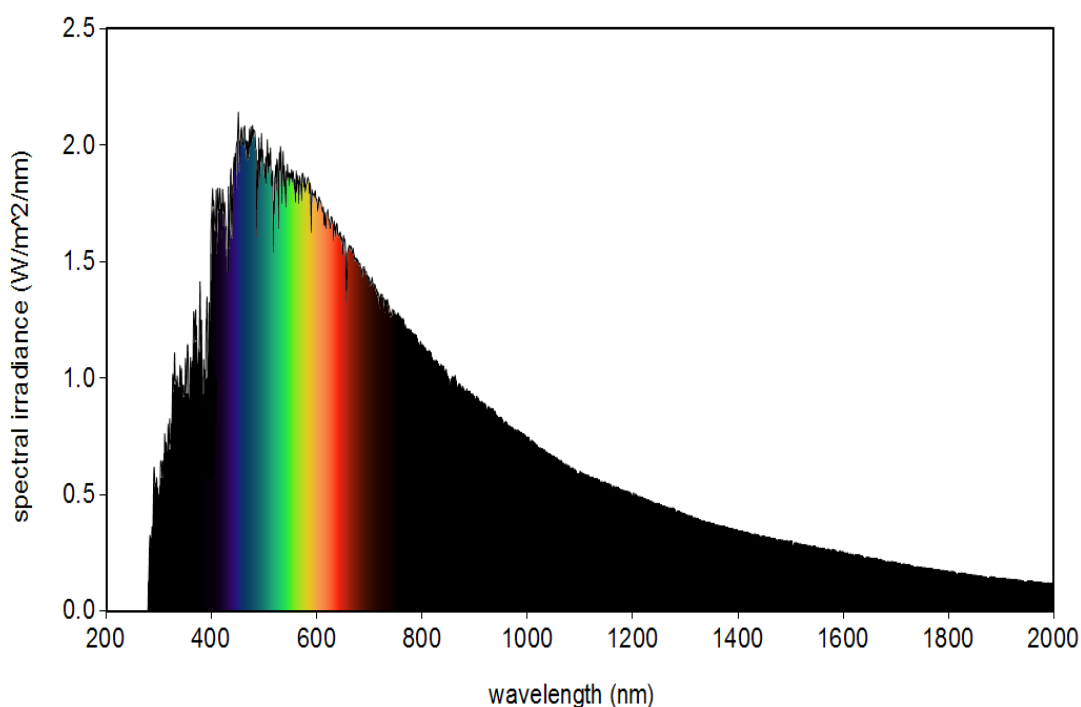
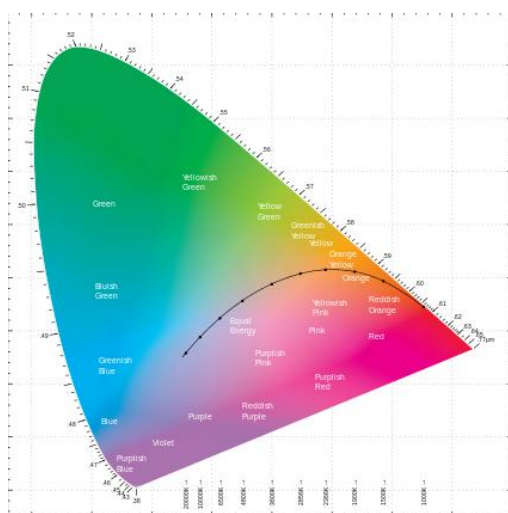


Рис. 10.1 – Спектр сонячного випромінювання в космосі як функція довжини хвилі

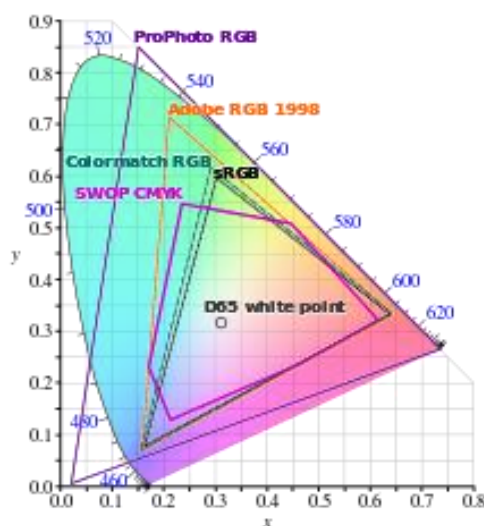
Таким чином, колір є результатом складної сукупності оптичних процесів, що відбуваються в системі «матеріал – світло», і визначається як характеристиками самої добавки, так і структурою полімерної матриці.

10.2. Класифікація та колориметрії формування кольору

Для кількісного опису кольору застосовуються системи колориметрії, зокрема система CIE (Рис. 10.2), яка базується на нормалізованих координатах кольору і дозволяє об'єктивно порівнювати різні відтінки. В основі підходу лежить представлення кольору у вигляді трьох координат (наприклад, X, Y, Z або x, y), що дозволяє об'єктивно порівнювати колірні відмінності (ΔE) між зразками.



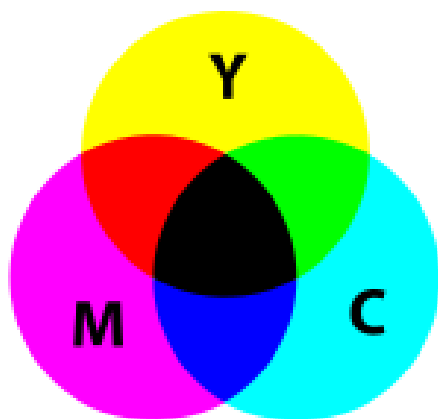
а)



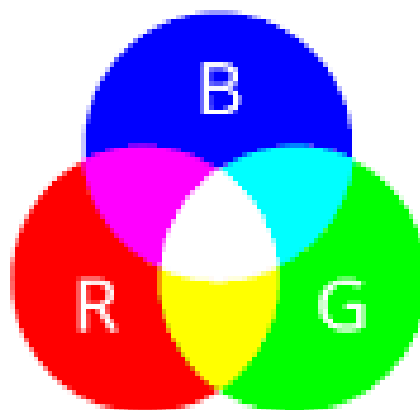
б)

Рис. 10.2 – Системи метрики кольору: а) координати кольору за системою СІЕ, нормалізовані за кольорами та насиченістю друкарських пігментів; б) співвідношення СІЕ з іншими системами кодування кольору

Поряд із нею широко використовуються інші системи кодування кольору, такі як RGB і CMYK (Рис. 10.3), що знаходять застосування у цифрових технологіях та поліграфії. Важливим інструментом стандартизації кольорів є також шкали, наприклад система Pantone, яка забезпечує уніфіковане відтворення кольору в різних галузях промисловості.



а)



б)

Рис. 10.3 – Системи метрики кольору: а) Друкарська система CYMK; б) Система RGB

Пігменти класифікуються за кольоровими характеристиками на хроматичні та ахроматичні (Рис. 10.4). До ахроматичних належать речовини, що формують білий, чорний або сірий кольори, зокрема діоксид титану, літопон та технічний вуглець. Хроматичні пігменти охоплюють широкий спектр кольорів і включають неорганічні та органічні сполуки, такі як оксиди металів, фталоціанінові комплекси, азопігменти та інші. Металічні пігменти,

представлені алюмінієм, бронзою та міддю, формують специфічні оптичні ефекти, пов'язані з відбиттям світла від металевих поверхонь.

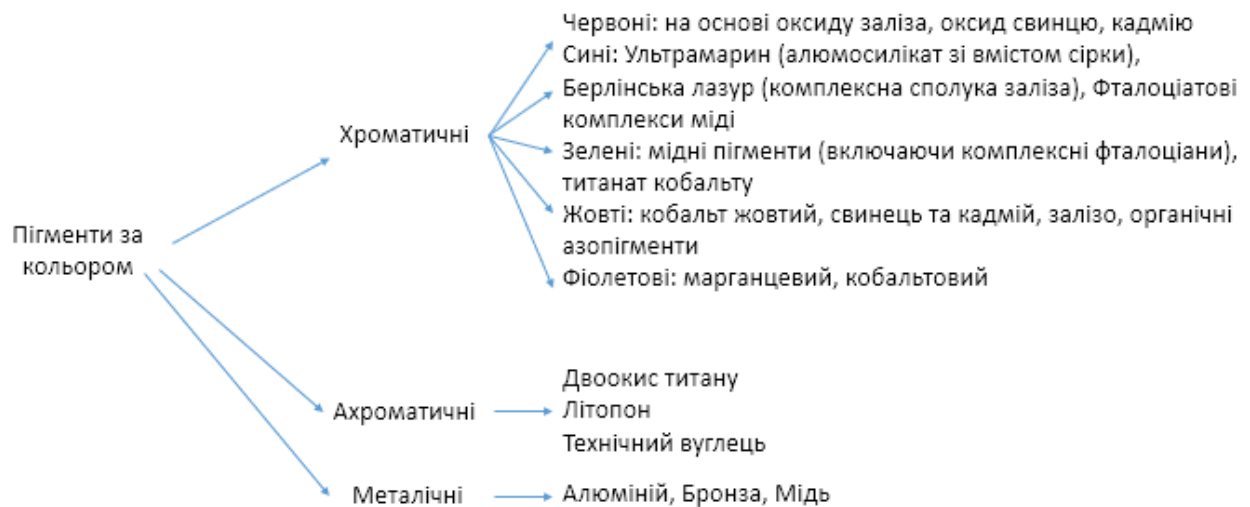


Рис. 10.4 – Класифікація пігментів за кольором

Барвники, у свою чергу, класифікуються за механізмом взаємодії з матеріалом (Рис. 10.5). Кислотні барвники мають аніонну природу і здатні взаємодіяти з позитивно зарядженими поверхнями, такими як поліаміди або білкові волокна. Прямі барвники застосовуються для фарбування целюлозних матеріалів без необхідності додаткової обробки, тоді як активні барвники утворюють ковалентні зв'язки з субстратом, забезпечуючи високу стійкість забарвлення. Окрему групу становлять сольвентні барвники, які розчиняються в органічних середовищах і використовуються у відповідних системах.

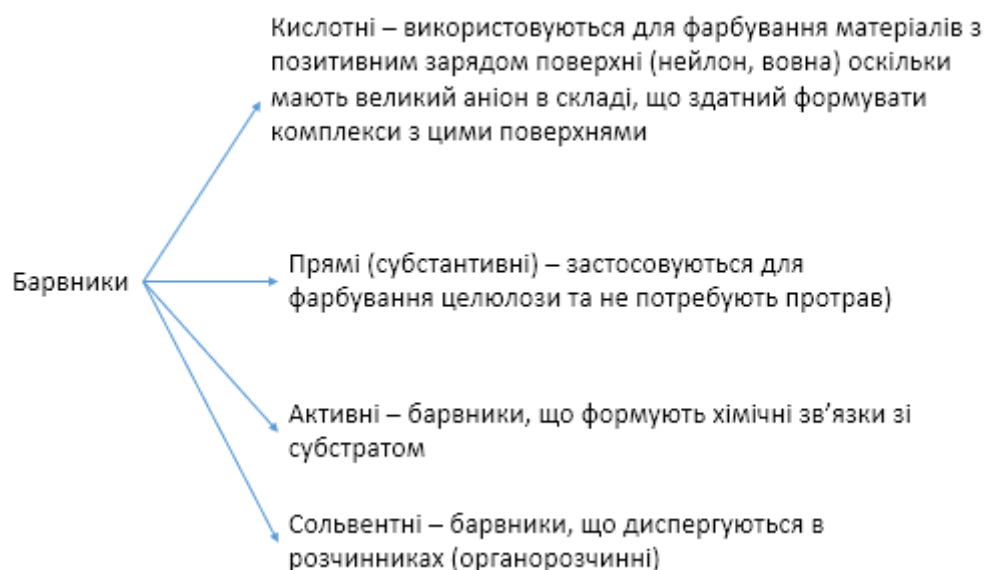


Рис. 10.5 – Класифікація барвників за механізмом взаємодії з матеріалом

10.3. Експлуатаційні властивості та контроль

Ефективність застосування пігментів і барвників визначається їхніми ключовими властивостями, серед яких важливе значення мають світлостійкість, термічна стабільність, токсичність, покривна здатність, стійкість до дії кислот і лугів, а також здатність до диспергування. Покривна здатність, або укривістість, характеризує здатність пігменту маскувати підкладку і залежить від показника заломлення та ступеня дисперсності частинок. Методи її визначення базуються на оцінці здатності шару матеріалу приховувати контрастну основу. Дисперсність пігментів також є важливим параметром, що визначає однорідність розподілу частинок у матриці та стабільність системи. Для її оцінки використовуються спеціалізовані методи, зокрема застосування гріндометра (Рис. 10.6), який дозволяє визначити ступінь подрібнення частинок і якість диспергування.



Рис. 10.6 – Гріндометр (Клин, прилад Хегмана)

Таким чином, правильний вибір і контроль властивостей кольороутворюючих добавок є ключовим чинником формування функціональних і естетичних характеристик полімерних композиційних матеріалів.

Контрольні питання

1. Поясніть значення світлостійкості пігментів і барвників та проаналізуйте фактори, що впливають на її рівень.
2. Порівняйте теплову стабільність різних типів пігментів і обґрунтуйте її значення для процесів переробки полімерів.

3. Проаналізуйте вплив токсичності пігментів на можливість їх застосування у різних галузях.
4. Поясніть механізм формування укривістості та порівняйте її у пігментів і барвників.
5. Наведіть приклади факторів, що впливають на фарбувальну здатність пігментів, та поясніть їх вплив.
6. Проаналізуйте залежність укривістості від показника заломлення та дисперсності частинок пігменту.
7. Поясніть значення дисперсності пігментів для формування оптичних властивостей матеріалу та наведіть приклади її впливу.
8. Порівняйте різні методи визначення дисперсності пігментів та обґрунтуйте їх застосування.
9. Проаналізуйте методи визначення укривістості та поясніть їх роль у контролі якості пігментованих матеріалів.
10. Обґрунтуйте взаємозв'язок між структурою пігменту, його дисперсністю та експлуатаційними властивостями полімерних композицій.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати вплив показника заломлення пігменту та полімерної матриці на ефективність формування кольору і укривістість системи.
2. Дослідити кінетику фотодеградації барвників у полімерних матеріалах та фактори, що її прискорюють або уповільнюють.
3. Проаналізувати особливості взаємодії пігментів із поверхнею полімерної матриці та її вплив на агрегацію частинок.
4. Оцінити вплив умов переробки (температури, зсувних напружень) на стабільність кольору та дисперсний стан пігментів.
5. Дослідити ефективність поверхнево-активних речовин і диспергаторів у стабілізації пігментних систем різної природи.

Лекція 11. Двоокис титану

Тема 8. Пігменти та барвники в полімерних композиціях

План лекції:

1. Структура та оптичні властивості двоокису титану
2. Поверхневі властивості та взаємодія з полімерною матрицею
3. Технологія отримання та практичне застосування TiO_2

11.1. Структура та оптичні властивості TiO_2

Двоокис титану є одним із найбільш важливих неорганічних пігментів, що широко застосовуються у полімерних матеріалах, зокрема в біополімерних системах, завдяки своїм унікальним оптичним властивостям. Ця сполука характеризується надзвичайно високим показником заломлення, який досягає значення близько 2,87, що істотно перевищує аналогічні параметри більшості полімерних матриць, для яких типовим є значення порядку 1,5.

Саме значна різниця коефіцієнтів заломлення між пігментом і полімерною фазою визначає ефективність розсіювання світла, що є ключовим фактором формування білизни та укривістості матеріалів. Незважаючи на те, що у мінеральному стані кристали TiO_2 можуть бути прозорими, їх диспергування у полімерній матриці забезпечує інтенсивне розсіювання світлового потоку, що і зумовлює його ефективність як білого пігменту.

Двоокис титану існує у кількох кристалічних модифікаціях, серед яких найбільш важливими є рутил, анатаз та брукіт (Рис. 11.1). Ці форми відрізняються не лише кристалічною структурою, але й фізико-хімічними властивостями, що визначає їх придатність для різних застосувань.

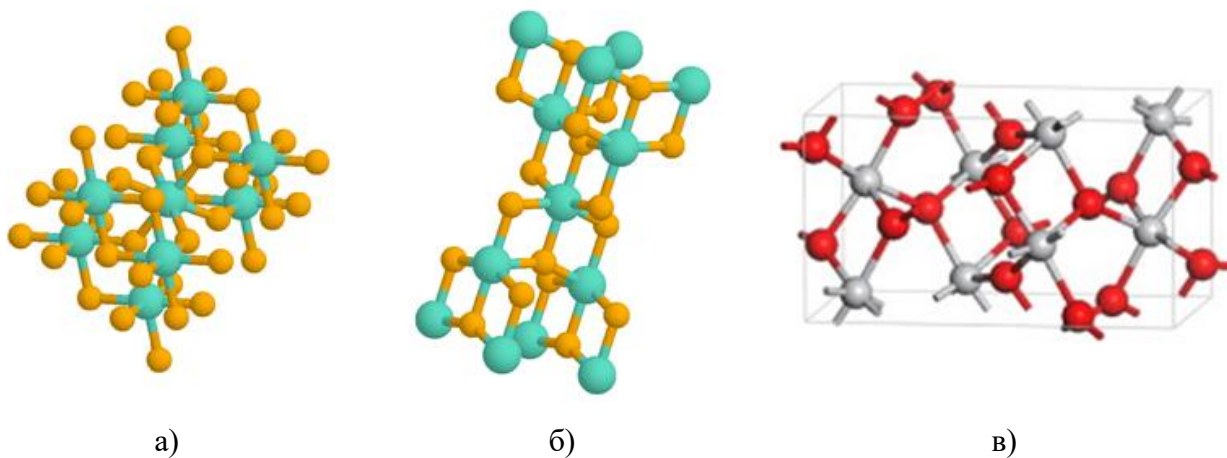


Рис. 11.1 – Природні форми діоксиду титану: а) рутил б) анатаз; в) брукіт

Рутил характеризується найвищою термодинамічною стабільністю, високим показником заломлення та підвищеною світлостійкістю, що робить його переважною формою для використання у покриттях і полімерних композиціях. Анатаз, у свою чергу, проявляє більш виражену фотокаталітичну активність, що може бути як корисною, так і небажаною властивістю залежно від умов експлуатації матеріалу. Брукіт є менш поширеною формою і має обмежене практичне застосування. Важливою особливістю є те, що при нагріванні анатаз і брукіт переходять у більш стабільну рутильну форму, що відбувається при температурах приблизно 1000 °C та 800 °C відповідно.

Фізичні властивості двоокису титану також відіграють важливу роль у його використанні (Рис.11.2). Рутил має густину близько 4,235 г/см³, тоді як анатаз і брукіт характеризуються дещо нижчими значеннями густини. Високі температури плавлення і кипіння, які становлять відповідно близько 1870 °С і 2500 °С, забезпечують термічну стабільність матеріалу при переробці полімерів. Окрім цього, TiO₂ практично не поглинає світло у видимому діапазоні, а лише ефективно його розсіює, що є критично важливим для досягнення максимальної білизни та непрозорості покриттів.



Рис. 11.2 – Мінеральні форми діоксиду титану: а) кристал рутилу з включеннями заліза та ніобію б) кристал анатазу з включеннями заліза та ніобію; в) кристал брукіту зі включеннями заліза, ніобію та танталу

Ефективність функціонування двоокису титану як пігменту значною мірою визначається розміром його частинок. Оптимальні розміри частинок забезпечують максимальне розсіювання світла за рахунок взаємодії з довжинами хвиль видимого спектра.

При цьому важливо враховувати, що агломерація частинок може суттєво знижувати ефективність пігменту, оскільки призводить до зменшення активної поверхні розсіювання. Саме тому технологічні підходи до введення TiO₂ у полімерні системи передбачають забезпечення високого ступеня диспергування та стабілізації частинок. Таким чином, двоокис титану є ключовим компонентом у формуванні оптичних властивостей полімерних матеріалів, а його ефективність визначається поєднанням кристалічної структури, фізичних параметрів і дисперсного стану у матриці.

11.2. Поверхневі властивості та взаємодія з полімерною матрицею

Важливою характеристикою двоокису титану як функціонального пігменту є його поверхневі властивості, які визначають здатність частинок взаємодіяти з компонентами полімерної матриці та навколишнім середовищем (Рис. 11.3).

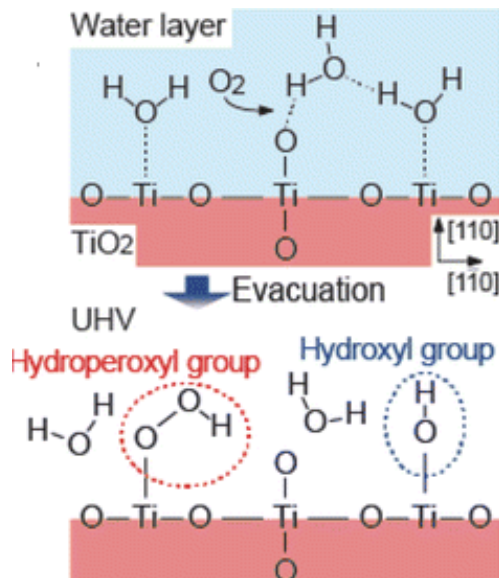


Рис. 11.3 – Механізм утворення гідроксильних та гідропероксильних груп на поверхні TiO_2

Поверхня частинок TiO_2 містить активні хімічні групи, що можуть брати участь у процесах адсорбції іонів різної природи. Зокрема, для різних кристалічних модифікацій характерні відмінності у типі взаємодії: анатаз здатний переважно адсорбувати катіони, тоді як рутил демонструє схильність до адсорбції аніонів. Така різниця у поверхневій хімії визначає специфіку взаємодії пігменту з добавками, стабілізаторами та компонентами полімерних композицій, а також впливає на диспергування частинок і стабільність системи. При цьому в реальних промислових матеріалах часто використовується суміш різних кристалічних форм, що ускладнює прогнозування поведінки пігменту та потребує врахування комплексної дії поверхневих ефектів.

Окрему увагу слід приділити фотохімічній активності двоокису титану (Рис. 11.4).

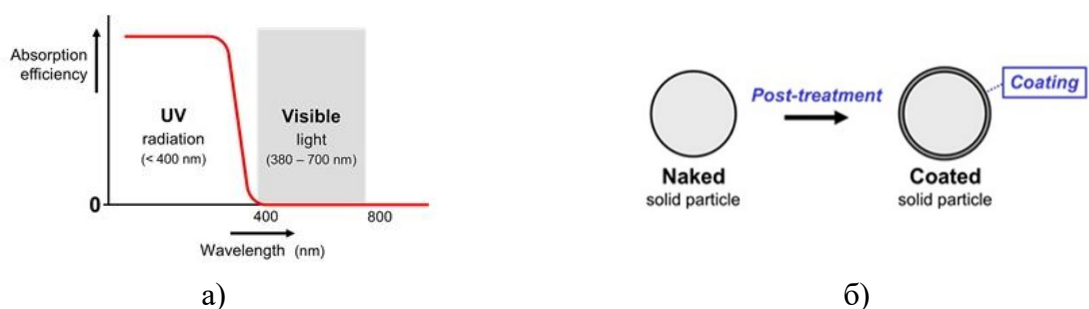


Рис. 11.4 – Фотохімічна активність двоокису титану: а) залежність ефективності поглинання від довжини хвилі; б) схема модифікації поверхні частинок шляхом нанесення тонких шарів оксидів

Частинки TiO_2 здатні поглинати ультрафіолетове випромінювання, що супроводжується переходом електронів у збуджений стан і подальшими поверхневими реакціями. Енергія поглинутого випромінювання витрачається на

ініціювання хімічних процесів, що можуть призводити до деградації органічної матриці полімеру. Така фотокаталітична активність є особливо характерною для анатазу і може негативно впливати на довговічність матеріалів, викликаючи руйнування полімерних ланцюгів та зміну експлуатаційних властивостей. Для мінімізації цих небажаних ефектів у промислових пігментах застосовують модифікацію поверхні частинок шляхом нанесення тонких шарів оксидів, зокрема Al_2O_3 , SiO_2 або ZrO_2 . Такі покриття виконують бар'єрну функцію, зменшуючи контакт активної поверхні TiO_2 з полімерною матрицею та пригнічуючи фотокаталітичні процеси.

11.3. Технологія отримання та практичне застосування TiO_2

Отримання двоокису титану здійснюється з природних титановмісних мінералів, серед яких важливе місце займає ільменіт. Існують два основних промислових методи синтезу TiO_2 , що відрізняються за хімічною природою процесів і технологічними умовами. Сульфатний метод передбачає обробку ільменіту концентрованою сульфатною кислотою з утворенням сульфатних сполук титану та заліза.

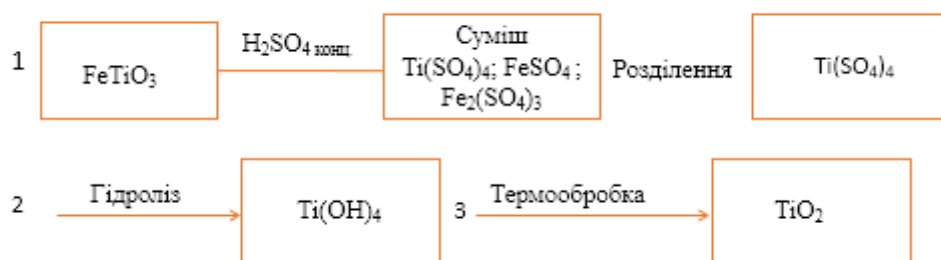


Рис. 11.5 – Схема сульфатного способу одержання TiO_2

Після цього проводиться гідроліз із формуванням гідроксиду титану, який при подальшій термічній обробці переходить у двоокис титану. Цей процес супроводжується утворенням суміші сульфатів, що потребує додаткового очищення та розділення компонентів. Хлоридний метод базується на отриманні тетрахлориду титану, який є легкою сполукою і може бути очищений методом дистиляції. Подальше перетворення TiCl_4 у TiO_2 здійснюється різними шляхами, зокрема гідролізом водних розчинів із наступною термообробкою, парофазними реакціями у присутності водяної пари або прямим окисненням у потоці кисню при високих температурах. Такі підходи дозволяють отримувати продукт з високим ступенем чистоти та контрольованими характеристиками частинок.

Таким чином, поверхнева хімія, фотокаталітична активність та технологічні методи отримання двоокису титану формують комплекс факторів,

що визначають його поведінку у полімерних системах. Розуміння цих аспектів є необхідним для ефективного використання TiO_2 як пігменту та функціональної добавки у сучасних матеріалах.

Контрольні питання

1. Поясніть роль двоокису титану у формуванні оптичних властивостей полімерних матеріалів та обґрунтуйте причини його високої ефективності як білого пігменту.
2. Порівняйте кристалічні модифікації TiO_2 (рутил, анатаз, брукіт) за їх фізико-хімічними властивостями та областями застосування.
3. Проаналізуйте вплив розміру частинок двоокису титану на ефективність розсіювання світла та укривістість матеріалів.
4. Поясніть механізм фотокаталітичної активності TiO_2 та оцініть її вплив на стабільність полімерних композицій.
5. Обґрунтуйте необхідність поверхневої модифікації частинок двоокису титану та опишіть її вплив на експлуатаційні властивості матеріалів.
6. Порівняйте сульфатний та хлоридний методи отримання двоокису титану за основними технологічними стадіями та характеристиками кінцевого продукту.
7. Проаналізуйте фактори, що впливають на диспергування та стабілізацію частинок TiO_2 у полімерних матрицях.
8. Поясніть особливості використання нанорозмірного двоокису титану та його відмінності від традиційних пігментних форм.
9. Наведіть приклади функціональних покриттів на основі TiO_2 та поясніть принцип їх дії.
10. Охарактеризуйте основні галузі застосування двоокису титану та поясніть, які властивості матеріалу визначають його універсальність.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати вплив поверхневої модифікації двоокису титану різними оксидними покриттями на його фотокаталітичну активність та стабільність у полімерних матрицях.
2. Дослідити залежність ефективності світлорозсіювання TiO_2 від розподілу частинок за розміром та ступеня їх агломерації.
3. Проаналізувати механізми взаємодії частинок двоокису титану з полімерною матрицею та роль міжфазної межі у формуванні властивостей композиції.
4. Оцінити вплив різних методів синтезу TiO_2 (сульфатного та хлоридного) на морфологію частинок і їх функціональні характеристики.

5. Дослідити особливості використання нанорозмірного TiO_2 у функціональних покриттях та обмеження, пов'язані з його підвищеною фотохімічною активністю.

Лекція 12. Технічний вуглець

Тема 8. Пігменти та барвники в полімерних композиціях

1. Будова та морфологія технічного вуглецю
2. Поверхневі властивості та взаємодія з полімерною матрицею
3. Методи отримання технічного вуглецю
4. Функціональні властивості та застосування у композиціях

12.1. Будова та морфологія технічного вуглецю

Технічний вуглець є ключовим ахроматичним пігментом, що широко використовується у полімерних композиційних матеріалах, еластомерах та тонкошарових покриттях завдяки своїм унікальним структурним і поверхневим властивостям. Він утворюється внаслідок процесів неповного згоряння або термічного розкладу вуглеводневих матеріалів за умов обмеженого доступу кисню, що визначає формування його специфічної квазікристалічної структури. На відміну від графіту та графену, технічний вуглець характеризується лише ближнім порядком у розташуванні атомів, що зумовлює високу дефектність структури та значну розвиненість поверхні. Така будова забезпечує формування агрегованих частинок складної морфології, які об'єднуються у більш крупні агломерати, визначаючи ефективність використання матеріалу як пігменту та функціонального наповнювача.

Важливою особливістю технічного вуглецю є залежність його оптичних характеристик, зокрема інтенсивності чорного кольору, від структури поверхні та ступеня агрегування частинок. Різні марки матеріалу відрізняються за глибиною забарвлення, що пов'язано з варіаціями у розмірах первинних частинок, їх агрегацією та хімічним складом поверхні (Рис. 12.1а). Квазікристалічні агрегати формують розгалужену просторову структуру, яка визначає як оптичні, так і реологічні властивості композицій (Рис. 12.1б). При цьому важливу роль відіграє не лише геометрія частинок, але й наявність функціональних груп на їх поверхні.

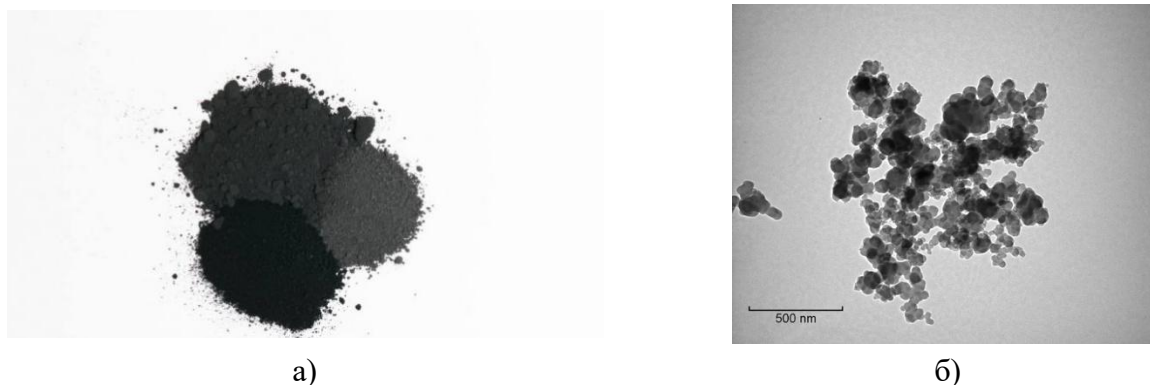


Рис. 12.1 –Технічний вуглець: а) різні марки технічного вуглецю (колір залежить від структури поверхні); б) Квазікристалічні агреговані частинки технічного вуглецю

12.2. Поверхневі властивості та взаємодія з полімерною матрицею

Поверхневі властивості технічного вуглецю визначають його взаємодію з полімерними та еластомерними матрицями. Поверхня частинок містить різноманітні функціональні групи, серед яких гідроксильні, карбоксильні, хінонові та лактонові. Ці групи формують активні центри, здатні до міжмолекулярної взаємодії з макромолекулами полімеру, що впливає на адгезію на межі поділу фаз та рівень сумісності компонентів. Розвиненість поверхні та її хімічний склад визначають ефективність передачі напружень у композиції, а також впливають на процеси диспергування і стабілізації частинок у полімерному середовищі.

Крім того, технічний вуглець характеризується різноманітністю методів отримання, що дозволяє варіювати його властивості в широких межах. Основними способами синтезу є пічний, термічний, каналний, ламповий та ацетиленовий процеси. Кожен із них формує матеріал із різною морфологією частинок, ступенем чистоти та хімічним складом поверхні. Це забезпечує можливість підбору оптимального типу технічного вуглецю для конкретних застосувань, з урахуванням вимог до оптичних, механічних та реологічних характеристик композиційних матеріалів. Таким чином, поєднання структурних особливостей, хімічної активності поверхні та різноманітності технологій отримання визначає унікальні властивості технічного вуглецю як функціонального компонента полімерних систем.

12.3. Методи отримання технічного вуглецю

Виробництво технічного вуглецю здійснюється різними технологічними методами, кожен з яких визначає морфологію частинок, їх розмір, ступінь чистоти та хімічний склад поверхні, що безпосередньо впливає на експлуатаційні характеристики матеріалу у складі полімерних композицій. Найбільш поширеним у промисловості є пічний процес (Рис. 12.2), який базується на

використанні рідких вуглеводневих сполук у поєднанні з газоподібними компонентами, що згоряють у контрольованих умовах.

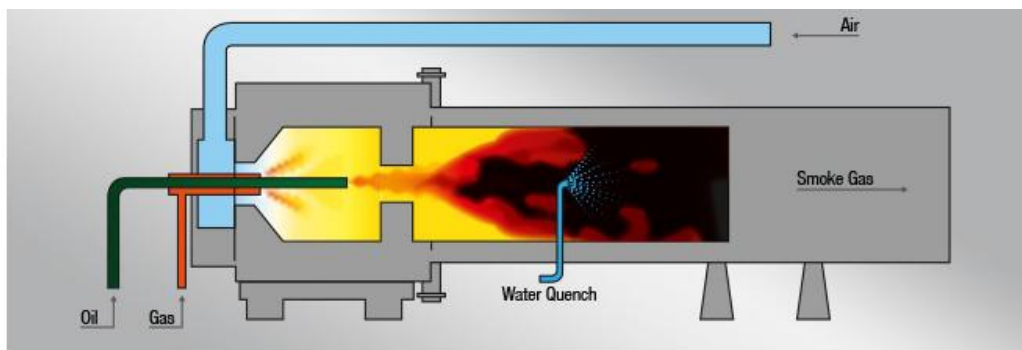


Рис. 12.2 – Схематичне зображення пічного процесу

Регулювання таких параметрів, як тиск, співвідношення реагентів і продуктивність подачі компонентів, дозволяє керувати процесом утворення частинок технічного вуглецю. Після стадії формування частинок здійснюється їх швидке охолодження за допомогою водяної пари або розпиленої води, що забезпечує припинення реакцій і стабілізацію структури матеріалу. Отриманий продукт відокремлюється із газового потоку за допомогою пакетних фільтрів, що дозволяє ефективно вилучати дисперсні частинки з реакційного середовища.

Альтернативним підходом є термічний процес (Рис. 12.3), який реалізується з використанням газоподібної сировини, зокрема метану або ацетилену. Цей процес має циклічний характер і відбувається у двох реакторах, що працюють поперемінно.

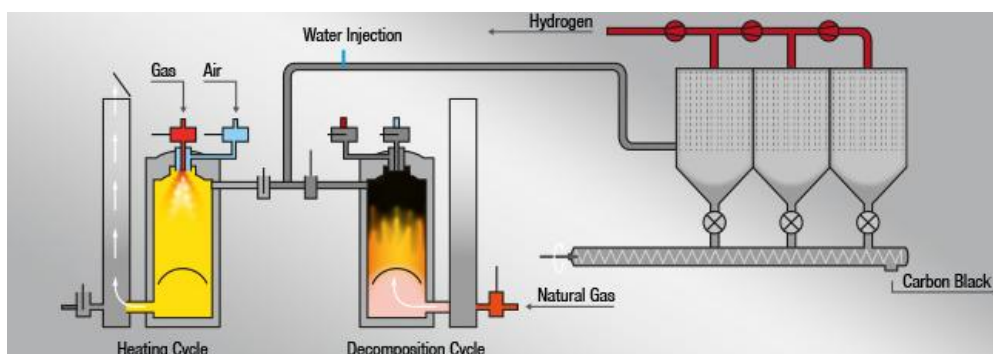


Рис. 12.3 – Схематичне зображення термічного процесу

У першому контурі здійснюється спалювання газу в атмосфері повітря, що забезпечує нагрівання футеровки другого реактора. У другому реакторі, в умовах відсутності кисню, відбувається термічний розклад газу з утворенням частинок технічного вуглецю та водню. Водень відокремлюється від твердої фази гравітаційним способом і може бути використаний у суміжних технологічних процесах. Технічний вуглець, отриманий таким методом, характеризується

більшим розміром частинок і високим ступенем чистоти, що обумовлено відсутністю побічних продуктів окиснення.

Канальний процес (Рис. 12.4) є ще одним способом отримання технічного вуглецю, який передбачає використання попередньо підігрітих нафтових фракцій.

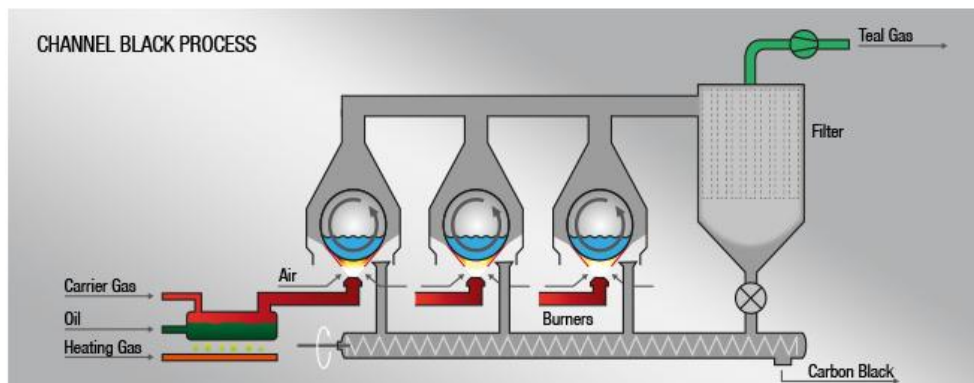


Рис. 12.4 – Схематичне зображення каналного процесу

Сировина транспортується за допомогою газу-носія до зони горіння, де в умовах обмеженого доступу кисню утворюються частинки технічного вуглецю. Особливістю цього процесу є формування продукту у вузькому каналі, що інтенсивно охолоджується циркулюючою рідиною. Такий режим забезпечує швидке припинення реакцій та сприяє утворенню дуже дрібних частинок із високою питомою поверхнею. Поверхня такого матеріалу характеризується підвищеним вмістом полярних функціональних груп, що визначає його високу хімічну активність та здатність до взаємодії з полімерними матрицями.

Ламповий процес є історично одним із перших способів отримання технічного вуглецю і базується на неповному згорянні рідких вуглеводнів на відкритій поверхні з обмеженим доступом повітря.

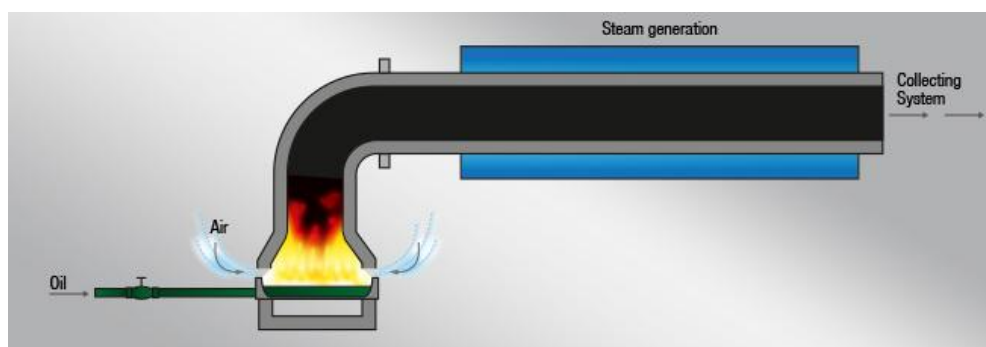


Рис. 12.5 – Схематичне зображення лампового процесу

У ході процесу утворюється суміш продуктів згорання, з якої виділяється технічний вуглець. Для припинення реакцій використовується охолоджувальний контур, що відводить тепло і стабілізує склад продукту. Однак цей метод

характеризується низькою контрольованістю властивостей отриманого матеріалу та високим вмістом поліциклічних ароматичних домішок, що обмежує його сучасне застосування.

Таким чином, різні технологічні методи отримання технічного вуглецю формують матеріали з відмінними характеристиками, що дозволяє цілеспрямовано підбирати тип пігменту залежно від вимог до властивостей полімерних композицій. Контроль умов синтезу визначає структуру, дисперсність та поверхневу активність частинок, що є ключовими параметрами при використанні технічного вуглецю у сучасних матеріалах.

Подальший розвиток технологій отримання технічного вуглецю пов'язаний із удосконаленням методів синтезу та післяобробки, що дозволяє цілеспрямовано регулювати його структурні та функціональні властивості. Одним із сучасних методів є ацетиленовий процес (Рис. 12.6), який базується на контрольованому спалюванні ацетилену в присутності повітря.

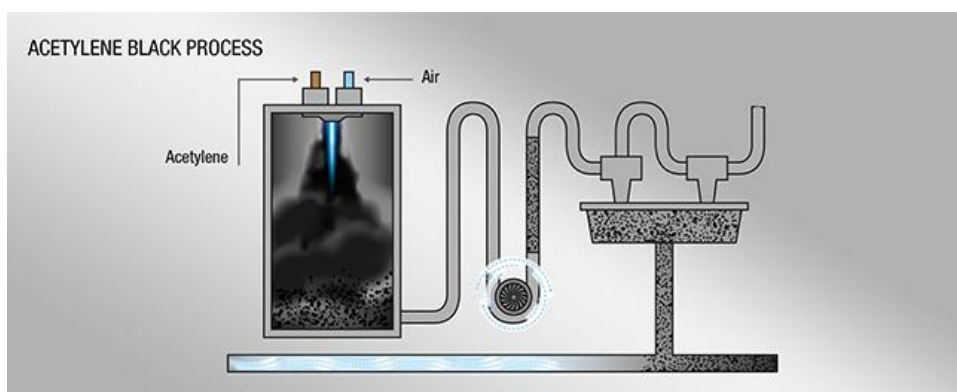


Рис. 12.6 – Схематичне зображення ацетиленового процесу

У ході цього процесу формуються високо структуровані, пористі частинки технічного вуглецю, що характеризуються значною розвиненістю поверхні та високою питомою площею. Отриманий матеріал відзначається підвищеною хімічною чистотою, що зумовлено мінімальним вмістом сторонніх домішок у вихідній сировині та контрольованими умовами синтезу. Частинки відводяться з реакційної зони за допомогою пневматичних систем та подальше очищення здійснюється у фільтраційних установках. Внаслідок особливостей морфології такі частинки погано піддаються грануляції, однак саме ця властивість робить їх ефективними у застосуваннях, пов'язаних із забезпеченням електропровідності та відведенням статичного заряду.

Значну роль у формуванні властивостей технічного вуглецю відіграє стадія постобробки (Рис. 12.7), яка дозволяє змінювати хімічний склад поверхні частинок та адаптувати матеріал до конкретних умов використання.

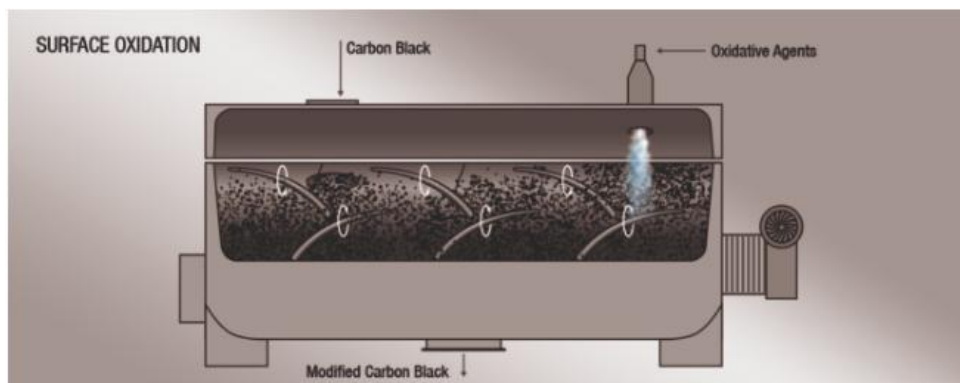


Рис. 12.7 – Схематичне зображення стадії постобробки

Після синтезу частинки можуть піддаватися додатковим обробкам, спрямованим на регулювання полярності поверхні, змочуваності та рівня кислотності або лужності. Такі підходи забезпечують покращення сумісності технічного вуглецю з різними полімерними матрицями, що особливо важливо при створенні композицій із заданими механічними та реологічними характеристиками. Контроль поверхневих параметрів дозволяє оптимізувати взаємодію на межі поділу фаз і забезпечити стабільність дисперсної структури матеріалу.

12.4. Функціональні властивості та застосування у композиціях

Суттєвим аспектом використання технічного вуглецю є його класифікація відповідно до стандартів, зокрема системи ASTM, яка враховує області застосування та функціональні характеристики матеріалу. Різні марки технічного вуглецю використовуються у виробництві шин для легкових і вантажних автомобілів, де вони виконують функцію зміцнюючого наповнювача, що підвищує зносостійкість та механічну міцність еластомерів. Інші типи застосовуються у виготовленні боковин шин, конвеєрних стрічок, гумових шлангів, а також у виробництві екструдованих виробів, таких як кабелі та ущільнювачі. Окремі марки призначені для використання у пластмасах та виробках побутового або технічного призначення, де технічний вуглець виконує функцію пігменту та функціональної добавки, що впливає на електропровідність і стабільність матеріалу.

Важливим технологічним етапом також є процес диспергування технічного вуглецю у полімерних або рідких середовищах, від якого залежить рівномірність розподілу частинок і, відповідно, властивості кінцевого матеріалу (Рис. 12.8).

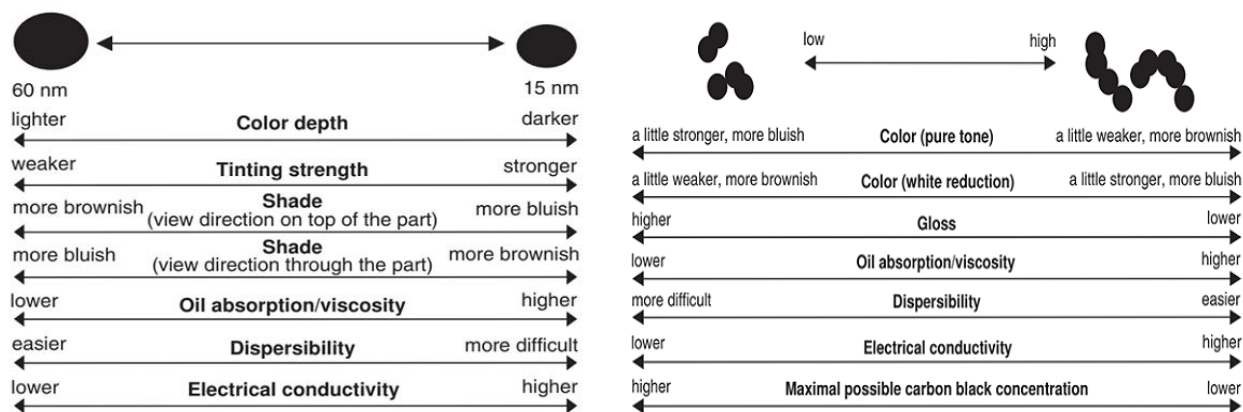


Рис. 12.8 – Залежність властивостей технічного вуглецю від структури та розміру частинок

Ефективне диспергування досягається за рахунок дії механічного зсуву, який сприяє руйнуванню агломератів і переходу частинок у більш дисперсний стан. Додаткову роль відіграють диспергатори та змочувачі, особливо у водних системах, де вони знижують міжфазну напругу та стабілізують частинки у середовищі. Як приклад, поліакрилат натрію виступає аніонною поверхнево-активною речовиною, що забезпечує ефективне розділення частинок і перешкоджає їх повторній агрегації.

Сучасні підходи до отримання та модифікації технічного вуглецю базуються на поєднанні контрольованих методів синтезу, післяобробки та ефективного диспергування, що дозволяє формувати матеріали з прогнозованими властивостями для широкого спектра застосувань у полімерній технології.

Властивості технічного вуглецю як функціонального наповнювача визначаються сукупністю його структурних характеристик, серед яких ключове значення мають розмір первинних частинок, ступінь агрегованості та питома поверхня. Первинні частинки технічного вуглецю мають нанометричні розміри і в процесі синтезу формують агрегати складної фрактальної будови. Саме ці агрегати є базовими структурними одиницями, що визначають поведінку матеріалу у полімерних системах. Висока питома поверхня обумовлює значну кількість контактів із полімерною матрицею, що сприяє підвищенню механічних властивостей композицій, зокрема міцності та модуля пружності. Одночасно збільшення питомої поверхні супроводжується зростанням енергії міжчастинкової взаємодії, що ускладнює процес диспергування і потребує використання інтенсивних методів перемішування або спеціальних диспергуючих агентів.

Структурність технічного вуглецю визначається ступенем розгалуженості агрегатів і кількістю контактів між первинними частинками. Високоструктуровані марки характеризуються розвиненою просторовою

мережею, що забезпечує формування жорсткого каркасу в полімерній матриці. Це призводить до підвищення в'язкості системи та зростання опору деформації, що є важливим для гумових матеріалів та еластомерів. Низькоструктуровані марки, навпаки, формують більш компактні агрегати, що забезпечують кращу перероблюваність композицій та менший вплив на реологічні характеристики розплаву або розчину.

Особливу роль відіграє хімічний стан поверхні технічного вуглецю, який визначає характер взаємодії з полімерною матрицею. Поверхня частинок містить функціональні групи, що можуть мати кислотний або основний характер, а також здатність до утворення водневих зв'язків. Наявність кисневмісних груп підвищує полярність поверхні та покращує змочуваність у полярних середовищах, що є важливим для водних дисперсій і полярних полімерів. Водночас неполярна поверхня сприяє кращій сумісності з гідрофобними полімерними матрицями, такими як поліолефіни або каучуки. Таким чином, контроль поверхневих властивостей дозволяє адаптувати технічний вуглець до конкретних систем.

Важливим параметром є також здатність технічного вуглецю до утворення провідних структур у композиції. При досягненні певної концентрації частинок формується безперервна мережа контактів, яка забезпечує перенесення електричного заряду. Цей ефект використовується при створенні антистатичних та електропровідних матеріалів. Порогове значення концентрації, при якому виникає провідність, залежить від структурності та дисперсності технічного вуглецю. Високоструктуровані марки забезпечують формування провідних шляхів при нижчих концентраціях, що є економічно доцільним та технологічно вигідним. Диспергування технічного вуглецю (Рис. 12.9) у полімерних системах супроводжується руйнуванням агломератів і переходом до більш рівномірного розподілу агрегатів у матриці.

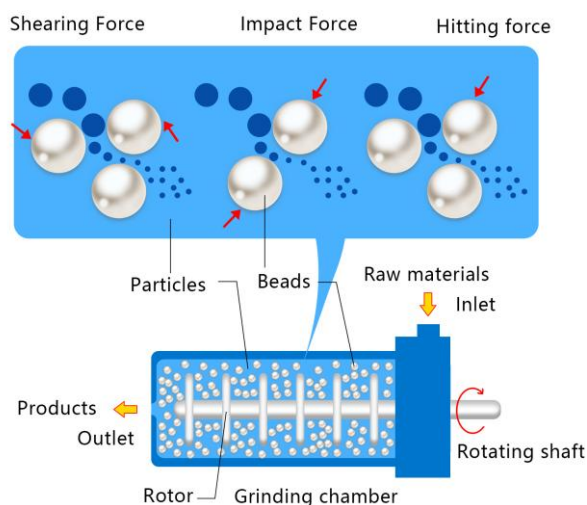


Рис. 12.9 – Схема диспергування частинок у бісерному млині

Ефективність цього процесу визначається як механічними факторами, так і хімічною природою поверхні частинок. Недостатнє диспергування призводить до утворення дефектів структури, що негативно впливає на механічні та експлуатаційні властивості матеріалу. Тому оптимізація процесу введення технічного вуглецю є критичним етапом у виробництві композиційних матеріалів.

Таким чином, властивості технічного вуглецю визначаються комплексом морфологічних, структурних та поверхневих характеристик, які у сукупності формують його функціональну ефективність як наповнювача. Управління цими параметрами дозволяє цілеспрямовано змінювати властивості полімерних композицій та забезпечувати їх відповідність вимогам конкретних застосувань.

Контрольні питання

1. Поясніть, яким чином розмір первинних частинок технічного вуглецю впливає на його питому поверхню та взаємодію з полімерною матрицею.
2. Проаналізуйте роль агрегатної структури технічного вуглецю у формуванні механічних властивостей полімерних композицій.
3. Порівняйте вплив високо- та низькоструктурованих марок технічного вуглецю на реологічні властивості полімерних систем.
4. Поясніть, як хімічна природа поверхні технічного вуглецю визначає його сумісність із полярними та неполярними полімерами.
5. Наведіть приклади функціональних груп на поверхні технічного вуглецю та проаналізуйте їх вплив на міжфазну взаємодію в композиціях.
6. Поясніть механізм формування електропровідної сітки в полімерних композиціях, наповнених технічним вуглецем.
7. Проаналізуйте фактори, що впливають на поріг електропровідності в системах із технічним вуглецем.
8. Порівняйте роль питомої поверхні та структурності технічного вуглецю у формуванні його функціональних властивостей.
9. Охарактеризуйте процес диспергування технічного вуглецю та поясніть, як ступінь дисперсності впливає на властивості кінцевого матеріалу.
10. Обґрунтуйте значення оптимізації процесу введення технічного вуглецю у полімерні системи для досягнення заданих експлуатаційних характеристик композицій.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати кількісні методи визначення питомої поверхні технічного вуглецю та оцінити їх обмеження при характеристиці високоагрегованих структур.
2. Дослідити вплив різних методів модифікації поверхні технічного вуглецю на його диспергованість у полярних та неполярних полімерних матрицях.
3. Проаналізувати залежність порогу електропровідності від морфологічних характеристик технічного вуглецю та умов його введення у полімерну систему.
4. Оцінити вплив ступеня диспергування технічного вуглецю на формування дефектів структури та довговічність полімерних композицій.
5. Дослідити взаємозв'язок між структурністю технічного вуглецю та реологічною поведінкою розплавів полімерів при переробці.

Лекція 13. Антипірени

Тема 9. Спеціальні добавки для функціональної стійкості

1. Принцип дії антипіренів
2. Класифікація антипіренів та способи введення
3. Механізми дії антипіренів
4. Ефективність та вплив на властивості матеріалів

13.1. Принцип дії антипіренів

Антипірени є функціональними добавками, що вводяться до складу полімерних композиційних матеріалів з метою підвищення їх вогнестійкості та зниження здатності до займання і поширення полум'я. Їх застосування обумовлене тим, що більшість полімерів при термічному впливі зазнають піролізу з утворенням горючих газоподібних продуктів, які у присутності кисню здатні легко займатися та підтримувати процес горіння. Хоча одним із підходів до вирішення цієї проблеми є створення термічно стабільних полімерів, такі матеріали часто характеризуються високою вартістю, складністю переробки та обмеженими експлуатаційними властивостями, що зумовлює доцільність використання спеціальних антипіренових добавок.

Загальний механізм горіння полімерних матеріалів пов'язаний із взаємодією трьох основних факторів: тепла, палива та кисню. Поєднання палива, теплової енергії та кисню, необхідних для підтримання горіння, називається «трикутником вогню». Якщо відсутня хоча б одна складова цього трикутника,

неконтрольована окисно-відновна реакція не може відбутися, і вогонь гасне (Рис. 13.1).

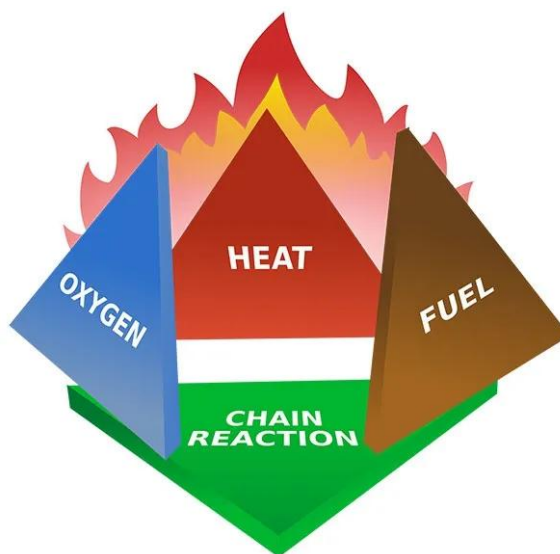


Рис. 13.1 – Схема диспергування частинок у бісерному млині

Під дією теплового потоку відбувається розкладання полімеру з утворенням летких продуктів, які змішуються з киснем і ініціюють займання. Подальше виділення тепла під час горіння підтримує піроліз і створює позитивний тепловий зворотний зв'язок, що забезпечує самопідтримуваний характер процесу. Таким чином, ефективне пригнічення горіння можливе лише за умови розриву цього циклу шляхом усунення або зменшення ролі одного чи кількох його компонентів.

Антипірени реалізують свою дію шляхом втручання у різні стадії процесу горіння, включаючи нагрівання, термічний розклад, займання, поширення полум'я та димоутворення. Вони можуть діяти як у конденсованій фазі, змінюючи характер термічної деструкції полімеру та сприяючи утворенню захисного шару, так і в газовій фазі, інгібуючи радикальні реакції, що підтримують полум'я. Часто спостерігається комбінована дія, коли антипірен одночасно впливає на кілька стадій процесу, що підвищує ефективність вогнезахисту (Рис. 13.2).

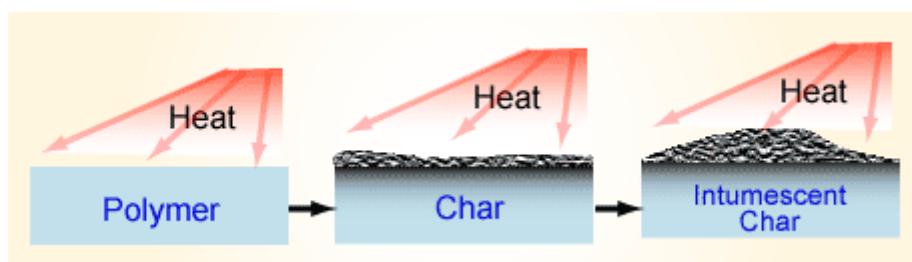


Рис. 13.2 – Механізм інтумесценції

13.2. Класифікація антипіренів та способи введення

З точки зору хімічної природи, антипірени представлені різними класами сполук, серед яких найбільш поширеними є галогеновмісні органічні сполуки, фосфорорганічні речовини, мелаїнові системи та неорганічні гідроксиди металів. Кожен із цих класів характеризується специфічним механізмом дії та особливостями взаємодії з полімерною матрицею. Важливим аспектом є також спосіб введення антипіренів у полімер: вони можуть бути адитивними, тобто фізично змішаними з полімером, або реактивними, коли хімічно вбудовуються у структуру макромолекули. Обидва підходи мають свої переваги та обмеження і можуть по-різному впливати на реологічні, механічні та експлуатаційні властивості композиції.

Застосування антипіренів неминуче супроводжується зміною властивостей матеріалу, таких як в'язкість, гнучкість, щільність та технологічність переробки. Це обумовлює необхідність комплексного підходу до їх вибору, який враховує не лише ефективність вогнезахисту, але й сумісність з полімерною матрицею та вплив на кінцеві характеристики виробу.

Подальший розвиток уявлень про антипірени пов'язаний із деталізацією їх хімічної природи та механізмів дії, зокрема для галогеновмісних систем, які є одними з найбільш ефективних у зниженні горючості полімерів. Серед хлорованих антипіренів виділяють дві основні групи: хлоровані парафіни та хлоровані алкілфосфати (Рис. 13.3).

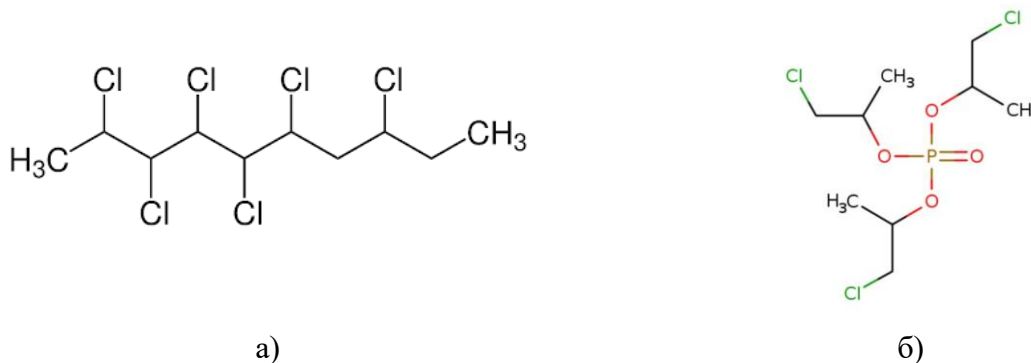


Рис. 13.3 – Хлоровані антипірени: а) хлоровані парафіни; б) хлоровані алкілфосфати

Хлоровані парафіни можуть мати різну молекулярну масу і ступінь хлорування, що визначає їх агрегатний стан та області застосування. Рідкі продукти отримують на основі коротколанцюгових парафінів, тоді як тверді, з високим вмістом хлору, синтезуються з довголанцюгових сполук. Вони широко використовуються як добавки до полівінілхлориду, зокрема у поєднанні з традиційними пластифікаторами, що дозволяє одночасно забезпечити гнучкість

матеріалу та підвищити його вогнестійкість у виробках типу кабельних оболонки і покриттів підлог .

Хлоровані алкілфосфати застосовуються переважно у поліуретанових піноматеріалах, як жорстких, так і гнучких, де їх вводять у значних концентраціях залежно від щільності та вимог до вогнестійкості. Такі сполуки поєднують у собі властивості фосфорорганічних та галогеновмісних антипіренів, що забезпечує комплексний механізм дії. Загалом ефективність галогенованих систем пояснюється їх здатністю впливати на радикальні процеси в полум'ї, що визначають кінетику горіння.

13.3. Механізми дії антипіренів

Ключовим механізмом дії багатьох антипіренів є інгібування радикальних реакцій у газовій фазі. У процесі горіння полімеру утворюються активні радикали, зокрема водневі та гідроксильні, які підтримують ланцюгові реакції окиснення. Для ефективного пригнічення полум'я необхідно забезпечити надходження інгібуючих компонентів безпосередньо в газову фазу, де вони можуть взаємодіяти з цими радикалами. У цьому контексті особливу роль відіграють системи на основі сполук сурми, зокрема триоксиду сурми, який проявляє синергетичний ефект у поєднанні з галогенорганічними антипіренами.

При нагріванні такі системи утворюють леткі галогеніди сурми або оксигалогеніди, які здатні ефективно зв'язувати активні радикали у полум'ї. Це призводить до порушення ланцюгових реакцій окиснення та, відповідно, до зниження швидкості горіння. У результаті спостерігається неповне згоряння, що супроводжується зменшенням тепловиділення та стабілізацією процесу. Таким чином, газофазний механізм дії антипіренів базується на хімічному втручанні у кінетику реакцій горіння.

Поряд із газофазними процесами, значну роль відіграють механізми, що реалізуються у конденсованій фазі. Зокрема, інтумесцентні системи є прикладом ефективного підходу до вогнезахисту, при якому під дією температури формується спінений вуглецевий шар. Такий шар виконує функцію бар'єра, що перешкоджає дифузії кисню до поверхні матеріалу та одночасно обмежує вихід горючих продуктів піролізу в полум'я. Крім того, він знижує тепловий потік до полімеру, тим самим уповільнюючи подальший розклад .

Формування інтумесцентного шару забезпечується за рахунок взаємодії трьох основних компонентів: джерела кислоти, обвуглювача та газоутворювача. Кислотний компонент каталізує дегідратацію органічної фази, сприяючи утворенню вуглецевого каркасу, тоді як обвуглювач забезпечує матеріал для формування цього шару. Газоутворювач, у свою чергу, сприяє спіненню структури, що підвищує її теплоізоляційні властивості. Такий комплексний

механізм дозволяє ефективно знижувати інтенсивність горіння навіть за відсутності значного впливу на газову фазу.

Таким чином, сучасні антипірени реалізують багатокомпонентний механізм дії, який включає як хімічне інгібування радикальних реакцій у полум'ї, так і фізико-хімічні процеси у конденсованій фазі. Вибір конкретної системи визначається типом полімеру, умовами експлуатації та вимогами до пожежної безпеки, а також необхідністю забезпечення балансу між ефективністю вогнезахисту та збереженням експлуатаційних характеристик матеріалу.

Подальший розгляд антипіренів пов'язаний із поглибленим аналізом механізмів їх дії у різних фазах процесу горіння та оцінкою ефективності їх використання залежно від умов експлуатації полімерних матеріалів. Дія антипіренів не обмежується лише одним механізмом, а є результатом сукупності фізичних та хімічних процесів, які одночасно протікають у системі під час термічного впливу.

У газовій фазі антипірени забезпечують пригнічення радикальних ланцюгових реакцій, які є ключовими для підтримання полум'я (Рис. 13.4).

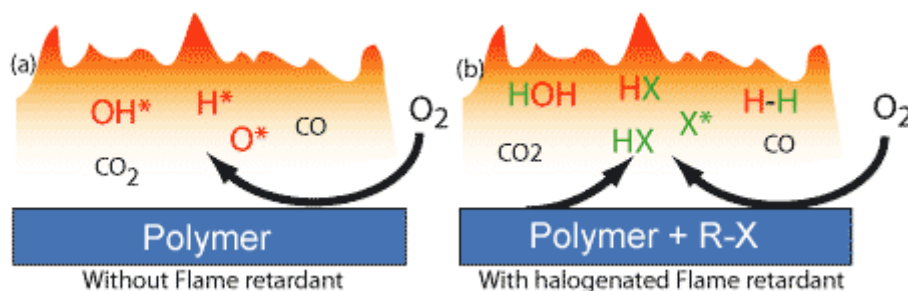


Рис. 13.4 – Хімічна дія в газовій фазі

Ці реакції включають утворення та взаємодію активних частинок, зокрема атомарного водню та гідроксильних радикалів, що каталізують процес окиснення летких продуктів піролізу. Інгібування цих радикалів призводить до зниження швидкості реакцій горіння та, відповідно, до зменшення тепловиділення. У результаті порушується енергетичний баланс процесу, що сприяє його згасанню. Такий механізм є характерним для систем, що утворюють леткі активні компоненти та здатні ефективно взаємодіяти з радикалами у полум'ї.

Разом із цим значна частина антипіренів проявляє свою дію у конденсованій фазі (Рис. 13.5), впливаючи на процеси термічного розкладу полімеру.

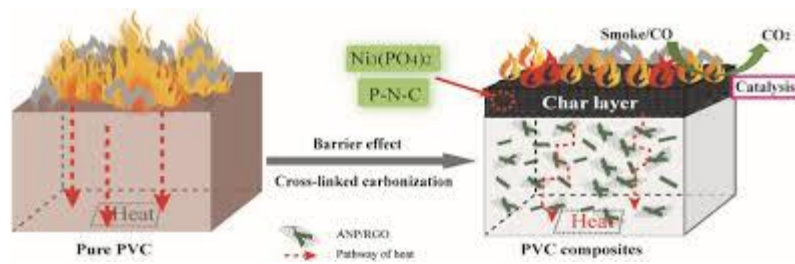


Рис. 13.5 – Дія антипіренів у конденсованій фазі

У цьому випадку основною метою є зменшення утворення горючих газів та формування стабільного захисного шару на поверхні матеріалу. Такий шар може мати різну природу, однак його функція полягає у створенні бар'єру, який обмежує тепло- та масообмін між полум'ям і полімером. Це призводить до уповільнення піролізу та зниження інтенсивності горіння.

Особливим випадком реалізації механізму у конденсованій фазі є інтумесцентні системи, для яких характерне утворення спіненого вуглецевого шару під дією температури (Рис. 13.6).

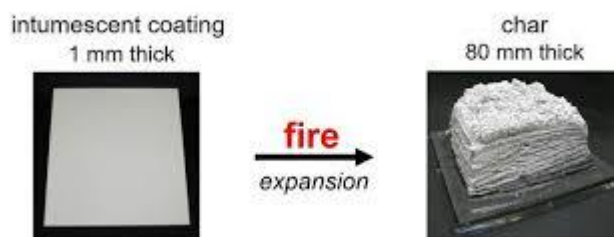


Рис. 13.6 – Приклад роботи інтумесцентного покриття

У процесі нагрівання такі системи проходять стадії хімічних перетворень, що супроводжуються дегідратацією, карбонізацією та виділенням газів. Внаслідок цього формується пориста структура, яка одночасно виконує теплоізоляційну та бар'єрну функції, обмежуючи доступ кисню та вихід летких продуктів у полум'я.

Ефективність інтумесцентних систем визначається узгодженою дією їх компонентів, кожен з яких виконує специфічну функцію у процесі формування захисного шару. Взаємодія між цими компонентами забезпечує стабільність утвореної структури та її здатність витримувати теплове навантаження протягом певного часу. Це дозволяє суттєво підвищити вогнестійкість матеріалу без необхідності значного втручання у його хімічну структуру.

Загалом, дія антипіренів слід розглядати як комплексний процес, що включає вплив на кінетику хімічних реакцій, теплообмін та масоперенос у системі. Вибір конкретного механізму або їх комбінації залежить від типу полімеру, умов експлуатації та вимог до пожежної безпеки. Важливо також враховувати, що ефективність антипіренів може суттєво змінюватися залежно

від типу випробувань на вогнестійкість, оскільки різні методики оцінюють різні аспекти поведінки матеріалу при горінні.

13.4. Ефективність та вплив на властивості матеріалів

Подальший розгляд антипіренових систем зосереджується на комплексному поєднанні механізмів дії, що дозволяють ефективно знижувати горючість полімерних матеріалів у широкому діапазоні умов. Особливу увагу приділяють системам, у яких реалізується синергетична взаємодія між різними компонентами, що підвищує ефективності вогнезахисту без істотного збільшення концентрації добавок.

Наприклад, одним із ключових аспектів є взаємодія галогеновмісних антипіренів із неорганічними сполуками, зокрема оксидами сурми. Комбіноване використання цих компонентів забезпечує значно вищу ефективність порівняно з їх окремим застосуванням. У таких системах формується специфічний механізм газофазної дії – відбувається утворення летких активних сполук, здатних ефективно взаємодіяти з радикалами у полум'ї. В результаті цього інгібуються ланцюгові реакції горіння, знижується швидкість тепловиділення та стабілізується процесу.

Системи, в яких поєднуються механізми газофазного інгібування та конденсованофазного захисту, дозволяють ефективно зменшувати як утворення горючих газів, так і їх участь у реакціях полум'я, що в свою чергу забезпечує більш стабільне пригнічення горіння навіть за умов інтенсивного теплового навантаження.

Також значну роль відіграє контроль утворення диму та токсичних продуктів згоряння, що є критичним фактором при оцінці пожежної безпеки матеріалів. Антипірени можуть впливати на склад продуктів термічного розкладу, сприяючи формуванню менш летких або менш реакційно здатних сполук. Це дозволяє зменшити інтенсивність димоутворення та покращити умови евакуації у разі пожежі.

Ефективність антипіренів визначається умовами їх застосування, зокрема природою полімерної матриці, геометрією виробу та характером теплового впливу, а також залежить від методів оцінки вогнестійкості, що ускладнює пряме порівняння результатів. У зв'язку з цим розробка антипіренових композицій потребує комплексної оптимізації складу з урахуванням експлуатаційних умов і технологічних параметрів переробки, зокрема шляхом використання комбінованих систем.

Таким чином, сучасні антипіренові системи характеризуються високим ступенем складності та багатофункціональністю. Їх ефективність визначається не лише хімічною природою компонентів, але й характером їх взаємодії,

умовами застосування та здатністю впливати на різні стадії процесу горіння. Це обумовлює необхідність системного підходу до розробки вогнезахисних полімерних матеріалів, що поєднує знання фізико-хімічних механізмів горіння з практичними вимогами до експлуатаційних характеристик.

Контрольні питання

1. Поясніть механізм синергетичної дії галогеновмісних антипіренів і сполук сурми та проаналізуйте, чому їх комбіноване використання є більш ефективним.
2. Порівняйте механізми дії антипіренів у газовій та конденсованій фазах і оцініть їх внесок у загальне пригнічення горіння.
3. Проаналізуйте, яким чином антипірени впливають на кінетику радикальних реакцій у полум'ї та як це відображається на швидкості горіння.
4. Наведіть приклади антипіренових систем, що діють одночасно у кількох фазах, та поясніть їх переваги порівняно з однокомпонентними системами.
5. Поясніть, як антипірени можуть впливати на процеси димоутворення та склад продуктів термічного розкладу полімерів.
6. Проаналізуйте залежність ефективності антипіренів від типу полімерної матриці та умов експлуатації матеріалу.
7. Порівняйте різні методи випробувань на вогнестійкість та поясніть, як вони впливають на оцінку ефективності антипіренів.
8. Оцініть вплив антипіренів на реологічні властивості полімерних розплавів та технологічність їх переробки.
9. Проаналізуйте роль комбінованих антипіренових систем у досягненні балансу між вогнестійкістю та експлуатаційними властивостями матеріалу.
10. Поясніть, чому при розробці антипіренових композицій необхідний комплексний підхід, що враховує як фізико-хімічні механізми горіння, так і технологічні аспекти виробництва.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати механізми утворення токсичних продуктів під час горіння полімерів з антипіренами та оцінити вплив складу антипіренової системи на їх кількість і склад.
2. Дослідити особливості взаємодії антипіренів із різними типами полімерних матриць та визначити фактори, що впливають на їх сумісність і ефективність.
3. Проаналізувати сучасні екологічні обмеження щодо використання галогеновмісних антипіренів та обґрунтувати альтернативні підходи до підвищення вогнестійкості полімерів.

4. Оцінити вплив антипіренів на довготривалі експлуатаційні властивості матеріалів, зокрема їх старіння, механічну стабільність та стійкість до зовнішніх факторів.
5. Проаналізувати можливості оптимізації рецептур антипіренових систем з урахуванням одночасного забезпечення вогнестійкості, технологічності переробки та мінімального впливу на фізико-механічні властивості полімерів.

Лекція 14 Ультрафіолетові стабілізатори

Тема 9. Спеціальні добавки для функціональної стійкості

1. Механізми фотодеструкції полімерів
2. Типи світлостабілізаторів та їх дія

14.1. Механізми фотодеструкції полімерів

Фотостійкість полімерних матеріалів є критично важливою характеристикою, що визначає їх довговічність під дією сонячного випромінювання, зокрема ультрафіолетової складової спектра. Під дією ультрафіолетового випромінювання в полімерних системах ініціюються процеси фотодеструкції (Рис. 14.1), які супроводжуються руйнуванням макромолекулярних ланцюгів, утворенням радикалів і подальшими окиснювальними реакціями. У результаті цього відбувається поступова деградація матеріалу, що проявляється у зміні його зовнішнього вигляду та фізико-механічних властивостей.

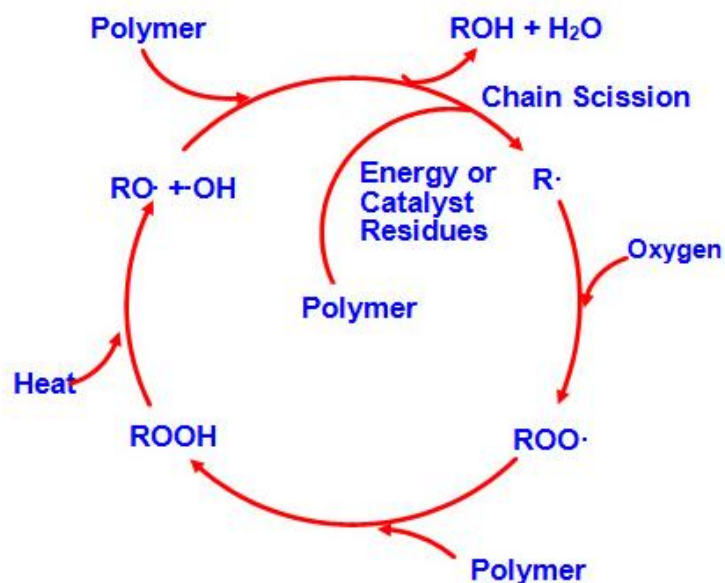


Рис. 14.1 – Процеси фотодеструкції

Під фотохімічним впливом ультрафіолетового випромінювання полімери зазнають комплексного руйнування, що включає зміну кольору, втрату блиску, утворення поверхневого меління, розтріскування та лущення. Ці процеси супроводжуються також окисленням полімерної матриці та зниженням її механічної міцності.

Важливою особливістю є те, що деградація може відбуватися навіть за умов часткового екранування випромінювання, наприклад при проходженні світла через скло. Додатковим фактором, що посилює фотодеструкцію, є наявність вологи, яка в поєднанні з ультрафіолетовим випромінюванням значно інтенсифікує процеси руйнування полімерної структури.

Для оцінювання стійкості полімерів до фотодеструкції застосовуються стандартизовані методи прискорених випробувань, які моделюють вплив сонячного випромінювання та атмосферних факторів. Зокрема, використовуються методики, регламентовані стандартами ASTM G154, ASTM G155 та ISO 4892-1, що дозволяють відтворювати дію ультрафіолетового випромінювання та вологи в контрольованих умовах. Такі випробування проводяться в спеціалізованих камерах штучного старіння, які забезпечують відтворюваність умов експлуатації та можливість порівняльної оцінки різних матеріалів.

Фотодеструкція полімерів є складним багатадійним процесом, що включає широкий спектр хімічних реакцій (Рис. 14.2), таких як розрив полімерного ланцюга, утворення активних радикалів, окиснення та вторинні перетворення продуктів деградації.

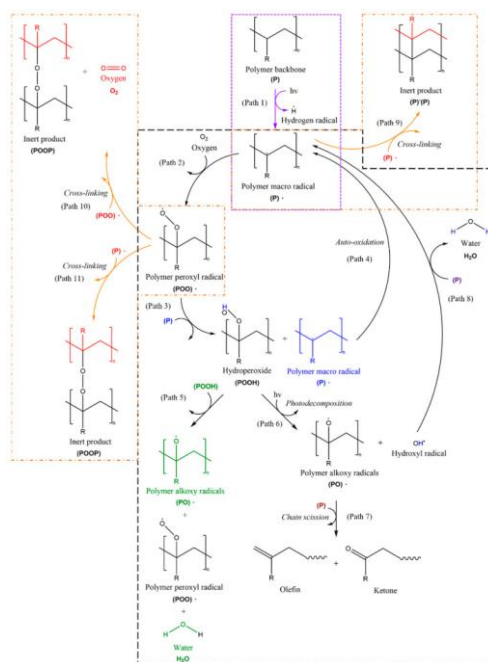


Рис. 14.2 – Повний спектр можливих реакцій фотодеструкції полімерів

Ці реакції можуть протікати як у поверхневому шарі матеріалу, так і в його об'ємі, що зумовлює поступове погіршення експлуатаційних характеристик. Комплексність цих процесів визначає необхідність використання спеціальних стабілізуючих добавок, здатних ефективно протидіяти фотохімічному руйнуванню.

У зв'язку з цим у полімерні композиції вводять світлостабілізатори, які забезпечують підвищення стійкості матеріалів до дії ультрафіолетового випромінювання. Основною функцією таких добавок є або поглинання ультрафіолетового випромінювання з подальшим розсіюванням енергії, або гальмування радикальних процесів, що виникають у результаті фотодеструкції.

Проблема фотостабільності полімерів є комплексною та охоплює як фундаментальні аспекти фотохімічних процесів, так і прикладні питання розроблення ефективних систем стабілізації. Розуміння механізмів фотодеструкції та методів її запобігання є необхідною умовою для створення довговічних полімерних матеріалів, придатних для використання в умовах інтенсивного впливу ультрафіолетового випромінювання.

14.2. Типи світлостабілізаторів та їх дія

Класифікація світлостабілізаторів полімерів базується на відмінностях у механізмах їх дії, що визначає ефективність застосування в різних умовах експлуатації. Серед основних груп виділяють ультрафіолетові абсорбери, гальмівники радикальних процесів та інші стабілізуючі системи, які діють на різних стадіях фотодеструкції.

Ультрафіолетові абсорбери є однією з найбільш поширених груп стабілізаторів, що функціонують за рахунок поглинання ультрафіолетового випромінювання з подальшим перетворенням його енергії у менш шкідливі форми, зокрема у тепло. Типовими представниками цієї групи є бензофенони та бензотриазоли (Рис. 14.3), які характеризуються відносно низькою вартістю та високою ефективністю при короткочасному впливі ультрафіолетового випромінювання.

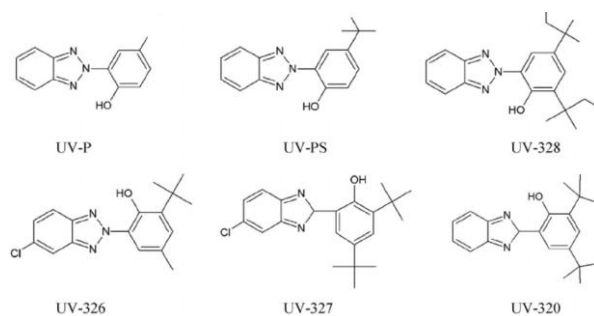


Рис. 14.3 – Структура уф стабілізаторів на основі бензтриазолів, які працюють за рахунок поглинання УФ-світла

Їх дія полягає у запобіганні ініціюванню фотохімічних реакцій у полімерній матриці, що дозволяє значно зменшити швидкість первинних стадій фотодеструкції.

Окреме місце серед ультрафіолетових абсорберів займають неорганічні пігменти, зокрема діоксид титану та технічний вуглець, які також здатні ефективно екранувати полімер від дії ультрафіолетового випромінювання. Їх використання поєднує функції пігментації та стабілізації, що є важливим з точки зору оптимізації складу композиційного матеріалу. Такі добавки забезпечують не лише захист від фотодеструкції, але й впливають на оптичні властивості матеріалу.

Інші класи світлостабілізаторів (Рис. 14.4) реалізують свій ефект через інші механізми, зокрема шляхом перехоплення активних радикалів, що утворюються під час фотохімічних реакцій, або шляхом розкладання гідропероксидів.

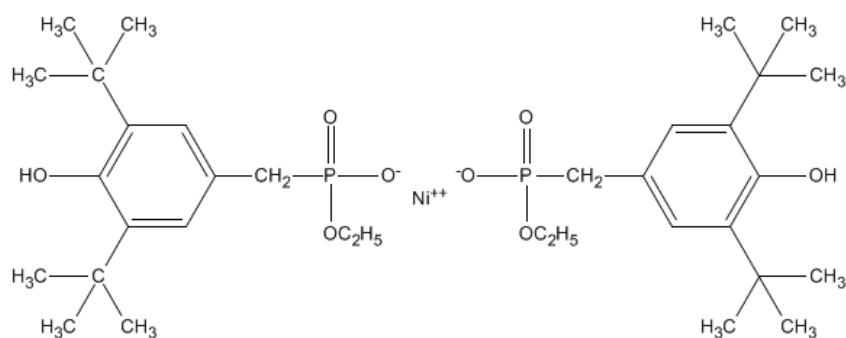


Рис. 14.4 – Структура нікельорганічного квенчера, що працює перехоплення активних радикалів

Окрім ультрафіолетових абсорберів, важливу роль у забезпеченні світлостабільності полімерів відіграють стабілізатори, що діють за механізмом гальмування радикальних процесів. До цієї групи належать, зокрема, гальмівники на основі заміщених амінів, відомі як HALS-стабілізатори (Рис. 14.5), які ефективно перехоплюють вільні радикали, що утворюються під дією ультрафіолетового випромінювання.

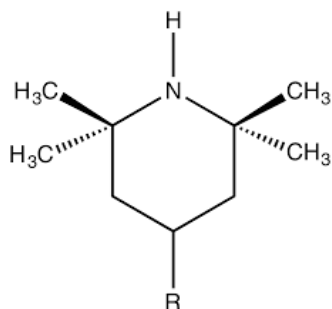


Рис. 14.5 – Структура просторово-блокованих амінів (HALS)

Їх дія не пов'язана безпосередньо з поглинанням світла, а реалізується через участь у циклічних реакціях регенерації активних форм, що забезпечує довготривалий стабілізуючий ефект.

Механізм дії таких стабілізаторів (Рис. 14.6) базується на здатності нейтралізувати пероксильні та алкільні радикали, що виникають у процесі фотодеструкції полімерів.

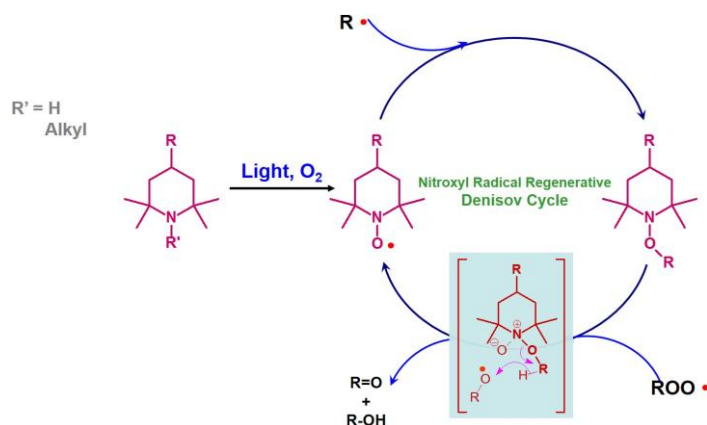


Рис. 14.6 – Механізм дії HALS та регенерація

У результаті цього перериваються ланцюгові реакції окиснення, які є основною причиною деградації матеріалу. Особливістю HALS є їх висока ефективність навіть при відносно низьких концентраціях, а також здатність функціонувати протягом тривалого часу завдяки регенерації активних форм у процесі експлуатації.

Водночас ефективність окремих класів стабілізаторів обмежується специфікою їх дії, що обумовлює необхідність їх комбінованого використання. Поєднання ультрафіолетових абсорберів та радикальних гальмівників дозволяє реалізувати комплексний захист полімерної системи, при якому перший компонент зменшує інтенсивність ініціювання фотохімічних процесів, а другий — пригнічує розвиток вже ініційованих реакцій. Такий підхід забезпечує більш повний контроль над процесами деградації.

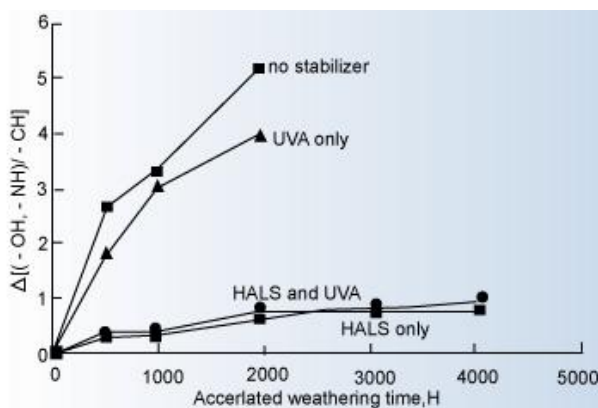


Рис. 14.7 – Вплив додавання уф стабілізаторів на процес накопичення продуктів деструкції

Особливо важливим є застосування комбінованих стабілізаційних систем у пігментованих полімерних матеріалах, де необхідно не лише запобігти руйнуванню полімерної матриці, але й забезпечити стабільність кольору. У цьому випадку використання, наприклад, комбінації HALS з бензотриазольними абсорберами дозволяє мінімізувати зміни кольору та зберегти естетичні характеристики матеріалу протягом тривалого часу експлуатації.

Крім того, ефективність світлостабілізаторів значною мірою залежить від їх взаємодії з іншими компонентами стабілізаційного пакету. Наявність первинних та вторинних антиоксидантів, а також нейтралізаторів залишкових каталізаторів створює умови для комплексного захисту полімеру від різних видів деградації. Такий підхід дозволяє одночасно контролювати як фотохімічні, так і термоокиснювальні процеси, що є особливо важливим для матеріалів, які експлуатуються в складних умовах.

Отже, сучасні системи світлостабілізації полімерів базуються на поєднанні різних механізмів дії, що дозволяє забезпечити ефективний і довготривалий захист матеріалів від руйнівного впливу ультрафіолетового випромінювання.

Контрольні питання

1. Поясніть механізм дії HALS-стабілізаторів у процесах фотодеструкції полімерів та порівняйте його з механізмом дії УФ-абсорберів.
2. Проаналізуйте роль радикальних процесів у фотодеструкції полімерів та обґрунтуйте необхідність їх гальмування.
3. Порівняйте ефективність різних класів світлостабілізаторів залежно від умов експлуатації полімерних матеріалів.
4. Наведіть приклади синергетичних комбінацій світлостабілізаторів та поясніть причини підвищення їх ефективності.
5. Проаналізуйте вплив комбінованого використання УФ-абсорберів і HALS-стабілізаторів на довговічність полімерних матеріалів.
6. Обґрунтуйте необхідність використання комплексного стабілізаційного пакету у полімерних композиціях.
7. Поясніть роль первинних і вторинних антиоксидантів у системах світлостабілізації полімерів.
8. Проаналізуйте вплив світлостабілізаторів на стабільність кольору пігментованих полімерних матеріалів.
9. Порівняйте особливості роботи стабілізаторів у непігментованих та пігментованих полімерних системах.
10. Оцініть фактори, що визначають ефективність світлостабілізаторів у реальних умовах експлуатації полімерних матеріалів.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати кінетику радикальних процесів у полімерних системах під дією ультрафіолетового випромінювання та оцінити вплив концентрації HALS-стабілізаторів на їх пригнічення.
2. Дослідити механізми регенерації активних форм HALS-стабілізаторів та оцінити їх вплив на довготривалу ефективність стабілізації.
3. Проаналізувати взаємодію світлостабілізаторів з пігментами та наповнювачами і визначити її вплив на фотостабільність композиційних матеріалів.
4. Оцінити вплив співвідношення УФ-абсорберів і радикальних гальмівників на стабільність кольору та механічні властивості полімерів.
5. Проаналізувати обмеження застосування різних класів світлостабілізаторів у біополімерах та обґрунтувати підходи до підвищення їх ефективності.

Лекція 15. Біоциди

Тема 9. Спеціальні добавки для функціональної стійкості

1. Призначення та класифікація біоцидів
2. Вимоги до біоцидних добавок у полімерних системах
3. Механізми дії біоцидів

15.1. Призначення та класифікація біоцидів

Біоциди являють собою широку групу хімічних речовин, включаючи консерванти, інсектициди, дезінфікуючі засоби та пестициди, що використовуються для боротьби з організмами, які є шкідливими для здоров'я людини чи тварин або завдають шкоди природним чи виробленим продуктам. Така універсальність обумовлює широке застосування біоцидів у різних галузях, зокрема у виробництві полімерів і біополімерних композицій.

У відповідності до класифікації Biocidal Products Regulation (EU) 528/2012 (BPR) біоциди поділяються на чотири основні групи, що визначають їх призначення та механізм використання (Таблиця 15.1).

Перша група охоплює дезінфікуючі засоби та загальні біоцидні продукти, включаючи засоби для гігієни людини, дезінфекції громадських і приватних приміщень, ветеринарної гігієни, а також обробки харчових продуктів і питної води. Друга група представлена консервантами, що забезпечують стабільність матеріалів і продуктів, включаючи консерванти для полімерів, волокон, деревини, систем рідинного охолодження та інших технологічних середовищ. Третя група включає засоби для контролю шкідників, які застосовуються для

боротьби з гризунами, птахами, молюсками, комахами та іншими організмами, здатними завдавати шкоди матеріалам або середовищу. Четверта група охоплює інші біоцидні продукти, зокрема засоби проти обростання та спеціалізовані рідини, що використовуються у специфічних галузях, таких як суднобудування або біомедичні застосування. Така класифікація забезпечує системний підхід до регулювання використання біоцидів та визначає вимоги до їх безпеки й ефективності.

Таблиця 15.1 – Класифікація біоцидних продуктів

Основна група	Тип продукту	Найменування
Група 1. Дезінфікуючі та загальні біоцидні засоби	Тип 1	Біоцидні засоби для гігієни людини
	Тип 2	Дезінфікуючі засоби для приватних територій та зон громадського здоров'я та інші біоцидні продукти
	Тип 3	Біоцидні засоби для ветеринарної гігієни
	Тип 4	Дезінфікуючі засоби для харчових продуктів та кормів
	Тип 5	Дезінфікуючі засоби для питної води
Група 2. Консерванти	Тип 6	Консерванти в банках
	Тип 7	Плівкові консерванти
	Тип 8	Засоби для захисту деревини
	Тип 9	Консерванти для волокон, шкіри, гуми та полімерних матеріалів
	Тип 10	Консерванти для цегляної кладки
	Тип 11	Консерванти для систем рідинного охолодження та переробки
	Тип 12	Сліміциди
	Тип 13	Консерванти для металообробних рідин
Група 3. Контроль шкідників	Тип 14	Родентициди
	Тип 15	Авіциди
	Тип 16	Молюскоциди
	Тип 17	Пісцициди
	Тип 18	Інсектициди, акарициди та засоби для боротьби з іншими членистоногими
	Тип 19	Репеленти та аттрактанти
	Тип 20	Засоби для боротьби з іншими хребетними тваринами
Група 4. Інші біоцидні продукти	Тип 21	Засоби проти обростання
	Тип 22	Бальзамувальні та таксидермічні рідини

Біоциди є невід'ємним компонентом сучасних матеріалів і технологій, зокрема у сфері полімерних і біополімерних систем, де вони виконують функції

захисту від біологічної деградації, забезпечення гігієнічних властивостей та продовження терміну експлуатації виробів.

15.2. Вимоги до біоцидних добавок у полімерних системах

Біоцидні добавки, що використовуються у полімерних та біополімерних системах, повинні відповідати складному комплексу вимог, які визначають їх ефективність і придатність для практичного застосування. Ключовою характеристикою є біологічна активність, що передбачає здатність пригнічувати розвиток бактерій, грибків і водоростей, які є основними агентами біологічного руйнування матеріалів. Водночас важливим є забезпечення контрольованої сумісності біоциду з полімерною матрицею, що дозволяє регулювати процеси міграції та вилигування активної речовини, зберігаючи баланс між ефективністю дії та стабільністю матеріалу.

Не менш суттєвою є термічна стабільність біоцидних добавок, яка визначає їх здатність витримувати температурні умови переробки полімерів, а також експлуатаційні навантаження протягом усього терміну служби виробу. При цьому введення біоцидів не повинно негативно впливати на кінцеві властивості полімерного матеріалу, включаючи механічні характеристики, електричні параметри, оптичні властивості та стійкість до старіння. Особлива увага приділяється також сенсорним характеристикам, які є критичними для матеріалів, що контактують з людиною або використовуються у споживчих виробках.

Безпека біоцидів є визначальним фактором їх застосування, що включає відсутність токсичної, алергенної або подразнюючої дії на організм людини, а також відповідність екологічним вимогам. У цьому контексті важливим є дотримання міжнародних регуляторних стандартів і нормативів, таких як вимоги FDA, EPA, REACH та інших систем контролю, що регламентують використання хімічних речовин у різних сферах.

Класифікація біоцидів за хімічним складом дозволяє систематизувати їх властивості та області застосування (Таблиця 15.2).

Таблиця 15.2 – Класифікація біоцидних продуктів

Хімічний клас	Властивості
Донори формальдегіду / формаліну та формальдегід	Екологічні проблеми, проте все ще застосовуються завдяки низькій вартості
Важкі метали (срібло, мідь)	Обмежене використання через токсичність та екологічні ризики
Ізотіазолінони (включаючи сірковмісні)	Один із найбільш розповсюджених класів біоцидів

Органосірчані сполуки; похідні піридину	Піритіони цинку характеризуються низькою розчинністю у воді
Інші	Органічні кислоти та їх солі, азотні та фенольні сполуки, глутаральдегід, ціанобутан
Сумішеві	Комбіновані системи, що забезпечують розширений спектр дії та підвищену ефективність

Серед найбільш поширених груп виділяються донори формальдегіду, які характеризуються ефективністю та низькою вартістю, але водночас мають екологічні обмеження. Значну роль відіграють сполуки важких металів, зокрема срібла і міді, що мають виражену антимікробну активність, проте їх використання обмежується токсикологічними аспектами. Найбільш розповсюдженим класом є ізотіазолінові біоциди, які забезпечують широкий спектр дії та відносно високу ефективність у різних середовищах.

Окрему групу становлять органосірчані сполуки та похідні піридину, серед яких важливе місце займають піритіони цинку, що характеризуються низькою розчинністю у воді та стабільністю у полімерних системах. До інших біоцидів належать органічні кислоти, їх солі, азотовмісні та фенольні сполуки, а також альдегіди та нітриловмісні речовини. У практиці широко застосовуються також сумішеві композиції, які поєднують декілька активних компонентів для досягнення синергетичного ефекту.

15.3. Механізми дії біоцидів

Механізм дії біоцидів визначається їх здатністю взаємодіяти з клітинними структурами мікроорганізмів (Рис. 15.1).



Рис. 15.1 – Принцип дії біоцидів

Одним із основних шляхів є проникнення електрофільних молекул крізь клітинну мембрану з подальшим впливом на внутрішні біохімічні процеси. Інший механізм пов'язаний із руйнуванням клітинної мембрани, що призводить до витікання внутрішнього вмісту клітини та її загибелі. Також важливим є вплив на генетичний матеріал, зокрема пошкодження ДНК і РНК, а також інгібування процесів клітинного дихання, що порушує енергетичний баланс клітини.

Додатково біоциди можуть спричиняти втрату електрохімічного потенціалу клітинної мембрани, що є критичним для життєдіяльності мікроорганізмів і призводить до їх загибелі. Різні класи сполук реалізують ці механізми по-різному: ізотіазолінони, формальдегід та бромовані сполуки впливають на внутрішні клітинні структури, тоді як спирти, четвертинні амонієві сполуки та органічні кислоти переважно діють через порушення цілісності мембран.

Практичне застосування біоцидів охоплює широкий спектр виробів і матеріалів, що використовуються у різних галузях. Вони широко застосовуються у харчовій промисловості для забезпечення гігієни обладнання, у медичній сфері для виготовлення імплантатів, одноразових виробів та покриттів, а також у текстильній промисловості для захисту волокон і тканин від мікробіологічного ураження. Значне поширення біоциди мають у виробництві побутових матеріалів, включаючи меблі, покриття для підлоги, сантехнічні вироби та упаковку.

Крім того, біоциди застосовуються у спеціалізованих матеріалах, таких як плівки, покриття для басейнів, морські конструкції та антиобростаючі системи, а також у клеях і герметиках. Прикладом практичного використання є рецептури спиртових антисептиків, де біоцидна дія забезпечується високою концентрацією етанолу, а також композиції для водних фарб, у яких біоциди виконують функцію консервантів і запобігають розвитку мікроорганізмів у рідкому середовищі. Таким чином, біоциди є ключовим елементом сучасних полімерних матеріалів, забезпечуючи їх довговічність, безпечність та функціональність у різних умовах експлуатації.

Контрольні питання

1. Проаналізуйте основні вимоги до біоцидних добавок у полімерних матеріалах та поясніть, як вони впливають на ефективність і довговічність виробів.
2. Порівняйте роль біологічної активності та сумісності з полімерною матрицею у забезпеченні стабільної дії біоцидів.
3. Обґрунтуйте значення термічної стабільності біоцидів у процесах переробки полімерів і їх експлуатації.

4. Проаналізуйте вплив біоцидних добавок на фізико-механічні, електричні та оптичні властивості полімерних матеріалів.
5. Охарактеризуйте вимоги до безпеки та екологічності біоцидів і поясніть їх значення для сучасних матеріалів.
6. Порівняйте основні класи біоцидів за хімічним складом та проаналізуйте їх переваги і обмеження.
7. Наведіть приклади найбільш поширених біоцидів і поясніть їх функціональні особливості у полімерних системах.
8. Проаналізуйте основні механізми дії біоцидів на клітинному рівні та поясніть їх вплив на життєдіяльність мікроорганізмів.
9. Порівняйте різні механізми порушення клітинної структури мікроорганізмів під дією біоцидів та їх ефективність.
10. Наведіть приклади застосування біоцидів у різних галузях та проаналізуйте їх роль у забезпеченні функціональності матеріалів.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати вплив швидкості міграції біоцидів у полімерній матриці на тривалість їх антимікробної дії та ефективність захисту матеріалу.
2. Дослідити механізми взаємодії біоцидів з компонентами полімерних композицій (пластифікаторами, наповнювачами, стабілізаторами) та оцінити їх вплив на стабільність системи.
3. Проаналізувати причини зниження ефективності біоцидів у процесі експлуатації матеріалів та запропонувати підходи до її підвищення.
4. Оцінити вплив умов навколишнього середовища (вологість, температура, УФ-випромінювання) на активність та стабільність біоцидних добавок у полімерних матеріалах.
5. Проаналізувати обмеження застосування окремих класів біоцидів з точки зору токсичності та регуляторних вимог і обґрунтувати вибір альтернативних рішень.

Лекція 16. Модифікатори ударної в'язкості

Тема 10. Міжфазна взаємодія та стабілізація структури композитів

1. Призначення та класифікація модифікаторів ударної в'язкості полімерів
2. Механізми підвищення ударної в'язкості
3. Фактори ефективності: морфологія, міжфазна адгезія та сумісність компонентів
4. Сучасні типи модифікаторів і практичні застосування

16.1. Призначення та класифікація модифікаторів ударної в'язкості полімерів

Модифікатори ударної в'язкості полімерів є функціональними добавками, що вводяться до складу полімерних матеріалів з метою підвищення їх здатності протистояти механічним навантаженням, зокрема ударним впливам. В залежності від крихкості вихідного полімеру та вимог до кінцевого виробу, ступінь підвищення ударної в'язкості може варіюватися у широких межах — від незначного покращення характеристик до досягнення надвисокої ударостійкості.

Рівень зміцнення матеріалу значною мірою визначається вмістом модифікатора та його природою (Рис. 16.1).

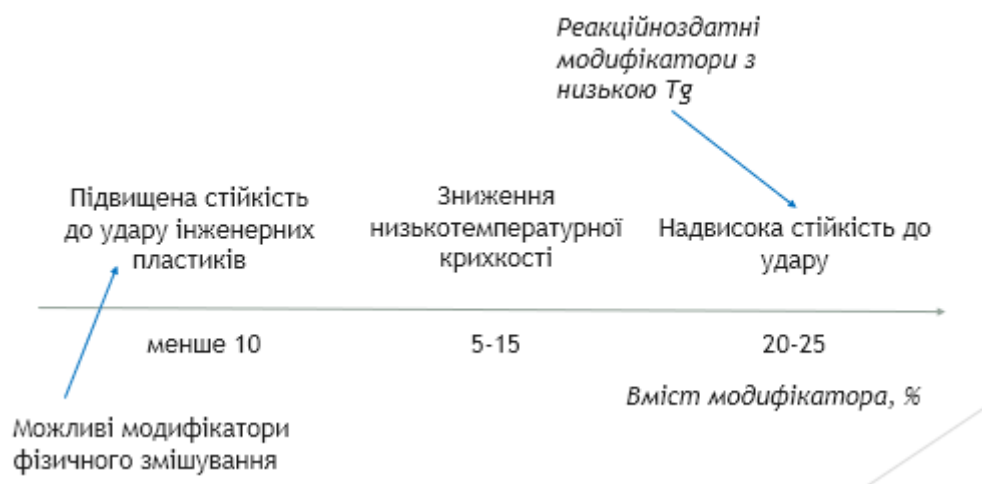


Рис. 16.1 – Ступені підвищення ударної в'язкості

Для досягнення помірного підвищення ударної міцності інженерних пластиків використовують відносно невеликі концентрації добавок, тоді як для забезпечення надвисокої ударної стійкості необхідні значно більші кількості модифікатора. При цьому застосовуються як реакційноздатні модифікатори з низькою температурою склування, так і системи, що вводяться шляхом фізичного змішування. Вибір підходу визначається необхідністю забезпечення оптимальної морфології та взаємодії фаз у полімерній композиції.

16.2. Механізми підвищення ударної в'язкості

Механізм дії модифікаторів ударної в'язкості базується на їх еластомерній природі. Дисперсні частинки еластомерної фази, розподілені у крихкій полімерній матриці, здатні ефективно поглинати та розсіювати енергію удару (Рис. 16.2).

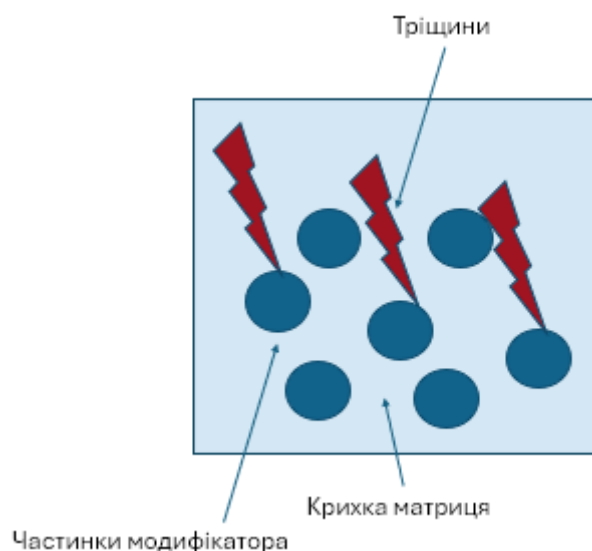


Рис. 16.2 – Принцип роботи модифікаторів

Це досягається за рахунок локальної деформації частинок і перерозподілу напружень у матеріалі, що запобігає розвитку та поширенню тріщин. Введення таких частинок може здійснюватися як шляхом реакційного зшивання з макромолекулами матриці, так і шляхом механічного компаундування, що забезпечує формування дисперсної структури.

Додатковим механізмом поглинання енергії є кавітаційні процеси, що відбуваються в еластомерних частинках при дії швидких зсувних напружень (Рис. 16.3). У таких умовах усередині частинок утворюються мікропорожнини, які згодом колапсують, перетворюючи механічну енергію на теплову. Цей процес сприяє ефективному розсіюванню енергії та зменшенню ймовірності руйнування матеріалу.

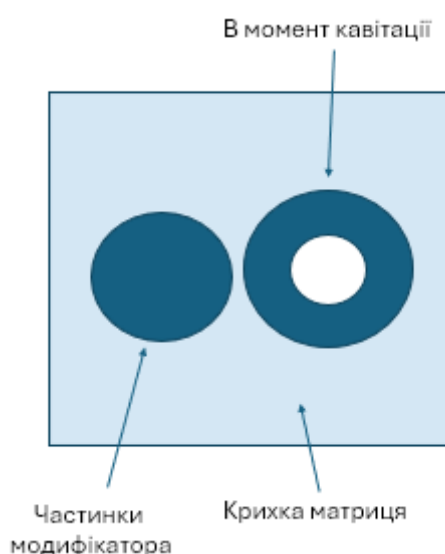


Рис. 16.3 – Кавітаційний процес

16.3. Фактори ефективності: морфологія, міжфазна адгезія та сумісність компонентів

Ефективність дії модифікаторів значною мірою залежить від властивостей дисперсної фази. Вона повинна мати високу демпфуючу здатність, що досягається використанням еластомерів з низькою температурою склування та низьким ступенем кристалічності. Особливо важливим є забезпечення низькотемпературної ударної в'язкості, що вимагає застосування матеріалів, здатних зберігати еластичні властивості при знижених температурах. У цьому контексті поліолефінові сополімери розглядаються як ефективні модифікатори завдяки їх структурним особливостям.

Не менш важливою є адгезія між дисперсною фазою та полімерною матрицею. Недостатня когезія призводить до утворення дефектів і ініціації тріщин, що може спричинити передчасне руйнування матеріалу. Висока адгезія забезпечується завдяки специфічним міжфазним взаємодіям або введенню реакційноздатних груп, які сприяють утворенню хімічних зв'язків. Формування на межі розділу фаз амфіфільних кополімерів знижує поверхневий натяг і покращує сумісність компонентів, що позитивно впливає на морфологію системи.

Сумісність полімерів визначає також розмір і розподіл дисперсних частинок – рівномірний розподіл частинок сприяє ефективному розсіюванню напружень і підвищенню ударної в'язкості.

Таким чином, ефективність модифікаторів ударної в'язкості визначається комплексом факторів, включаючи природу модифікатора, його концентрацію, морфологію дисперсної фази та рівень міжфазної взаємодії, що в сукупності забезпечує підвищення стійкості матеріалів до руйнування під дією ударних навантажень.

16.4. Сучасні типи модифікаторів і практичні застосування

Серед практичних реалізацій модифікаторів ударної в'язкості значне поширення мають поліолефінові еластомери, які можуть бути модифіковані шляхом введення функціональних груп, зокрема малеїнового ангідриду (Рис. 16.4), що підвищує їх реакційну здатність і сумісність з полярними матрицями.

Такі системи широко застосовуються для модифікації поліамідів і поліестерів, де необхідно поєднати високу міцність з підвищеною ударною стійкістю.

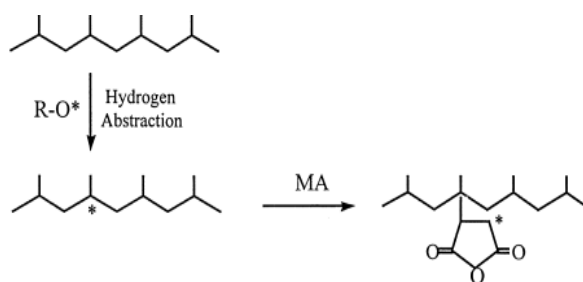


Рис. 16.4 – Модифікація поліолефінів малеїновим ангідридом

Іншим прикладом є композиції на основі акрилатів у поєднанні з хлорованими полімерними компонентами, які використовуються для модифікації полівінілхлориду (Рис. 16.5). У таких системах поєднання різних полімерів дозволяє досягти оптимального балансу між жорсткістю та еластичністю.

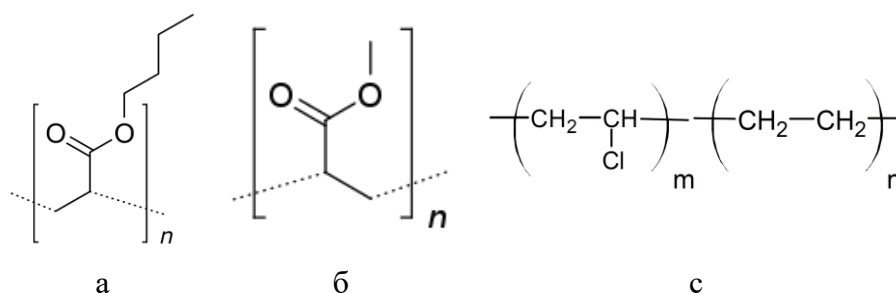


Рис. 16.5 – Структурні формули компонентів: а) бутилакрилат; б) метилакрилат; в) хлорований поліетилен

Окрему групу становлять модифікатори типу «ядро–оболонка», які характеризуються складною морфологією та високою ефективністю. Такі частинки мають еластомерну серцевину з низькою температурою склування, що забезпечує поглинання енергії удару, та жорстку оболонку, яка взаємодіє з полімерною матрицею (Рис. 16.6).

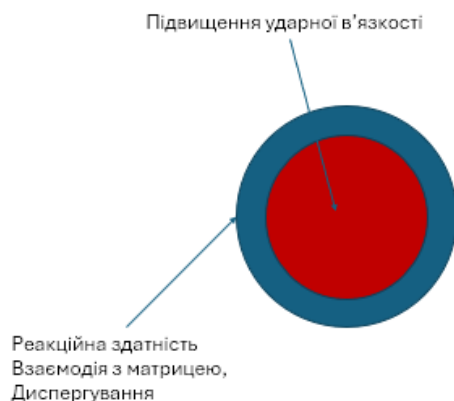


Рис. 16.5 – Структурні формули компонентів: а) бутилакрилат; б) метилакрилат; в) хлорований поліетилен

Як правило, оболонка формується з полі(метилметакрилату), що забезпечує добру сумісність з широким спектром полімерів. Важливою перевагою таких систем є можливість контролю розміру частинок на стадії синтезу, що дозволяє оптимізувати морфологію композиції.

Для досягнення максимальної ефективності модифікатори типу «ядро–оболонка» повинні бути рівномірно дисперговані у матриці та забезпечувати належний рівень міжфазної взаємодії. Це може бути реалізовано як через фізичну сумісність матеріалів оболонки з матрицею, так і шляхом введення реакційноздатних груп у структуру оболонки під час емульсійної полімеризації. У подальшому ці групи вступають у реакцію з полімерною матрицею під час переробки, формуючи міцний міжфазний зв'язок.

Іншим класом модифікаторів є матеріали на основі термопластичних еластомерів, які поєднують властивості термопластів і еластомерів. Такі системи здатні перероблятися традиційними методами переробки термопластів, одночасно забезпечуючи еластичні властивості, характерні для вулканізованих каучуків. До цієї групи належать стирольні блок-сополімери, термопластичні поліуретани, сополіестери та поліаміди. Їх застосування дозволяє отримувати матеріали з підвищеною ударною в'язкістю без необхідності складних технологічних процесів.

Переваги та недоліки модифікаторів на основі термопластичних еластомерів наведені в таблиці 16.1.

Таблиця 16.1 – Переваги та недоліки модифікаторів на основі термопластичних еластомерів (TPE)

Переваги	Недоліки
Придатні для вторинної переробки	Плавляться при підвищених температурах, що може обмежувати їх використання з деякими інженерними пластмасами
Мають типові еластичні властивості каучуків	Може виникати потреба у сушінні перед переробкою
Потребують мінімального або не потребують компаундування (без необхідності введення армуючих агентів, стабілізаторів чи систем вулканізації)	Обмежена кількість низькомодульних матеріалів, придатних для використання у TPE
Менш енергоємні у переробці	—

Основними перевагами термопластичних еластомерів є можливість вторинної переробки, наявність характерних еластичних властивостей та зниження енерговитрат у процесі виробництва. Крім того, вони часто не потребують додаткового компаундування або використання систем вулканізації,

що спрощує технологічний процес. Водночас існують певні обмеження їх застосування, пов'язані з термічною стабільністю, оскільки при підвищених температурах такі матеріали можуть втрачати свої властивості, що обмежує їх використання з деякими інженерними пластмасами. Додатково може виникати необхідність попереднього сушіння перед переробкою, а також обмеження, пов'язані з доступністю матеріалів з низьким модулем пружності (Таблиця 16.1).

Таким чином, сучасні підходи до модифікації ударної в'язкості полімерів базуються на використанні різних класів еластомерних добавок, що забезпечують ефективне поглинання та розсіювання енергії деформації. Оптимізація складу, морфології та міжфазної взаємодії дозволяє досягти високих експлуатаційних характеристик матеріалів і адаптувати їх до широкого спектра практичних застосувань.

Контрольні питання

1. Проаналізуйте роль дисперсної еластомерної фази у підвищенні ударної в'язкості полімерів та поясніть вимоги до її властивостей.
2. Порівняйте вплив температури склування модифікатора на ефективність зміцнення полімерів при різних температурних умовах експлуатації.
3. Обґрунтуйте значення міжфазної адгезії між модифікатором і полімерною матрицею та проаналізуйте способи її підвищення.
4. Проаналізуйте вплив сумісності полімерів на морфологію дисперсної фази та механічні властивості композицій.
5. Наведіть приклади поліолефінових еластомерів як модифікаторів та поясніть їх роль у зміцненні поліамідних і поліестерних систем.
6. Порівняйте різні типи модифікаторів ударної в'язкості за механізмом введення у полімер (реакційне зшивання та фізичне змішування).
7. Проаналізуйте будову та принцип дії модифікаторів типу «ядро–оболонка» і поясніть їх переваги порівняно з іншими системами.
8. Обґрунтуйте значення контролю розміру та дисперсності частинок модифікатора для досягнення високої ударної міцності.
9. Порівняйте властивості та області застосування термопластичних еластомерів як модифікаторів ударної в'язкості.
10. Проаналізуйте переваги та обмеження використання термопластичних еластомерів у композиціях з інженерними пластмасами.

Питання для самостійного опрацювання:

1. Проаналізувати вплив розміру та розподілу частинок еластомерної фази на механізми руйнування полімерних композицій та їх ударну в'язкість.

2. Дослідити кінетику формування міжфазної адгезії у реакційноздатних системах та її вплив на довготривалу стабільність матеріалів.
3. Проаналізувати особливості емульсійної полімеризації при синтезі модифікаторів типу «ядро–оболонка» та оцінити її вплив на контроль морфології частинок.
4. Оцінити вплив ступеня кристалічності полімерної матриці на ефективність дії модифікаторів ударної в'язкості.
5. Проаналізувати обмеження застосування термопластичних еластомерів у високотемпературних інженерних пластмасах та обґрунтувати можливі шляхи їх подолання.

Лекція 17. Диспергатори

Тема 10. Міжфазна взаємодія та стабілізація структури композитів

1. Основи процесу диспергування: стадії та міжчастинкові взаємодії
2. Стабілізація дисперсій: роль диспергаторів і механізми запобігання флокуляції

17.1. Основи процесу диспергування: стадії та міжчастинкові взаємодії

Диспергування та стабілізація твердих частинок у рідких середовищах є фундаментальним процесом у технології лакофарбових матеріалів, барвників і чорнил, що визначає експлуатаційні властивості кінцевого продукту. Весь процес складається з трьох етапів, починаючи з введення порошкоподібного матеріалу, який зазвичай складається з агломератів первинних частинок, у рідке середовище. Ці агломерати утримуються міжчастинковими силами притягання, що ускладнює подальше розділення.

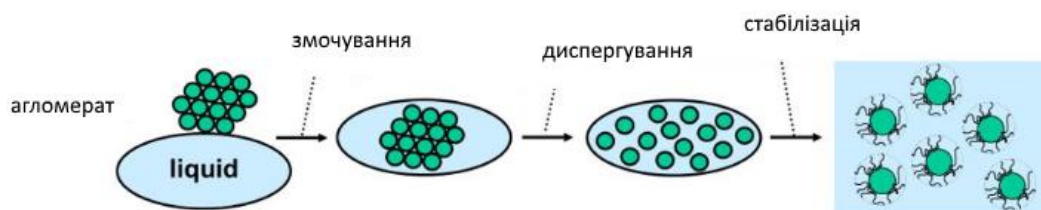


Рис. 17.1 – Схематичне зображення процесу диспергування

Ключовим початковим етапом є змочування, що полягає у витісненні повітря з поверхні частинок та внутрішнього об'єму агломератів рідиною. Для забезпечення належного змочування необхідно, щоб поверхневий натяг рідини був нижчим, ніж поверхнева енергія частинок. У випадках, коли співвідношення

поверхневого натягу рідини та поверхневої енергії твердих частинок є несприятливим, застосовуються змочувальні добавки, функція яких полягає у зниженні поверхневого натягу рідкої фази. Водночас використання таких добавок може супроводжуватися негативними ефектами, зокрема піноутворенням, зниженням адгезії між шарами покриття, підвищеною чутливістю до вологості та зменшенням твердості сформованої плівки. Важливо підкреслити, що у багатьох системах змочування може відбуватися ефективно без застосування додаткових агентів, а надмірне їх використання здатне навіть уповільнювати процес.

17.2. Стабілізація дисперсій: роль диспергаторів і механізми запобігання флокуляції

Наступним етапом є власне диспергування, яке полягає у руйнуванні агломератів та переході системи до стану, де частинки рівномірно розподілені в рідині. Через значні сили міжчастинкової взаємодії цей процес потребує введення значної механічної енергії. Реалізація диспергування здійснюється за допомогою спеціалізованого обладнання, зокрема дискових диспергаторів (Рис. 17.2), що працюють за рахунок сил зсуву.

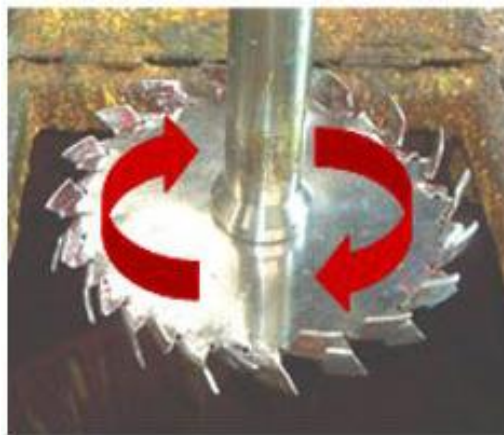


Рис. 17.2 – Дисковий диспергатор

Обертання зубчастого диска з високою швидкістю в середовищі рідини призводить до розриву агломератів і подрібнення частинок. Таким чином формується попередня дисперсія, яка характеризується ще недостатньо тонким розподілом частинок.

Для досягнення більш високого ступеня дисперсності застосовуються бісерні млини (Рис. 17.3), де реалізується комбінований механізм удару та перетирання.



Рис. 17.3 – Бісерний млин

У робочій камері, частково заповненій твердими намистинами, відбуваються інтенсивні зіткнення між ними, внаслідок чого агломерати, що знаходяться між намистинами, руйнуються на дрібніші фрагменти. Попередньо підготовлена дисперсія подається на вхід млина, а на виході формується система з необхідним гранулометричним складом, що відповідає вимогам до кінцевого продукту.

Після розділення частинок критично важливим є етап стабілізації, оскільки у відсутності стабілізуючих факторів частинки мають тенденцію до флокуляції - мимовільному склеюванню твердих частинок у рідині (Рис. 17.4).

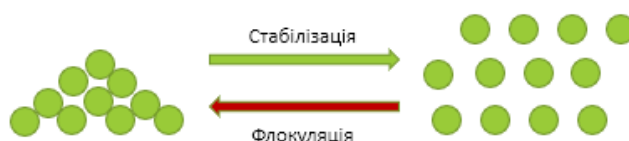


Рис. 17.4 – Схематичне зображення ефекту флокуляції

Для запобігання флокуляції застосовуються диспергатори – полімерні добавки, молекули яких здатні адсорбуватися на поверхні частинок. Адсорбція (або закріплення) забезпечується наявністю функціональних груп, які мають високу спорідненість до поверхні частинок і називаються якірними групами. У результаті адсорбції диспергатор формує навколо частинки стабілізуючий шар, що перешкоджає її зближенню з іншими частинками. Таким чином забезпечується колоїдна стабільність системи (Рис. 17.5).



Рис. 17.5 – Схематичне зображення процесу стабілізації

Одним із ключових механізмів стабілізації є електростатичне відштовхування, коли всі частинки набувають однакового заряду і, відповідно, відштовхуються одна від одної. Ефективність такого механізму залежить від параметрів системи, зокрема значення рН та концентрації електролітів у середовищі.

Таким чином, процес диспергування та стабілізації є багатостадійною системою взаємопов'язаних явищ, у якій кожен етап – змочування, механічне руйнування агломератів та подальша стабілізація – визначає ефективність наступного. Недостатня ефективність будь-якого з цих етапів призводить до зниження якості дисперсії та погіршення властивостей кінцевого матеріалу.

Контрольні питання

1. Поясніть механізм руйнування агломератів під час диспергування та обґрунтуйте необхідність підведення значної механічної енергії.
2. Порівняйте принцип дії дискового диспергатора та бісерного млина, проаналізувавши їх ефективність у досягненні різного ступеня дисперсності.
3. Охарактеризуйте роль сил зсуву у процесі диспергування та поясніть, як вони впливають на розподіл частинок у системі.
4. Проаналізуйте механізм ударно-фрикційної дії в бісерному млині та поясніть його переваги для тонкого подрібнення частинок.
5. Поясніть сутність явища флокуляції та проаналізуйте його вплив на властивості дисперсних систем.
6. Обґрунтуйте необхідність стадії стабілізації після диспергування та поясніть, які процеси відбуваються у разі її відсутності.
7. Охарактеризуйте механізм дії диспергаторів як полімерних добавок та поясніть роль адсорбції у забезпеченні стабільності системи.
8. Поясніть поняття «якірні групи» та проаналізуйте їх значення у процесі закріплення диспергатора на поверхні частинок.
9. Проаналізуйте механізм електростатичної стабілізації та поясніть вплив параметрів середовища, таких як рН і концентрація електролітів, на її ефективність.
10. Порівняйте умови стабілізації дисперсних систем у водних середовищах та обґрунтуйте причини переважного використання аніонної стабілізації у фарбах і чорнилах.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати вплив розміру та матеріалу бісеру у бісерних млинах на ефективність подрібнення та енергоспоживання процесу диспергування.

2. Дослідити взаємозв'язок між реологічними властивостями рідкої фази та ефективністю передачі механічної енергії під час диспергування.
3. Проаналізувати кінетику флокуляції в дисперсних системах та методи її кількісної оцінки.
4. Дослідити механізми адсорбції полімерних диспергаторів на поверхні різних типів частинок та їх залежність від хімічної природи поверхні.
5. Проаналізувати обмеження електростатичної стабілізації в умовах високої іонної сили середовища та обґрунтувати альтернативні підходи до стабілізації дисперсій.

Лекція 18 Європейське регулювання біополімерів і біоосновних добавок

Тема 11. Європейське регулювання біополімерів і композицій

1. Загальна архітектура європейського регулювання біоосновних пластиків
2. Рамкова політика ЄС щодо біопластиків, біорозкладних та компостувальних пластиків
3. Регламент (ЄС) № 2025/40 про упаковку та відходи упаковки
4. Директива (ЄС) 2019/904 щодо зменшення впливу певних виробів із пластику на навколишнє середовище

18.1. Загальна архітектура європейського регулювання біоосновних пластиків

Європейське регулювання біополімерів і біоосновних добавок не представлено у вигляді окремого спеціалізованого нормативного акта, а формується як система взаємопов'язаних регламентів, стратегічних документів і технічних стандартів. Такий підхід відповідає загальній політиці ЄС у сфері матеріалів, де біополімери розглядаються в контексті ширших напрямів – хімічної безпеки, управління відходами, пакувальних матеріалів і сталого розвитку. Відповідно, аналіз регуляторного поля потребує комплексного врахування кількох джерел, кожне з яких охоплює окремі аспекти їх застосування.

Ключовим концептуальним документом є комюніке Європейської Комісії «EU policy framework on biobased, biodegradable and compostable plastics» (2022), у якому визначено підходи до класифікації полімерів за походженням і здатністю до біодеградації. Документ чітко розмежовує поняття «біоосновний», «біорозкладний» та «придатний до компостування» і наголошує, що біоосновне походження матеріалу саме по собі не свідчить про його екологічну доцільність,

яка має оцінюватися з урахуванням повного життєвого циклу та відповідності принципам циркулярної економіки.

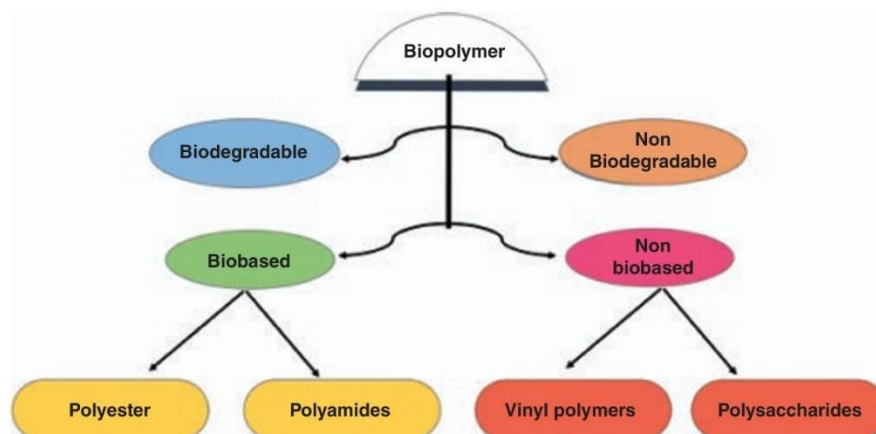


Рис. 18.1 – Класифікація біополімерів за походженням та біорозкладністю

Найбільш детально практичні аспекти застосування біополімерів регламентуються у сфері пакування. Регламент ЄС щодо пакування та пакувальних відходів (Packaging and Packaging Waste Regulation, 2025/40) встановлює вимоги до придатності матеріалів до переробки, повторного використання та мінімізації утворення відходів. У цьому нормативному полі біополімери не виділяються в окрему категорію, а оцінюються за загальними критеріями екологічної ефективності, аналогічними до вимог для традиційних полімерів нафтохімічного походження. Це обмежує їх застосування випадками, де забезпечується відповідність встановленим вимогам щодо поводження з матеріалом після використання.

Додаткові обмеження встановлюються Директивою «Single-Use Plastics Directive», (2019/904), яка закріплює принципову позицію ЄС: біоосновне або біорозкладне походження матеріалу не звільняє його від обмежень щодо одноразового використання. Регуляторна політика орієнтована не лише на сировинну природу матеріалів, а й на моделі їх споживання та загальний вплив на довкілля.

Біоосновні добавки до полімерів підпадають під дію загального хімічного регулювання, насамперед регламенту REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). У його межах оцінюються безпечність, токсикологічні властивості та екологічний вплив речовин незалежно від їхнього походження. Відповідно, біоосновні пластифікатори, стабілізатори та інші функціональні добавки проходять ті самі процедури реєстрації та оцінювання, що й синтетичні аналоги.

Окремий напрям регулювання охоплює матеріали, призначені для контакту з харчовими продуктами. Регламент Regulation (EU) No 10/2011

встановлює перелік дозволених речовин, обмеження їх міграції та вимоги до безпеки. На рисунку 18.2 Показано взаємозв'язок базового регламенту (ЄС) № 1935/2004 із спеціалізованими нормативними актами для різних груп матеріалів, зокрема полімерів.



Рис 18.2 – нормативно-правова система ЄС та США щодо регулювання матеріалів, призначених для контакту з харчовими продуктами.

Для біополімерів і відповідних добавок це має принципове значення, оскільки природне походження компонентів не є підставою для автоматичного допуску до харчового застосування.

Для глибшого розуміння контексту корисними є також аналітичні звіти, зокрема публікації Європейського агентства з довкілля (ЕЕА), які розглядають практичні виклики використання біорозкладних і компостованих пластиків. Вони підкреслюють, що ефективність таких матеріалів значною мірою залежить від наявності відповідної інфраструктури та стандартів, зокрема для промислового компостування.

Узагальнюючи, можна зазначити, що європейська система регулювання біополімерів базується на інтегрованому підході, де поєднуються вимоги до хімічної безпеки, управління відходами та сталого використання ресурсів. Біоосновність матеріалу сама по собі не є визначальним фактором — ключове значення мають його функціональні властивості, поведінка в системах переробки та загальний вплив на довкілля. Такий підхід забезпечує високий рівень контролю, але водночас ускладнює впровадження нових матеріалів, вимагаючи комплексної оцінки на всіх етапах їх життєвого циклу.

Документ Європейської Комісії 2022 року «EU policy framework on biobased, biodegradable and compostable plastics COM (2022) 682» є рамковим політичним текстом, мета якого — дати цілісне пояснення, яким чином Європейський Союз бачить місце біоосновних, біорозкладних та компостованих пластиків у переході до циркулярної, ресурсоефективної та кліматично нейтральної економіки (Рис. 18.3).

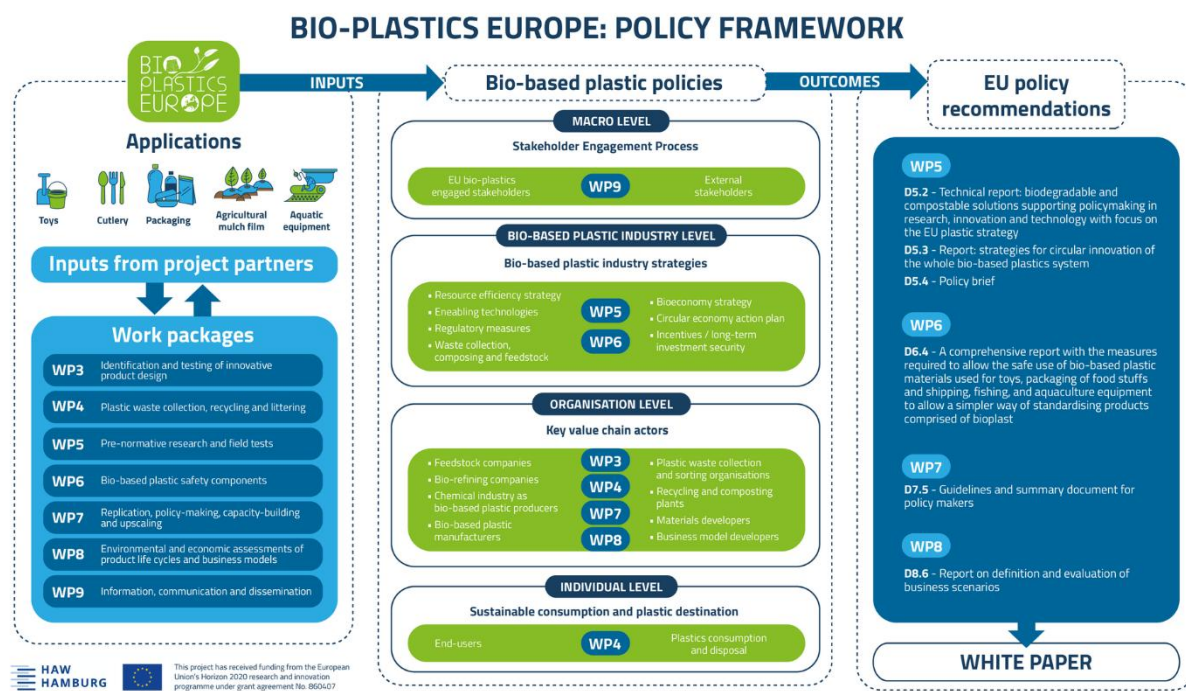


Рис. 18.3 – Концептуальна схема політики та впровадження біопластиків у ЄС

Його головна ідея полягає в тому, що жодна з цих категорій пластиків не повинна розглядатися як автоматично «краща» або екологічно безпечна лише через походження сировини чи здатність до розкладання.

Комісія прямо підкреслює, що такі матеріали можуть давати переваги лише за певних умов, а без належного регулювання, маркування, оцінки життєвого циклу та правильної інфраструктури поводження з відходами вони можуть навіть посилювати вже наявні проблеми – пластикове забруднення, викиди парникових газів, втрату біорізноманіття або конкуренцію за земельні ресурси. Документ виходить з того, що в ЄС пластики загалом мають розглядатися передусім через призму ієрархії «зменшення споживання – повторне використання – переробка», а не через просту заміну одного типу пластику іншим. Саме тому це повідомлення не пропонує спрощеної формули на кшталт «біопластики є рішенням», а навпаки – вбудовує їх у суворішу систему оцінки екологічної доцільності.

На початку документа Європейська Комісія формує політичний контекст, пов'язуючи регулювання пластиків із ключовими стратегічними ініціативами

ЄС, зокрема Європейським зеленим курсом, Планом дій щодо циркулярної економіки, Стратегією щодо пластиків, планом «нульового забруднення» та ґрунтовою стратегією.

Важливим тлом є й те, що в Європі, попри багаторічні зусилля, у 2020 році лише близько 14% пластикових відходів було перероблено всередині ЄС, тоді як решта спалювалася, захоронювалася, втрачалася в довкіллі або експортувалася. Це означає, що базова модель поводження з пластиками лишається переважно лінійною.

Водночас очікуване зростання світового виробництва пластмас підсилює актуальність переходу до циркулярних підходів. У цьому контексті біоосновні, біорозкладні та компостовані пластики сприймаються не як універсальний вихід, а як одна з можливих частин ширшої трансформації (Таблиця 18.1).

Таблиця 18.1 – Основні терміни у сфері біопластиків

Термін	Визначення
Біоосновні	Полімери, у яких джерелом вуглецю є біомаса; можуть бути як біорозкладними, так і небіорозкладними.
Біорозкладні	Матеріали, здатні до мікробіологічного розкладу з утворенням CO ₂ , води, мінеральних сполук і біомаси (або метану в анаеробних умовах); ступінь і швидкість розкладу залежать не лише від хімічної структури, а й від умов середовища.
Здатні до компостування	Підгрупа біорозкладних пластиків, призначена для розкладання в контрольованих умовах (індустріальне компостування або анаеробне зброджування).

Таким чином, на рівні цих визначень документ руйнує найпоширеніший міф: «біопластик» не є науково чи регуляторно точним терміном, бо він може означати дуже різні матеріали з абсолютно різними властивостями.

Окремий великий блок присвячено біоосновним пластикам. Комісія виходить із того, що хімічне виробництво і надалі потребуватиме вуглецевої сировини, тому ключовим є перехід від викопних джерел до відновлюваних. Використання біомаси розглядається як один із шляхів декарбонізації, особливо у випадку застосування органічних відходів і побічних продуктів. Такий підхід дозволяє зменшити конкуренцію з продовольчим сектором і сприяє розвитку біоекономіки. У документі згадується й більш широка політична орієнтація ЄС: прагнення, щоб щонайменше 20% вуглецю в хімічних продуктах і пластиках походило зі сталих невикопних джерел. Проте цей орієнтир не означає безумовного схвалення будь-якого нарощування частки біосировини. Комісія

неодноразово підкреслює, що біоосновність сама по собі ще не робить продукт сталим.

Саме тому наступний підрозділ стосується вмісту біоосновної складової та того, як її правильно декларувати. Тут документ займає доволі жорстку позицію проти грінвошингу. Відсутність обов'язкових критеріїв «біоосновний» компенсується рекомендаціями щодо використання кількісних, перевірюваних показників. Коректною вважається не загальна екомаркетингова фраза, а конкретне формулювання на кшталт: «продукт містить 50% біоосновного пластику». Перевага надається радіовуглецевим методам визначення біогенного вуглецю, тоді як підходи mass balance визнаються недостатньо надійними без високого рівня прозорості. Це один із ключових практичних висновків документа: у регуляторній логіці ЄС має значення не лише те, що матеріал містить біосировину, а й те, чи можна це чесно й точно довести.

Виробництво біомаси пов'язане з використанням земельних і водних ресурсів та може спричиняти негативні екологічні наслідки, включаючи зміну землекористування, втрату біорізноманіття та конкуренцію з продовольчим виробництвом. У зв'язку з цим пріоритет надається вторинній біомасі — відходам і побічним продуктам. Використання первинної біомаси допускається лише за умови її сталого походження. Важливим концептом виступає принцип каскадного використання біомаси: вона має спрямовуватися насамперед туди, де створює вищу додану вартість, тобто, зокрема, в матеріали, а не відразу в біоенергію. При цьому перевага надається довговічним виробам, оскільки короткоживучі продукти не забезпечують суттєвого кліматичного ефекту через швидке повернення вуглецю в атмосферу. Додатково наголошується на необхідності вдосконалення LCA-методологій для коректної оцінки впливу біоосновних пластиків протягом усього життєвого циклу.

Найбільш складною і, мабуть, найважливішою є частина, присвячена біорозкладним і компостованим пластикам. Його ключовий принцип полягає в тому, що біорозкладність не повинна розглядатися як виправдання утворення відходів або їх неналежного видалення. Маркування «біорозкладний» чи «придатний для компостування» не повинно формувати у споживача уявлення про допустимість викидання продукції у довкілля.

Екологічна доцільність біорозкладних матеріалів визначається їх здатністю повністю розкладатися у конкретно визначених умовах і в обмежені часові рамки. Поведінка таких матеріалів істотно залежить від середовища: матеріал, що розкладається в ґрунті, може не демонструвати аналогічних властивостей у водному середовищі. У зв'язку з цим біорозкладність розглядається як контекстно-залежна характеристика, яка повинна супроводжуватися чітким зазначенням умов і тривалості розкладу. Заявлені

характеристики мають бути кількісно визначеними, а не загальними. Крім того, не рекомендується застосовувати такі твердження до виробів із високим ризиком засмічення, зокрема одноразової продукції.

Для таких застосувань сертифіковані біорозкладні плівки можуть бути корисною альтернативою, але лише за наявності належних стандартів. Водночас документ прямо застерігає: заміна звичайного пластику біорозкладним у короткоживучих виробках, зокрема одноразовій упаковці, не розглядається як ефективна стратегія, оскільки не сприяє переходу до циркулярної моделі.

18.2. Рамкова політика ЄС щодо біопластиків, біорозкладних та компостувальних пластиків

Окрему увагу приділено складу матеріалів. Біорозкладні та компостовані пластики є складними системами, що містять полімерну матрицю та добавки, які можуть визначати їх токсикологічні властивості. Комісія підкреслює, що такі матеріали не є автоматично безпечнішими за традиційні пластики. Добавки повинні бути нетоксичними, здатними до безпечного розкладу та не чинити негативного впливу на довкілля. Водночас інформація про їх склад має бути прозорою та доступною для всіх зацікавлених сторін.

Таблиця 18.2 – Умови та обмеження використання компостованих пластиків

Критерій	Опис
Доцільність використання	Лише за умови покращення збору біовідходів і відсутності погіршення якості компосту
Типові застосування	Пакети для біовідходів, стікери, чайні пакетики, капсули для кави
Інфраструктура	Необхідна наявність систем збору та переробки
Маркування	Тільки для сертифікованих матеріалів із чіткими інструкціями утилізації
Домашнє компостування	Обмежене через нестабільні умови та відсутність гарантій повного розкладу

Індустріально компостовані пластики розглядаються як доцільні лише за умови, що їх використання сприяє ефективнішому збиранню біовідходів і не погіршує якість компосту. Потенційно виправданими є застосування у виробках, що складно відокремлюються від органічних відходів (наприклад, пакети для біовідходів, стікери, чайні пакетики, капсули для кави). Однак ефективність таких рішень залежить від наявності відповідної інфраструктури збору та переробки. Маркування «придатний для компостування» має застосовуватися виключно до сертифікованих матеріалів і супроводжуватися чіткими інструкціями щодо утилізації. Домашнє компостування оцінюється обережно через нестабільність умов і відсутність гарантій повного розкладу.

У завершальній частині документа окреслено напрями подальших досліджень і політики. Пріоритетом є розробка матеріалів, що поєднують використання відновлюваної сировини з можливістю повторного використання та переробки, а у відповідних випадках й контрольованого біорозкладу. Підкреслюється необхідність удосконалення методів оцінки життєвого циклу, вивчення процесів розкладання в реальних умовах, впливу добавок і поведінкових аспектів споживання. На міжнародному рівні ЄС прагне просувати свої підходи через Базельську конвенцію, переговори щодо глобального договору про пластикове забруднення, майданчики COT та міжнародну стандартизацію.

Таким чином, документ послідовно формує підхід, за яким біоосновні, біорозкладні та компостовані пластики можуть відігравати позитивну роль лише за умови їх інтеграції в циркулярну економіку, використання сталої сировини, безпечного складу, коректного маркування та обмеженого, функціонально обґрунтованого застосування.

18.3. Регламент (ЄС) № 2025/40 про упаковку та відходи упаковки

Регламент Європейського Союзу «Regulation (EU) 2025/40 on packaging and packaging waste» базується на підході, за яким пакування є необхідним елементом економіки, але водночас одним із ключових джерел споживання ресурсів і утворення відходів. За оцінками ЄС, на пакування припадає близько 40% використання пластиків і 50% паперу, а пакувальні відходи становлять приблизно 36% твердих побутових відходів. Тому документ ставить за мету не просто покращити збір і переробку відходів, а охопити весь життєвий цикл пакування – від його проектування та складу до повторного використання, сортування, переробки і впливу на здоров'я людини та довкілля.

Одним із ключових принципів є гармонізація вимог у межах внутрішнього ринку ЄС. Перехід від директиви до регламенту спрямований на усунення фрагментації національних підходів і формування єдиних, обов'язкових для застосування правил. Новий регламент має уніфікувати підходи, зробити вимоги конкретнішими й легше застосовними та забезпечити рівні умови для економічних операторів. Він поширюється на все пакування, яке вводиться в обіг у ЄС, і на всі пакувальні відходи, незалежно від матеріалу або сфери застосування. Документ поширюється на всі види пакування та пакувальних відходів незалежно від матеріалу і сфери використання, а також уточнює класифікацію пакування (первинне, вторинне, транспортне) та критерії його віднесення до відповідної категорії. Наприклад, деякі вироби, що продаються порожніми і можуть виконувати функцію пакування, не вважаються ним

автоматично, тоді як етикетки на фруктах чи одноразові капсули для чаю та кави в певному контексті вже розглядаються саме як пакування.

Регламент інтегрує сферу пакування в ієрархію поводження з відходами, де пріоритет надається запобіганню їх утворенню. Це означає, що на першому місці стоїть не переробка, а запобігання утворенню відходів, зменшення маси та об'єму пакування, усунення непотрібного пакування, а також розвиток систем повторного використання. Лише після цього йдеться про переробку, причому не будь-яку, а таку, що дозволяє зберігати матеріали в економічному обігу на високому якісному рівні. Саме тому документ системно поєднує чотири великі блоки: мінімізацію пакування, повторне використання, придатність до переробки і використання вторинної сировини.

Вимоги до мінімізації пакування передбачають, що його маса та об'єм не повинні перевищувати рівень, необхідний для виконання функцій (захист продукту, логістика, гігієна, безпека, маркування та відповідність нормативним вимогам). У Додатку IV встановлено критерії оцінки, які враховують механічний і хімічний захист продукції, стабільність під час транспортування, сумісність із виробничими процесами, гігієнічні вимоги та інші функціональні аспекти. Таким чином, регламент не вимагає мінімізації за будь-яку ціну, а орієнтується на усунення невиправданої надлишковості. Особливо це стосується електронної комерції: регламент вводить правила щодо порожнього простору в упаковці, щоб обмежити практику, коли товари пересилаються у коробках значно більшого розміру, ніж потрібно.

Другим ключовим блоком регламенту є забезпечення придатності пакування до переробки. Документ переходить від декларативного підходу до формалізованої концепції *design for recycling* (дизайн, орієнтований на переробку), відповідно до якої пакування повинно бути таким, щоб після перетворення на відходи його можна було окремо зібрати, відсортувати і переробити. При цьому запроваджується класифікація рівнів придатності до переробки, які наведені в таблиці 18.3.

Таблиця 18.3 – Класи придатності пакування до переробки

Клас	Характеристика	Регуляторний статус
A	Висока придатність	Бажаний рівень
B	Середня придатність	Мінімально допустимий з 2038 р.
C	Обмежена придатність	Граничний рівень
< C	Непридатне	Заборонено

З 2030 року пакування повинно відповідати критеріям придатності до переробки за дизайном, а з 2035 року — також підтверджуватися можливістю

фактичної переробки в промислових масштабах. Пакування нижче класу С визнається технічно неперероблюваним, а з 2038 року для допуску на ринок вимагатиметься щонайменше рівень В. Таким чином, придатність до переробки стає обов'язковою, кількісно визначеною характеристикою, пов'язаною з регуляторним допуском продукції.

У цьому контексті розкривається поняття high-quality recycling (високоякісна переробка). Пріоритет надається переробці, що забезпечує збереження властивостей матеріалу на рівні, достатньому для його повторного використання у подібних застосуваннях, зокрема у виробництві нового пакування. Це особливо важливо для пластикових потоків, де «downcycling» (зниження якості при переробці) тривалий час був домінуючою практикою.

Третім стратегічним елементом є встановлення обов'язкових вимог до вмісту переробленого матеріалу, передусім у пластиковому пакуванні. Регламент вводить мінімальні порогові значення частки рециклата з урахуванням типу пакування та умов контакту з продукцією, з подальшим їх підвищенням у перспективі до 2040 року. Водночас передбачено винятки для категорій із підвищеними вимогами до безпеки, зокрема з-під цієї вимоги виводяться певні чутливі сфери, як первинне пакування лікарських засобів, контактнo-чутливе пакування для медичних виробів, окремі категорії пакування для дитячого харчування та спеціального медичного харчування.

Важливим є те, що біоосновне пластикове пакування не отримує автоматичних регуляторних преференцій. Регламент передбачає окрему оцінку його технологічного розвитку та екологічної ефективності протягом трьох років після набрання чинності з можливістю подальшого встановлення спеціалізованих вимог. Таким чином, біопоходження матеріалу не розглядається як самостійний критерій сталості, а оцінюється в межах загальних принципів циркулярності, безпечності та ефективного використання ресурсів.

Окремий блок регламенту присвячений хімічній безпеці пакування (Таблиця 18.4). Документ інтегрується з ширшою хімічною політикою ЄС, зокрема регламентом REACH, законодавством щодо матеріалів, що контактують із харчовими продуктами, та стратегією «екологічно чисте середовище».

Таблиця 18.4 – Обмеження небезпечний речовин у пакуванні

Речовина/група	Обмеження
PFAS	Обмеження для контакту з їжею
Бісфенол А	Контроль і обмеження
Важкі метали	Pb, Cd, Hg, Cr(VI)
Загальний підхід	Оцінка протягом усього життєвого циклу

Пакування оцінюється з урахуванням наявності небезпечних речовин усього життєвого циклу, включно зі стадіями відходів і переробки. Особливу увагу приділено пер- і поліфторалкільним сполукам (PFAS), для яких передбачено обмеження у пакуванні, що контактує з харчовими продуктами. Також враховується ризик, пов'язаний із бісфенолом А, та зберігаються обмеження щодо важких металів (свинець, кадмій, ртуть, шестивалентний хром). Регламент також передбачає обмеження окремих форматів пакування. Починаючи з 2030 року забороняється введення в обіг визначених категорій пакування, що визнаються надлишковими або екологічно не виправданими (відповідно до Annex V). Передбачено винятки, зокрема для мікропідприємств за відсутності технічно або інфраструктурно здійснених альтернатив.

Суттєвий акцент зроблено на повторному використанні. Пакування класифікується як багаторазове лише за умови його інтеграції у функціональну систему, що включає збирання, повернення та повторне введення в обіг. Виробники або інші економічні оператори зобов'язані забезпечувати такі системи, зокрема через створення стимулів для повернення тари. Передбачається встановлення мінімальної кількості циклів використання для окремих категорій пакування, що переводить поняття reusable у вимірювану характеристику.

У сфері запобігання відходам встановлено кількісні цілі для держав-членів: зменшення утворення пакувальних відходів на душу населення щонайменше на 5% до 2030 року, на 10% до 2035 року та на 15% до 2040 року (порівняно з рівнем 2018 року). Додатково стимулюється скорочення саме пластикових відходів. Також передбачається, що держави можуть застосовувати додаткові інструменти — економічні стимули, розширену відповідальність виробника, національні плани запобігання відходам, заходи для розвитку багаторазових систем, а також навіть стимулювання подачі водопровідної води в закладах харчування у багаторазовому форматі.

Важливим механізмом є розширена відповідальність виробника (EPR). Виробники або уповноважені організації несуть фінансову та організаційну відповідальність за управління відходами пакування. Внески в межах EPR підлягають модулюванню залежно від екологічних характеристик пакування, зокрема його придатності до переробки. Регламент також встановлює вимоги до реєстрації виробників, звітності та контролю діяльності організацій відповідальності.

Окремий розділ присвячено маркуванню. Передбачається впровадження уніфікованої системи інформування споживачів щодо правил поводження з пакуванням після використання, зокрема щодо роздільного збору та належного потоку відходів. Це є необхідною умовою підвищення ефективності сортування та якості переробки.

Загалом регламент відображає перехід від підходу, орієнтованого на управління відходами, до моделі превентивного регулювання, яка визначає вимоги до пакування ще на етапі його проектування та допуску на ринок. Якщо раніше головним питанням було, що робити з пакувальними відходами після використання, то тепер ключове питання звучить інакше: яке пакування взагалі має право бути створеним і введеним в обіг на ринку ЄС.

18.4. Директива (ЄС) 2019/904 щодо зменшення впливу певних виробів із пластику на навколишнє середовище

Директива 2019/904 є одним із центральних інструментів Європейського Союзу у боротьбі з пластиковим забрудненням, зокрема морським сміттям. У документі підкреслюється, що пластик, попри свою функціональність і низьку вартість, широко використовується в короткоживучих застосуваннях, які не передбачають повторного використання або ефективної переробки. Це формує лінійну модель споживання, що призводить до накопичення відходів і їх потрапляння в навколишнє середовище. Саме тому директива спрямована не лише на поводження з відходами, а й на зміну моделей виробництва і споживання.

Метою директиви є запобігання та зменшення негативного впливу окремих пластикових виробів на довкілля і здоров'я людини, а також стимулювання розвитку циркулярної економіки. Особливий акцент зроблено на морському середовищі, оскільки значна частка пластикових відходів у ЄС потрапляє саме у водойми. У документі наведено, що 80–85 % морського сміття становить пластик, причому близько 50 % - це одноразові пластикові вироби, а ще 27 % - рибальське спорядження.

Регулювання має селективний характер і поширюється на ті категорії продукції, які найчастіше потрапляють у довкілля (Таблиця 18.5), що дозволяє зосередити регуляторні заходи на найбільш значущих джерелах забруднення.

Таблиця 18.5 – Категорії продукції, що підпадають під регулювання

Категорія	Приклади
Одноразові вироби	Посуд, трубочки, ватні палички
Пакування	Контейнери для їжі та напоїв
Засоби гігієни	Вологі серветки, гігієнічні вироби
Тютюнова продукція	Фільтри сигарет
Пакети	Пластикові пакети
Рибальське спорядження	Сітки, снасті

Ключовим концептуальним положенням є визначення того, що саме вважається пластиком. Директива використовує адаптоване визначення, яке

охоплює полімерні матеріали з добавками, включаючи біоосновні та біорозкладні пластики. Це має принципове значення: документ прямо зазначає, що такі матеріали не є природними і підлягають тому самому регулюванню, що й традиційні пластики.

Директива передбачає комплекс регуляторних інструментів (Таблиця 18.6).

Таблиця 18.6 – Основні регуляторні інструменти Директиви (ЄС) 2019/904

Інструмент	Суть
Заборона	Вироби з доступними альтернативами (посуд, трубочки, EPS, оксо-пластики)
Скорочення споживання	Для продукції без альтернатив
Вимоги до дизайну	Прикріплені кришки, вміст вторинної сировини
Маркування	Інформація про наявність пластику та утилізацію
Розширена відповідальність виробника (EPR)	Покриття витрат на збір, очищення, інформування
Цілі збору	Окремий збір пластикових пляшок
Інформаційні кампанії	Освіта споживачів

Зокрема, запроваджується заборона на введення в обіг окремих одноразових пластикових виробів, для яких існують доступні альтернативи (столові прибори, тарілки, трубочки, ватні палички тощо), а також виробів з оксо-розкладних полімерів і спіненого полістиролу. Ці обмеження спрямовані на зниження утворення відходів і запобігання формуванню мікропластику.

Для продукції, яка не має повноцінних альтернатив, встановлюються вимоги щодо скорочення споживання, що реалізуються через економічні та адміністративні механізми з урахуванням вимог безпеки та гігієни.

Третій блок стосується вимог до дизайну продукції. Зокрема, передбачено конструктивні рішення, що зменшують втрати компонентів (наприклад, прикріплення кришок до пляшок), а також встановлено мінімальні показники вмісту вторинної сировини.

Четвертий важливий механізм — маркування продукції. Для низки виробів (наприклад, вологих серветок або гігієнічних засобів) вводиться обов'язкове інформування споживача про наявність пластику і про правильні способи утилізації.

Ключовим економічним механізмом є розширена відповідальність виробника (EPR), яка передбачає покриття витрат на збір, обробку відходів, очищення довкілля та інформаційні кампанії. Також ще одним важливим елементом є встановлення цільових показників окремого збору пластикових відходів, зокрема пляшок. Директива також приділяє значну увагу інформуванню та поведінці споживачів. Держави-члени повинні проводити

кампанії, які пояснюють шкоду пластикового забруднення, доступні альтернативи і правильні способи поводження з відходами. При цьому фінансування таких заходів покладається на виробників у рамках EPR.

Узагальнюючи, директива 2019/904 формує системний підхід до регулювання пластикових виробів, що базується на пріоритеті запобігання утворенню відходів, розвитку багаторазових рішень, обмеженні найбільш проблемних продуктів і відповідальності виробника за повний життєвий цикл продукції. Вона також чітко визначає, що біоосновні та біорозкладні полімери інтегруються у загальну систему вимог і повинні відповідати принципам циркулярної економіки

Це означає, що розвиток таких матеріалів у ЄС можливий лише за умови їх відповідності принципам циркулярної економіки, реальної перероблюваності або обґрунтованого застосування в специфічних нішах.

Контрольні питання

1. Поясніть, яким чином побудована загальна архітектура регулювання біоосновних пластиків у ЄС та чому вона не представлена єдиним нормативним актом.
2. Проаналізуйте роль рамкового документа COM(2022) 682 у формуванні політики ЄС щодо біопластиків.
3. Порівняйте поняття biobased, biodegradable та compostable пластиків і поясніть їх принципові відмінності.
4. Обґрунтуйте, чому біоосновне походження матеріалу не гарантує його екологічної доцільності.
5. Охарактеризуйте вимоги регламенту (ЄС) 2025/40 до пакування та поясніть їх значення для біополімерів.
6. Поясніть, яким чином директива про одноразові пластики впливає на використання біорозкладних матеріалів.
7. Проаналізуйте роль регламенту REACH у регулюванні біоосновних добавок до полімерів.
8. Розкрийте значення оцінки життєвого циклу (LCA) у визначенні доцільності використання біополімерів.
9. Поясніть принципи сталого використання біомаси в контексті політики ЄС.
10. Оцініть підхід ЄС до використання біорозкладних та компостованих пластиків у різних сферах застосування.

Питання для самостійного опрацювання

1. Проаналізувати особливості та обмеження радіовуглецевих методів визначення біоосновного вмісту полімерів.
2. Дослідити вплив інфраструктури поводження з відходами на ефективність використання біорозкладних пластиків.
3. Порівняти підходи ЄС до регулювання біополімерів із підходами інших регіонів (США, Китай).
4. Проаналізувати ризики грінвошингу у сфері біопластиків та способи їх запобігання.
5. Дослідити взаємозв'язок між дизайном пакування (design for recycling) і можливістю використання біоосновних матеріалів.

Рекомендована література

1. M. Subramanian *Plastics Additives and Testing* – Wiley: Scrivener, 2013.- 228 p.
2. *Plastic Additives: Chemical Reference Standards* Accu Standard, 2007. – 40 p.
3. Ernest W. Flick *Plastics Additives: An Industrial Guide*. Noyes Publications, William Andrew Publishing, New York 2002. – 745 P.
4. Inamuddin *Green Polymer Composites Technology: Properties and Applications*; CRC Press, 2016;
5. Kabasci S., Stevens C. (eds.) *Bio-Based Plastics: Materials and Applications* Wiley, 2014. – 388 p. (Wiley series in renewable resources)
6. Choo V.K. *Fundamentals of composite materials*. – Delavere:Knowen academic press, inc., 1990. – 313 p.
7. Voet V., Jager J., Folkersma R. *Plastics in the Circular Economy* De Gruyter, 2021. — 301 p. — ISBN 978-3-11-066675-5.
8. Iannace S., Park C.B. (Eds.) *Biofoams: Science and Applications of Bio-Based Cellular and Porous Materials* CRC Press, 2016. — 456 p.