

А. Ф. Мануленко, доцент; М. М. Ревяко, профессор; П. О. Максимов, магистрант

## КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВТОРИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

In this work the technological method of polymeric waste modification (predominantly polyolefins and polystyrene derivatives) is researched. Different means of polymer's mixtures strengthening and property improving are given. The technology of additions inserting into polymer mixtures matrix for properties improving is underlined.

Создание композиционных материалов на основе смесей полимеров является в настоящее время одним из важнейших направлений разработки и производства новых полимерных материалов [1, 2, 3]. Интенсификация производства и применения таких материалов обусловлена благоприятным сочетанием стоимости и свойств нескольких компонентов в одном материале, улучшением характеристик отдельных составляющих при смешении, реализацией в полимерных смесях показателей и свойств, недостижимых для отдельных полимеров [4]. Это позволяет использовать крупнотоннажные полимерные материалы для создания за короткий промежуток времени новых полимерных материалов с необходимыми свойствами, не требуя больших дополнительных капиталовложений, что является экономически наиболее выгодным, чем синтез новых полимеров.

В конце прошлого столетия полимерные смеси составляли более 30% потребления всех полимерных материалов, и интерес к полимерным смесям и модифицированным полимерам не ослабевает, о чем свидетельствует большой поток научных публикаций и патентов по созданию материалов на основе смесей полимеров, исследованию их свойств и процессов, протекающих при смешении полимеров [5].

Не менее актуальным в настоящее время является изучение свойств и процессов, протекающих при переработке и применении материалов, полученных из отходов пластмасс.

В реальных условиях (за исключением технологических отходов полимерных материалов, образующихся на перерабатывающих предприятиях) полимерные отходы и вторичные материалы на их основе представляют собой многокомпонентные системы (в основном смеси). Основное количество полимерных отходов составляют полиолефины, стиролсодержащие полимеры, поливинилхлорид и ПЭТФ.

Полимерные отходы, являющиеся ценным сырьем, из-за неоднократного термического воздействия в процессе переработки и изготовления изделий, а также влияния воздействия окружающей среды при эксплуатации обладают

несколько сниженными эксплуатационными характеристиками.

Целью настоящей работы является создание композиционных материалов на основе модифицированных вторичных полимеров и их смесей и исследование некоторых служебных характеристик полученных материалов.

Для исследования применяли агломерат вторичного полипропилена (ПП вт. а), полученный из отходов ориентированных ПП-нитей, шпагата, пленки, тканей, вторичный полипропилен (ПП вт. о) – из технологических отходов ориентированной полипропиленовой лески Ø 2,5–3 мм и вышедших из употребления изделий, содержащих ориентированную ПП-леску и вторичные ПЭВД, ПП, ПЭНД и УПС в виде гранул неправильной формы (дробленка). В качестве модифицирующих добавок для улучшения свойств вторичных полимеров и их смесей использовали ПА-6 производства ПО «Химволокно» и дивинилстирольный термоэластопласт ДСТ-45 с содержанием стирола 45 мас. % производства РФ.

Образцы для исследования вторичных полимеров и композиций на их основе получали методом литья под давлением механических смесей компонентов композиций при технологических режимах, характерных для базовых термопластов.

Физико-механические характеристики полученных композиций определяли по действующим стандартам.

Технологические характеристики материалов – температуру плавления и вязкость расплава устанавливали по общепринятым методикам.

Анализ характеристик композиционных материалов на основе термопластически совмещенных ПП вт. а, ПП вт. о и модифицирующих добавок ПА-6 и ДСТ-45 свидетельствует об улучшении физико-механических характеристик ПП вт. а и ПП вт. о (рис. 1–4).

В зависимости от содержания полимерного модификатора наблюдается эффект увеличения прочности, относительного удлинения при разрыве, ударной вязкости и изменения значений показателя текучести расплава.

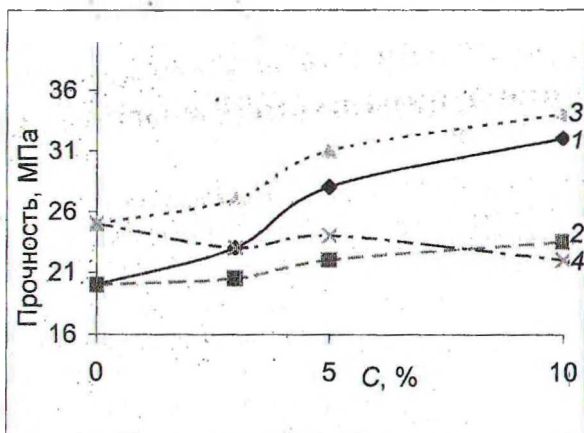


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве ПП вт. а (1, 2) и ПП вт. о (3, 4) от содержания ПА-6 (1, 3) и DST-45 (2, 4)

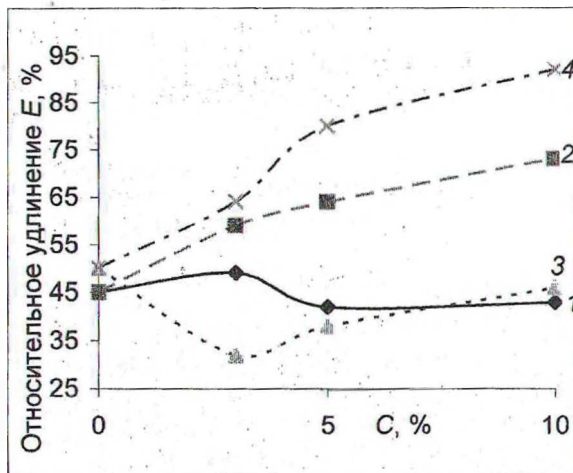


Рис. 4. Зависимость  $E$  ПП вт. а (1, 2) и ПП вт. о (3, 4) от содержания ПА-6 (1, 3) и DST-45 (2, 4)

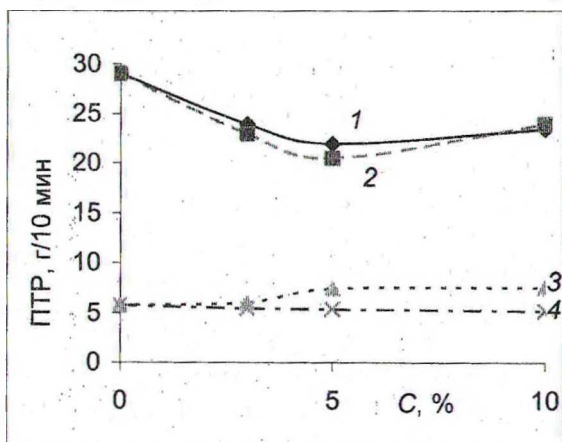


Рис. 2. Зависимость ПТР ПП вт. а (1, 2) и ПП вт. о (3, 4) от содержания ПА-6 (1, 3) и DST-45 (2, 4)

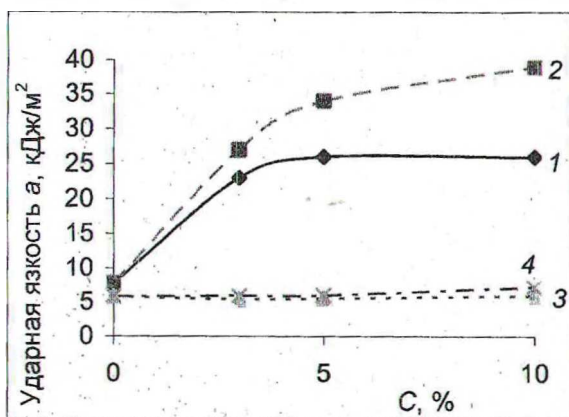


Рис. 3. Зависимость  $a$  ПП вт. а (1, 2) и ПП вт. о (3, 4) от содержания ПА-6 (1, 3) и DST-45 (2, 4)

Известно, что при переработке полимер подвергается воздействию высоких температур, сдвиговых напряжений и окислению. Это приводит к изменению структуры материала и, следовательно, к изменению эксплуатационных и технологических свойств. При высоких сдвиговых воздействиях молекулярная масса полимера снижается [6].

Для полипропилена с понижением молекулярной массы растет степень кристалличности [7]. Кроме того, полипропилен из-за высокого содержания С-Н-связей очень чувствителен к окислению, в результате чего образуются в основном низкомолекулярные продукты. Поскольку окислению подвержены в основном аморфные области, то ударная вязкость, относительное удлинение и прочность при разрыве материала уменьшаются [6].

Известно, что для оценки и контроля свойств вторичных полимерных материалов предпочтение отдается определению ударной вязкости и прочности при изгибе как наиболее чувствительным показателям изменения структуры материала [8].

Введение во вторичный полипропилен малых добавок модифицирующих полимеров ПА-6 и DST-45 позволяет приостановить протекание процессов деструкции и несколько повысить физико-механические показатели материалов (рис. 1). Это подтверждается изменением ПТР исследованных композиций (рис. 2). Повышенный ПТР указывает на снижение ММ материала, а пониженный – на эффекты сшивания и разветвления [8]. По нашему мнению, протекающие процессы структурирования при введении во вторичный ПП малых количеств ПА-6 и DST-45 компенсируют отмеченные ухудшения свойств полимеров. При этом невысокая степень структурирования (сшивания), снижая эластичность, улучшает и стабилизирует вязкость.

Для оценки характера распределения полимерных модифицирующих добавок в объеме базового полимера были изготовлены модельные образцы аналогичных смесей на основе первичного полипропилена и модифицирующих добавок.

Исследование морфологии сколов модельных образцов подтверждает наличие агрегатов модифицирующей фазы с размерами 1–10 мкм, равномерно распределенной в объеме базового полимера.

Частицы ПА-6 в объеме ПП имеют вид, близкий к сферическому, а частицы ДСТ-45 более разнообразны по форме и размерам (рис. 5).

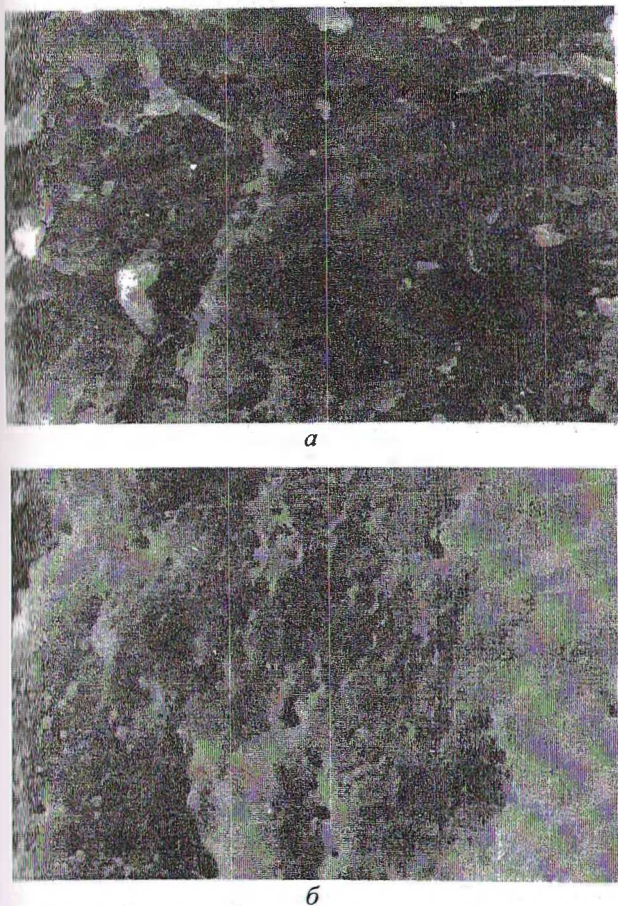


Рис. 5. Распределение частиц модификатора в объеме ПП: а – ПП + 5% ДСТ-45; б – ПП + 5% ПА-6 (увеличение  $\times 150$ )

По нашему мнению, эффект увеличения прочности и ударной вязкости и изменения вязкости (ПТР) обусловлен образованием армирующих агрегатов модифицирующей фазы ПА-6 и ДСТ-45 в объеме вторичного ПП, а также протеканием сополимеризационных механохимических реакций при совмещении компонентов материала в процессе переработки, приводящих к образованию сополимерных и блок-сополимерных продуктов в переходных слоях на границе раздела фаз, обладающих повышенной стойкостью к внешним воздействиям. Подобные явления были отмечены ранее для других полимеров с аналогичными модификаторами [9].

Отмеченные эффекты более ярко выражены для композиций на основе ПП вт. о. При этом

ПА-6 придает композициям более высокую прочность, жесткость и в некоторой степени ПТР. ДСТ-45 повышает эластичность. Как следствие, увеличивается относительное удлинение при некотором снижении прочностных характеристик.

Для ПП вт. а введение ПА-6 и ДСТ-45 значительно повышает ударную вязкость, несколько снижает ПТР при постоянном значении прочности и относительного удлинения, за исключением 5–10% содержания ДСТ-45.

Аналогичные процессы и эффекты повышения физико-механических характеристик и изменения реологических свойств отмечены и для композиций на основе смесей вторичных стиролсодержащих полимеров и полиолефинов состава 50 : 50, модифицированных малыми количествами блок-сополимера ДСТ-45 (рис. 6–9).

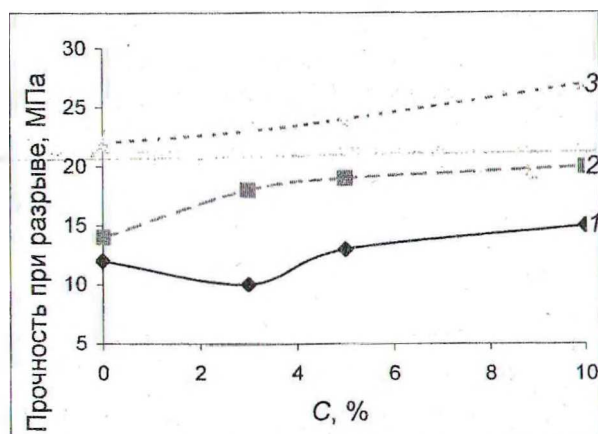


Рис. 6. Зависимость прочности при разрыве смесей ПЭВД + УПС (1), ПЭНД + УПС (2), ПП + УПС (3) от содержания ДСТ-45

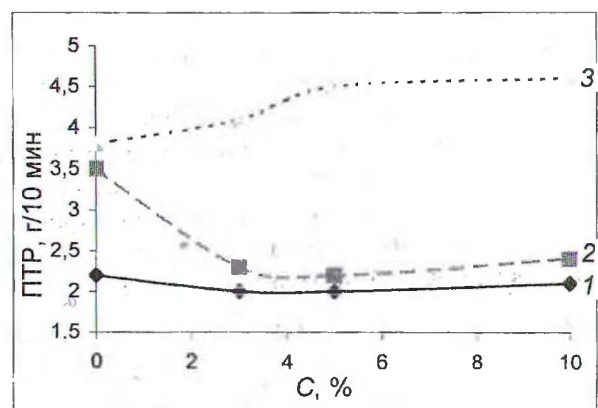


Рис. 7. Зависимость ПТР смесей ПЭВД + УПС (1), ПЭНД + УПС (2), ПП + УПС (3) от содержания ДСТ-45

Повышение физико-механических характеристик обусловлено, вероятно, армирующим действием частиц полимера, являющегося

дисперсной фазой, равномерно распределенной в объеме композиции, и структурирующе-армирующим действием модифицирующей добавки ДСТ-45, расположенной в переходных слоях на границе раздела фаз.

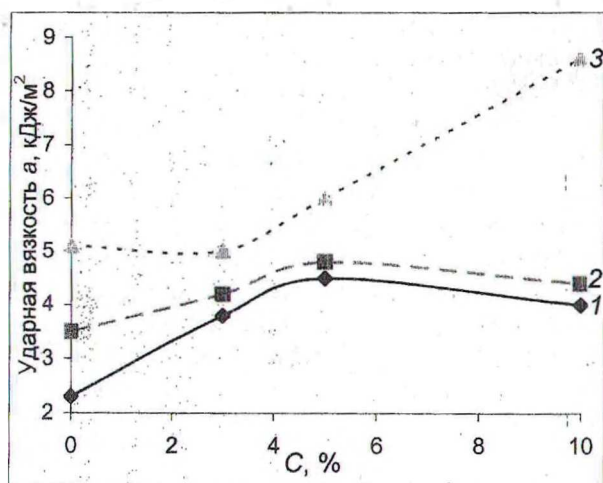


Рис. 8. Зависимость  $a$  смесей ПЭВД + УПС (1), ПЭНД + УПС (2), ПП + УПС (3) от содержания ДСТ-45

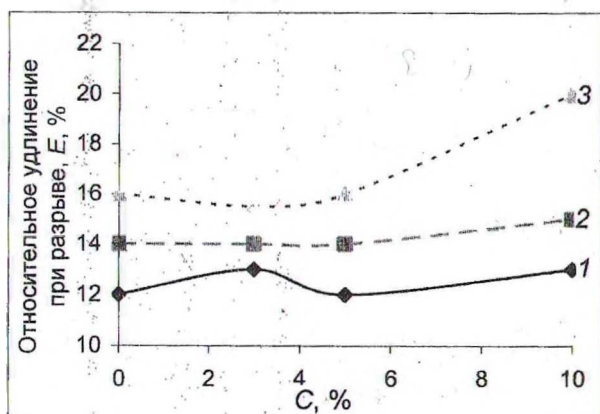


Рис. 9. Зависимость  $E$  смесей ПЭВД + УПС (1), ПЭНД + УПС (2), ПП + УПС (3) от содержания ДСТ-45

Изменение и стабилизация реологических свойств композиции происходит в основном за счет образования в переходных слоях полимерных и блок-сополимерных продуктов между дисперсной фазой и модифицирующей добав-

кой, а также между дисперсионной средой и модификатором, что способствует структурированию полимерной смеси, изменению реологических характеристик и повышению физико-механических свойств полученных композиций [4, 10].

Таким образом, проведенными исследованиями было установлено, что на базе вторичных полимеров при введении в их состав модифицирующих полимерных добавок можно создавать полимерные композиционные материалы с заданными свойствами для изготовления изделий технического назначения.

## Литература

1. Полимерные смеси / Под ред. Д. Псла и С. Ньюмана. – М.: Мир, 1981. – 455 с.
2. Беспалов Ю. А., Коноваленко Н. Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. – Л.: Химия, 1981. – 87 с.
3. Смесы конструкционных термопластов. Обзор. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 60 с.
4. Мануленко А. Ф. Создание абразивостойких триботехнических материалов на основе смесей «Термопласт-термоэластопласт»: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Гомель, 1987. – 16 с.
5. Песецкий С. С., Богославский А. А. Смесевые полиамидные композиции и технология их получения (обзор) // *Материалы, технологии, инструмент.* – 1999. – № 2. – С. 27–38.
6. Thinius K. Stabilisierung und Altering von Plastwerkstoffen Weinheim: Verlag Chemie GmbH. 1969.
7. Schleede D., Schulde F. Stabilisierung von Polypropylene // *Plastverarbeiter.* – 1961. – Bd. 11. – Н. 3. – S. 130–136.
8. Beizail M., Zaidi S.H. Vererber und Stabilizirung Polyolefinen // *Kunststoffe.* – 1974. – Ed. 22. – Н. 4. – S. 171–172.
9. Струк В. А., Мануленко А. Ф. Коляго Г. Г. Конструкционные материалы на основе технологических отходов. – Мн.: БелНИИНТИ, 1987. – 40 с.