

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СЕМИНОГ ВІТА ВАЛЕНТИНІВНА

УДК 678.762:678.046.7: 542.06:678-13

СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ
КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІОЛЕФІНІВ ТА
ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ РІДКИХ КАУЧУКІВ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ (Семиног В.В.)

Науковий керівник: Мишак Володимир Дмитрович,
кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Семиног В. В. Структура та фізико-хімічні властивості полімерних композитів на основі модифікованих поліолефінів та функціоналізованих рідких каучуків. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних наук НАН України, Київ, 2019.

Аналіз літературних даних і патентних джерел показав, що проблеми рециклінгу вторинного поліетилену (ВПЕ) та відпрацьованої гумової крихти (ГК) є одними із пріоритетних. Зважаючи на зростаючі масштаби відходів, можна констатувати, що як модифікація ВПЕ, так і створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) на основі ВПЕ та ГК набуває все більшої актуальності. Це потребує нових підходів до створення ефективних модифікаторів і компатибілізаторів, розробки технологічних прийомів модифікації ВПЕ і отримання ПКМ на базі системи ВПЕ-ГК, вивчення хімізму процесів, які протікають при цьому, встановлення особливостей структури і її зв'язку з властивостями розроблених матеріалів.

Дисертація присвячена розробці нових методів модифікації ВПЕ, ГК, розробці компатибілізаторів для одержання ПКМ на їх основі з покращеними експлуатаційними характеристиками, дослідженню особливостей структуроутворення та властивостей отримуваних матеріалів.

Робота здійснювалась в двох головних напрямках. Перший з них пов'язаний з механо-хімічною модифікацією ВПЕ різними хімічними реагентами, перелік яких наведено вище, з метою підвищення його експлуатаційних характеристик до рівня вихідного поліетилену. Другий напрямок базується на використанні ВПЕ для створення ПКМ з підвищеними експлуатаційними показниками, в якій наповнювачем виступає дисперсна ГК.

Вивчено закономірності перебігу процесу механо-хімічної модифікації в розплаві вторинного поліетилену в присутності малих добавок гексаметилентетраміну (ГМТА) та резотропіну (РУ) - продукту взаємодії

резорцину з ГМТА. З літературних даних відомо, що ГМТА та РУ використовуються як прискорювачі вулканізації еластомерних матеріалів. Водночас, в науковій літературі відсутні відомості про використання ГМТА для модифікації термопластичних полімерів. В процесі досліджень було проведено механо-хімічну модифікацію вторинного поліетилену ГМТА та РУ, за їх вмісту 0,1-10% мас., шляхом гомогенізації в екструдері та прямого пресування зразків для досліджень.

Методом піролітичної мас-спектрометрії встановлено, що під дією зсувних деформацій та температурних полів в процесі їх спільної екструзії відбувається розпад ГМТА та РУ на активні фрагменти різної хімічної будови, які ініціюють структурування ВПЕ. В результаті перебігу таких процесів у фазі модифікованого полімеру утворюється зшиті структури, які впливають на термічні, фізико-механічні, динамічні, адгезійні та інші характеристики композицій. Досліджено структуру та властивості модифікованого ВПЕ. Методом рентгенографії встановлено, що послідовне введення у матрицю ВПЕ малих добавок ГМТА та РУ впливає на кристалічну структуру полімеру. Згідно результатів цих досліджень послідовне збільшення вмісту ГМТА та РУ у об'ємі ВПЕ викликає поступове зменшення розміру мікрообластей гетерогенності (кристалітів та аморфних мікробластей) та дефектизацію кристалітів полімерної матриці (ВПЕ), тоді як зміна рівня гетерогенності структури композитів має екстремальний характер, досягаючи максимального значення за вмісту модифікуючої добавки 0,5 % мас. Зокрема, вимірювання вмісту гель-фракції показало її поступове збільшення до 38 % (ГМТА) і 59 % (РУ) за вмісту добавки до 1 % мас., що пов'язано із структуруванням і зростанням вмісту зшитих структур в об'ємі композиції. Дослідження фізико-механічних характеристик композицій ВПЕ з різним вмістом модифікаторів показали, що за оптимальних концентрацій модифікатора (0,1 – 1,0 %) відбувається підвищення показників – на 17-33% для міцності при розриві та на 150-200% для відносного видовження. Показники адгезійної міцності зразків модифікованого ВПЕ до сталі та алюмінію зростають в 2-3 рази в порівнянні з

вихідним ВПЕ. Використання ГМТА і РУ в якості модифікуючих добавок до ВПЕ, дає можливість отримати частково зшиті полімерні матеріали із підвищеними фізико-механічними характеристиками. Одержані результати досліджень композицій на основі ВПЕ з різним вмістом ГМТА та РУ показали високу ефективність їх використання як модифікуючих добавок до ВПЕ.

Іншим напрямком досліджень з модифікації ВПЕ було створення КПМ на основі ВПЕ, модифікованих за допомогою КЕВА, з різним вмістом вінілацетатних (ВА) груп. Кополімери належать до класу поліолефінів і мають подібну будову вуглеводневого ланцюгу, що може забезпечити сумісність цих компонентів і покращить відповідно фізико-механічні характеристики композицій за рахунок утворення специфічних взаємодій: водневих зв'язків, донорно-акцепторних або ін. Для вивчення впливу модифікувальної дії КЕВА з вмістом ВА груп 13, 28, 33% на властивості композитів на основі ВПЕ формували зразки композицій з вмістом КЕВА від 1 до 20 % мас.

Результати досліджень адгезії отриманих композицій до алюмінію показали суттєве покращення показників вже при додаванні 1 % мас. КЕВА. Максимальні значення адгезійної міцності спостерігаємо за вмісту КЕВА 5-10 % мас., які перевищують аналогічні значення вихідного ВПЕ в 8-12 разів. Дослідження реологічних характеристик композицій показало, що введення добавок КЕВА в матрицю ВПЕ впливає на енергію активації течії розтопу, яка має тенденцію до зростання як від вмісту ВА груп в кополімері, так і від зростання вмісту самого кополімеру в композиціях. Спостерігається суттєве зниження ефективної в'язкості композицій (в 1,5 рази), тобто знижуються енергетичні затрати на переробку композицій.

Другим напрямком роботи було створення компатибілізаторів для одержання полімерних гумонаповнених композитів з покращеними характеристиками на основі ВПЕ та ГК. Першорядним аспектом при створенні і регулюванні характеристик ПКМ – є утворення міцного адгезійного зв'язку між полімерною матрицею і наповнювачем. З цією метою було розроблено

компатибілізатори на основі рідких каучуків (РК) з функціональними групами (епоксидними, ізоціанатними).

Для отримання олігодієнів з функціональними епоксидними групами використовувалися промислові рідкі каучуки марок СКДН-Н і ПБН. Функціоналізацію каучуків проводили методом епоксидування за реакцією Прилежаєва. Каучуки оброблялися надкислотами, що утворюється реакцією *in situ*, при взаємодії органічної кислоти і перекису водню. Як органічну кислоту використовували мурашину. В результаті окиснення подвійних зв'язків каучуку системою перекис водню - мурашина кислота утворюється продукт, який містить епоксидну групу, що було підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та титрування. Досліджено залежність реакції епоксидування від температури і часу її проходження. Вміст введених епоксидних груп складав 16 %.

Для одержання компатибілізаторів на основі РК з ізоціанатними групами в роботі був використаний низькомолекулярний дієновий каучук з кінцевими гідроксильними групами марки "Krasol LBH-3000". На його основі були синтезовані макродіізоціанат (МДІ) та олігодієн з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксимом (*n*-ХДО) ізоціанатними групами. МДІ одержували шляхом взаємодії олігодієну "Krasol LBH" та 2,4-; 2,6-толуїлендіізоціанату (80/20), за мольного співвідношення $\text{OH:NCO}=1:2$. Хімічну будову синтезованого МДІ досліджено методом ІЧ-спектроскопії.

Створено ПКМ на основі ВПЕ і ГК з використанням синтезованих олігодієнів як компатибілізаторів. Методом рентгенографії встановлено, що отримані композити є аморфно – кристалічними системами, ефективний розмір кристалітів для отриманих ПКМ дорівнює приблизно 7,4 нм. Дослідження фізико-механічних характеристик показало, що введення ізоціанатних або епоксидних груп у синтезовані рідкі каучуки, приводить до зростання показників відносного видовження в 2-3 рази.

Для унеможливлення взаємодії модифікатора з вологою повітря під час підготовки гумопластичної композиції вперше розроблено метод синтезу олігодієнів з кінцевими блокованими *n*-ХДО ізоціанатними групами. Кінетичні

закономірності взаємодії олігодієндіізоціанату та *n*-ХДО досліджували методом ІЧ-спектроскопії. За температури 120°C відбувається деблокування олігодієндіуретаноксиму, в результаті чого утворюються МДІ та *n*-ХДО. При введенні в гумопласти МДІ реагує з функціональними групами, що присутні у вторинних ГК та ВПЕ, в результаті чого утворюються додаткові хімічні зв'язки, які сприяють структуруванню гумопласту. Встановлено, що використання олігодієну з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами як компатибілізатора при одержанні полімерних композицій на основі ВПЕ–ГК, приводить до суттєвого покращення їх фізико-механічних характеристик (міцність при розриві зростає в 2 рази, а відносне видовження - на 150 %).

Встановлено, що ефективність дії компатибілізаторів на структуру та властивості отримуваних ПКМ залежить від хімічної природи кінцевої групи і її реакційної здатності та їх вмісту в системі. Ці результати свідчать про перспективність використання блокованих олігодієнів в практичних процесах, пов'язаних із створенням нових технологій з утилізації відходів ВПЕ і ГК.

Методом омилення проведено функціоналізацію КЕВА. Визначено ефективність використання гідроксилвмісних КЕВА як компатибілізаторів для полімерних композитів на основі ВПЕ та ГК, так і матриці при створенні гумонаповнених ПКМ. Отримано композиційні матеріали на основі частково омиленого КЕВА з ГК для визначення ефективності використання олігодієну з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами як компатибілізатора. Підтверджено хімізм процесу компатибілізації, досліджено властивості отриманих композитів. Встановлено, що наявність реакційноздатних груп в вихідних компонентах значно покращує суміщення між компонентами та суттєво підвищує фізико-механічні характеристики композитів (міцність при розриві зростає в 1,5 рази, а відносне видовження - на 150 %).

Розроблено нові композиційні полімерні матеріали з покращеними експлуатаційними властивостями на основі вторинної полімерної та еластомерної сировини, що дозволить вирішити проблему їх утилізації та має практичне значення з екологічного та економічного точок зору.

Ключові слова: вторинний поліетилен, гумова крихта, модифікація, компатибілізація, полімерні композити, структура, властивості.

Список публікацій здобувача

1. Мишак В.Д. Вивчення впливу гексаметилентетраміну на структуру та властивості вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, В.І. Штомпель, С.М. Остапук, В.В. Семиног // Полімерний журнал. – 2005. – Т. 27, № 3. – С. 154-160.
2. Мишак В.Д. Дослідження в'язко-пружних, теплофізичних, термомеханічних властивостей модифікованого вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, О.О. Бровко, Е.Г. Привалко, В.В. Семиног // Полімерний журнал. – 2005. – Т. 27, № 4. – С. 278-285.
3. Мишак В.Д. Полімерні композити на основі термопластів та дисперсної гумової крихти / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, Н.А. Бусько, В.В. Семиног // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, № 3. – С. 246-254.
4. Мышак В.Д. Модификация резиновой крошки для использования в композициях резинопластов / В.Д. Мышак, В.П. Бойко, В.В. Агеева, Л.В. Ермольчук, В.В. Семиног, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев // Полімерний журнал. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 137-142.
5. Мишак В.Д. Вплив добавок сополімеру етилену з вінілацетатом на фізико-механічні властивості композитів на основі вторинного поліетилену і дисперсної гумової крихти / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, С.М. Остапук, В.К. Грищенко, Є.В. Лебедев // Полімерний журнал. – 2007. – Т. 29, № 4. – С. 320-327.
6. Мишак В.Д. Регулювання властивостей сумішей вторинних термопластів полімерними добавками / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Е.В. Лебедев // Полімерний журнал. – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 244-250.
7. Мишак В.Д. Вплив модифікуючих добавок на структуру та властивості вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Є.В. Лебедев,

В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, А.П. Сировець // Полімерний журнал.- 2010.- Т. 32, № 2.- С.144-152.

8. Мишак В.Д. Реологічні властивості композицій на основі вторинного поліетилену, що містять добавки кополімерів етилену з вінілацетатом і подрібнений еластомерний наповнювач / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, В.В. Семиног, В.К. Грищенко, О.М. Сірик, Г.П. Сировець // Полімерний журнал. - 2010. - Т. 32, № 4. - С. 305-312.

9. Мишак В.Д. Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилена, резиновой крошки и жидких каучуков с реакционноспособными функциональными группами / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Л.В. Ермольчук, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев // Полімерний журнал. - 2013. - Т. 35, № 2. – С. 179-185.

10. Мишак В.Д. Функционализация сополимеров этилена с винилацетатом методом алкоголиза и их свойства / В.Д. Мышак, В.К. Грищенко, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев // Вопросы химии и химической технологии.- 2013.- № 5, С. 38-44.

11. Мишак В.Д. Дослідження властивостей композиційних полімерних матеріалів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом та гумової крихти, модифікованих скритими макродіізоціанатами / В.Д. Мишак, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, В.В. Семиног // Полімерний журнал.- 2016.-Т.38, №1, - С.381-386.

12. Мишак В.Д. Масс-спектрометрические исследования процесса пиролиза вторичного полиэтилена модифицированного гексаметиленetetрамином / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий // Полимерные материалы и технологии.- 2016.-№ 2, - С. 62-67.

13. Myshak V. The study of the process of modification of secondary polyethylene with hexamethylenetetramine / V. Myshak, V. Seminog, T. Dmytrieva, V. Bortnitsky // Chemistry & Chemical Technology. 2016. - Vol. 10, № 3. P. 299-304.

14. Myshak V. Modified composites based on poly(ethylene-vinyl acetate) and crumb rubber. / V. Myshak, V. Seminog, V. Grishchenko, A. Barantsova // Chemistry

& Chemical Technology. 2017. - Vol. 11, № 4. - P. 454–458.

15. Патент України на корисну модель 88379 Україна МПК⁵¹ С 08 J 11/00, С 08 L 23/00, С 08 К 5/00. Полімерна композиція “Гумопласт М” / В.В. Семиног, В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, Н.А. Бусько – Опубл. 11.03.2014 . – Бюл. № 5.

16. Патент України на корисну модель 88774 Україна МПК⁵¹ С 08 L 23/06. Полімерна композиція / В.В. Семиног, В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, В.К. Грищенко – Опубл. 25.03.2014 . – Бюл. № 6.

17. Семиног В.В. Модификация резиновой крошки в композициях резинопластов / Л.В. Ермольчук, В.В. Семиног // IV Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 29 травня-2 червня 2006 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 129.

18. Семиног В.В. Отримання функціоналізованих рідких каучуків та хімічна модифікація гумопластів / В.Д. Мишак, В.П. Бойко, В.В. Семиног, Л.В. Єрмольчук // XIV Наукова конференція “Львівські хімічні читання”, 26-29 травня 2013 р.: збірник наукових праць. – Львів, 2013. – С. Т34.

19. Семиног В.В. Функционализированные жидкие каучуки, как модификаторы полимерных композиций / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), 24-27 июня 2013г.: тезисы докладов.- Гомель, 2013.- С.259.

20. Semynog V. Rheological properties of recycled polyethylene and compositions based on it with rubber crumb that contain additives of ethylene vinyl acetate copolymers / V. Myshak, O. Siryk, V. Semynog // The 2nd International Conference on Rheology and Modeling of Materials Miskolc-Lillafüred, October 5-9, 2015.: book of abstract.- Hungary, 2015.- P.57.

21. Семиног В.В. Модификация сополимеров этилена с винилацетатом методом алкоголиза для их использования в полимерных композиционных материалах / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.В. Агеева // Международная научная конференция “Перспективные полимерные материалы и технологии” 22-23

октября 2015 г.- Киев, 2015.- С. 141-146.

22. Seminog V.V. Functionalization of ethylene-vinyl acetate copolymers by alkaline alcoholysis and their properties / V.D. Mishak, V.V. Seminog // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods processing of polymer composites and nanocomposites”, 18.-19.02.2015.: book of abstract.- Lviv, 2015.- P. 26.

23. Семиног В.В. Химическое модифицирование вторичного полиэтилена резотропином / В.Д. Мишак, В.В. Семиног // VI Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», 3-7 октября 2016 г.: тезисы докладов. – Иваново, - С. 183.

24. Семиног В.В. Функціоналізація жидких каучуків і резинової крошки перкислотами *in situ* / В.Д. Мишак, В.В. Семиног // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 17–18 березня 2017 р.: тези доповідей. - Житомир, 2017.- С. 198-203.

25. Семиног В.В. Механо-хімічне модифікування вторинного поліетилену гексаметилентетраміном / В.Д. Мишак, В.В. Семиног // 14-а Українська конференція з високомолекулярних сполук ”ВМС-2018”, 15-18 жовтня 2018 р.: тези доповідей. – Київ, 2018. – С. 245-246.

SUMMARY

Seminog V.V. Structure and physicochemical properties of polymer composites based on modified polyolefins and functionalized liquid rubbers. - Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a Candidate of Chemical Sciences Degree in specialty 02.00.06. – macromolecular chemistry. – Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

An analysis of the literature and patent sources has shown that recycling of secondary polyethylene (SPE) and spent rubber crumbs (RC) is a priority. Given the increasing scale of waste, it can be stated that both the modification of the SPE and the

creation of polymer composite materials (PCM) based on the SPE and RC is becoming increasingly relevant. This requires new approaches to the creation of effective modifiers and compatibilizers, the development of technological techniques for the modification of SPE and obtaining PCM on the basis of the SPE-RC system, the study of the chemistry of the processes that proceed, the establishment of features of the structure and its relationship with the properties of the materials developed.

The dissertation is devoted to the development of new methods of modification of secondary thermoplastics and elastomers, the development of compatibilizers for PCM with improved performance characteristics, based on SPE and RC, the study of the features of structure formation and properties of the obtained materials. The work was carried out in two main directions. The first of these is related to the mechanical and chemical modification of SPE by various chemical reagents, the list of which is given above, in order to increase its performance to the level of the polyethylene. The second direction is based on the use of SPE for the creation of high-performance PCM, in which the filler is a dispersed RC.

The regularities of the process of mechanochemical modification in the melt of secondary polyethylene in the presence of small additives of hexamethylenetetramine (HMTA) and resotropin (RU), a product of the interaction of resorcinol with HMTA, were studied. It is known from the literature that HMTA and RU are used as accelerators for the vulcanization of elastomeric materials. At the same time, there is no information in the scientific literature about the use of HMTA for modifying thermoplastic polymers. In the course of the research, mechanical and chemical modification of the secondary polyethylene of HMTA and RU was carried out, with their content of 0.1-10 wt.% by homogenization in the extruder and direct pressing of the samples for research.

Pyrolytic mass spectrometry has revealed that, under the action of shear deformations and temperature fields, in the process of their joint extrusion, the decomposition of HMTA and RU into active fragments of different chemical structure, which initiate SPE structuring occurs. As a result of such processes in the phase of the modified polymer, crosslinked structures are formed that affect the thermal, physico-

mechanical, dynamic, adhesion and other characteristics of the compositions. The structure and properties of modified SPE are investigated. The method of X-ray revealed that sequential introduction of small additives of HMTA and RU into the matrix of SPE influences the crystalline structure of the polymer. According to the results of these studies, a consistent increase in the content of HMTA and RU in the volume of SPE causes a gradual decrease in the size of the micro-regions of heterogeneity (crystallites and amorphous microblasts) and the defectification of the crystallites of the polymer matrix (SPE), whereas the change in the level of heterogeneity of the structure of the structure is maximal, the content of the modifying additive of 0.5% wt. In particular, the measurement of the content of the gel fraction showed its gradual increase to 38% (HMTA) and 59% (RU) in the content of the additive to 1 wt.%, Which is associated with the structuring and growth of the content of the crosslinked structures in the volume of the composition.

Studies of the physico-mechanical characteristics of SPE compositions with different content of modifiers have shown that at optimal modifier concentrations (0.1 - 1.0%), there is an increase of parameters - by 17-33% for tensile strength and by 150-200% for relative elongation. The adhesive strength of the modified SPE samples to steel and aluminum increased by 2-3 times compared to the original SPE. The use of HMTA and RU as modifying additives to the SPE, makes it possible to obtain partially crosslinked polymeric materials with high physical and mechanical characteristics. The results of studies of SPE-based compositions with different HMTA and RU content have shown that they are highly effective as modifying additives to SPE.

Another area of research on SPE modification has been the creation of PCM based on SPE modified with copolymer of ethylene with vinyl acetate (CEVA) with different vinyl acetate (VA) groups. Copolymers belong to the class of polyolefins and have a similar structure of the hydrocarbon chain, which can ensure the compatibility of these components and improve the physical and mechanical characteristics of the compositions by forming specific interactions: hydrogen bonds, donor-acceptor or other. To study the effect of the modifying effect of CEVA with the content of VA groups 13, 28, 33% on the properties of composites based on SPE formed samples of

compositions with the content of CEVA from 1 to 20% of the mass.

The results of studies of the adhesion of the obtained compositions to aluminum showed a significant improvement in performance already with the addition of 1 wt.%. CEVA. The maximum values of adhesive strength are observed for the content of CEVA of 5-10% wt., which exceed the same values of the original SPE 8-12 times. The study of the rheological characteristics of the compositions showed that the introduction of CEVA additives in the SPE matrix affects the activation energy of the melt flow, which tends to increase both from the content of VA groups in the copolymer and from the content of the copolymer in the compositions. There is a significant decrease in the effective viscosity of the compositions (1,5 times), that is the energy costs of processing the compositions are reduced.

The second area of work was the creation of compatibilizers for the production of polymeric rubber-filled composites with improved characteristics based on SPE and RC. The primary consideration when creating and adjusting the characteristics of a PCM is to form a strong adhesive bond between the polymeric matrix and the filler. To this end, liquid rubber (LR) based compatibilizers with functional groups (epoxy, isocyanate) have been developed.

Industrial liquid rubbers of the SKDN-H and PBN brands were used to obtain oligodienes with functional epoxy groups. The functionalization of rubbers was carried out by the method of epoxidation by the Prilezhev reaction. The rubbers were treated with the acid formed by the in situ reaction with the interaction of organic acid and hydrogen peroxide. Formic acid was used as the organic acid. As a result of the oxidation of the double bonds of the rubber system with hydrogen peroxide - formic acid, a product containing the epoxy group is formed, which has been confirmed by IR spectroscopy and titration. The dependence of the epoxidation reaction on the temperature and time of its passage is investigated. The content of the introduced epoxy groups was 16%.

Low molecular weight diene rubber with finite hydroxyl groups of the Krasol LBH-3000 brand was used in the work to obtain RC-based isocyanate-based compatibilizers. On its basis, macrodiisocyanate (MDI) and oligodiene with terminal

blocked *p*-quinondioxime (*p*-QDO) isocyanate groups were synthesized. MDI was obtained by the interaction of oligodiene "Krasol LBH" and 2,4-; 2,6-toluylenediisocyanate (80/20), at a molar ratio of OH: NCO = 1: 2. The chemical structure of the synthesized MDI was investigated by IR spectroscopy.

PCM were developed based on SPE and RC using synthesized oligodienes as compatibilizers. The X-ray method revealed that the obtained composites are amorphous - crystalline systems, the effective crystallite size for the obtained PCM is approximately 7.4 nm. The study of physical and mechanical characteristics showed that the introduction of isocyanate or epoxy groups in synthesized LR, leads to an increase in the ratio of elongation by 2-3 times.

To prevent the modifier from interacting with the humid air during the preparation of the gumplastic composition, a method for the synthesis of oligodienes with finely blocked *p*-QDO isocyanate groups was first developed. The kinetic regularities of the interaction of oligodienediisocyanate and *p*-QDO were investigated by IR spectroscopy. At 120°C, the oligodienediurethanoxime is released, resulting in the formation of MDI and *p*-QDO. When introduced into rubber plastics, MDI reacts with the functional groups present in secondary RC and SPE, resulting in the formation of additional chemical bonds that contribute to the structuring of the rubber layer. It is established that the use of oligodiene with finite blocked *p*-QDO isocyanate groups as a compatibilizer in obtaining polymer compositions based on SPE-RC leads to a significant improvement in their physico-mechanical characteristics (tensile strength increases by 2 times, the relative elongation - by 150%).

It is established that the effect of compatibilizers on the structure and properties of the obtained PCM depends on the chemical nature of the final group and its reactivity and determine the optimal amount of introduction of the compatibilizer into the system. These results testify to the prospect of the use of blocked oligodiene in the practical processes associated with the creation of new technologies for the disposal of SPE and RC waste.

The saponification method carried out the functionalization of CEVA. The efficiency of the use of hydroxyl-containing CEVA as compatibilizers for polymeric

composites based on SPE and RC and the matrix in the creation of rubber-filled PCM was determined. Composite materials based on partially saponified CEVA with RC were obtained to determine the efficiency of using oligodienes with blocked *p*-QDO isocyanate groups as a compatibilizer. The chemistry of the compatibilization process was confirmed, the properties of the obtained composites were investigated. It is established that the presence of reactive groups in the original components significantly improves the combination between the components and significantly improves the physical and mechanical characteristics of the composites (tensile strength increases by 1.5 times, and the relative elongation - by 150%).

New composite polymeric materials with improved performance properties based on secondary polymeric and elastomeric raw materials have been developed, which will solve the problem of their utilization and is of practical importance from an environmental and economic point of view.

Keywords: secondary polyethylene, rubber crumb, modification, compatibilization, polymer composites, structure, properties.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	21
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	29
1.1. Екологічні аспекти рециклінгу, використання полімерних відходів для отримання полімерної сировини та композиційних матеріалів	29
1.2. Модифікація вторинних поліолефінів	33
1.3. Створення полімерних композиційних матеріалів на основі вторинної сировини	37
1.4. Використання гумових відходів для створення композиційних матеріалів	41
1.5. Компатибілізація, як метод створення нових полімерних композиційних матеріалів	44
1.6. Використання рідких каучуків для компатибілізації гумопластів	47
1.7. Обґрунтування напрямку і теми досліджень	51
РОЗДІЛ 2. РЕЧОВИНИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	54
2.1. Вихідні матеріали	54
2.1.1. Поліетилен	54
2.1.2. Вторинний поліетилен	54
2.1.3. Гумова крихта	55
2.1.4. Рідкі каучуки та їх властивості	55
2.1.5. Кополімери етилену з вінілацетатом	57
2.1.6. Ініціатори	59
2.1.7. Модифікуючі добавки	59
2.1.8. Розчинники	60
2.2. Методики синтезу досліджуваних об'єктів	61
2.2.1. Методика синтезу макродіізоціанату	61
2.2.2. Методика синтезу блокованого макродіізоціанату	61

2.2.3. Синтез рідких каучуків з епоксидними групами	62
2.2.4. Методика омилення ацетатних груп кополімерів етилену з вінілацетатом	62
2.2.5. Термо-механо-хімічна модифікація вторинного поліетилену	63
2.2.6. Отримання гумопластів з використанням компатибілізаторів	64
2.3. Методи та методики дослідження	64
2.3.1. Визначення функціональних груп	64
2.3.2. ІЧ-спектроскопічні дослідження	66
2.3.3. Золь-гель аналіз	66
2.3.4. Рентгенографічний аналіз	66
2.3.5. Динамічний механічний термічний аналіз	68
2.3.6. Диференційна сканувальна калориметрія	68
2.3.7. Метод термогравіметричного аналізу	69
2.3.8. Визначення показника текучості розтопу	70
2.3.9. Термічний механічний аналіз	70
2.3.10. Реологічні дослідження	70
2.3.11. Визначення функціональності	71
2.3.12. Фізико-механічні дослідження	71
2.3.13. Піролітична мас-спектрометрія	71
РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ, ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	73
3.1. Визначення впливу зовнішніх факторів на хімічну будову та структуру поліетилену	73
3.2. Механо-хімічне модифікування вторинного поліетилену гексаметилентетраміном	76
3.2.1. Дослідження хімічної будови вторинного поліетилену, модифікованого гексаметилентетраміном	76
3.2.2. Мас-спектрометричне дослідження вторинного поліетилену, модифікованого гексаметилентетраміном	78

3.2.3. Визначення вмісту гель-фракції в модифікованому гексаметилентетраміном вторинному поліетилені	83
3.2.4. Вплив модифікуючої добавки гексаметилентетраміну на в'язкопружні властивості поліетилену	84
3.2.5. Дослідження впливу модифікації вторинного поліетилену гексаметилентетраміном на його теплофізичні характеристики	88
3.2.6. Вивчення впливу модифікації вторинного поліетилену гексаметилентетраміном на його кристалічну та гетерогенну структуру	90
3.2.7. Дослідження впливу модифікації вторинного поліетилену гексаметилентетраміном на його термічні характеристики	94
3.2.8. Встановлення залежності адгезійної здатності від вмісту гексаметилентетраміну	97
3.2.9. Дослідження модифікувальної дії гексаметилентетраміну на фізико-механічні властивості вторинного поліетилену	98
3.3. Хімічне модифікування вторинного поліетилену резотропіном	100
3.3.1. Вплив модифікуючої добавки резотропіну на структуру вторинного поліетилену	101
3.3.2. Визначення вмісту гель-фракції та показника текучості розтопу в модифікованому резотропіном вторинному поліетилені	103
3.3.3. Дослідження фізико-механічних характеристик вторинного поліетилену модифікованого резотропіном	104
3.4. Полімерні композити на основі вторинного поліетилену, модифікованого кополімерами етилену з вінілацетатом	105
3.4.1. Дослідження структурної будови вторинного поліетилену модифікованого кополімерами етилену з вінілацетатом	105
3.4.2. Вплив різних марок кополімеру етилену з вінілацетатом на деформаційно-міцнісні характеристики композитів на основі вторинного поліетилену	107
3.4.3. Дослідження впливу добавок кополімерів етилену з	

вінілацетатом на реологічні властивості полімерних композитів	109
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ, ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ РІДКИХ КАУЧУКІВ І КОПОЛІМЕРІВ ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ	114
4.1. Хімічна модифікація безфункціональних каучуків для отримання олігодієнів з епоксидними функціональними групами	114
4.1.1. Встановлення закономірностей та особливостей проходження реакції епоксидування	115
4.1.2. Дослідження впливу введених епоксидних груп на структуру каучуків методом ІЧ-спектроскопії	117
4.2. Синтез і структурні особливості макродіізоціанату низькомолекулярного каучуку	119
4.3. Синтез блокованого макродіізоціанату низькомолекулярного каучуку та вивчення його властивостей	122
4.4. Синтез гідроксилвмісних кополімерів етилену з вінілацетатом	126
4.4.1. Дослідження особливостей проходження реакції алкоголізу кополімерів з різним вмістом вінілацетатних груп	127
4.4.2. Встановлення складу гідроксилвмісних кополімерів	131
4.4.3. Вплив введених гідроксильних груп на фізико-механічні характеристики кополімерів	133
РОЗДІЛ 5. ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ ТА ГУМОВОЇ КРИХТИ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ	135
5.1. Властивості гумопластів на основі поліетилену	136
5.2. Модифікація гумонаповнених полімерних композитів рідкими каучуками, що містять різні функціональні групи	141
5.2.1. Модифікація гумопластів ізоціанатвмісними низькомолекулярними каучуками	142
5.2.2. Модифікація гумопластів блокованим ізоціанатвмісним	

низькомолекулярним каучуком	143
5.2.3. Модифікація гумопластів безфункціональними, епоксидвмісними та гідроксилвмісними низькомолекулярними каучуками	144
5.2.3.1. Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих гумопластів	145
5.2.3.2. Визначення вмісту гель-фракції в гумопластах	147
5.2.3.3. Дослідження кристалічної структури гумопластів	148
5.2.3.4. Визначення термостійкості гумопластів модифікованих рідкими каучуками	150
5.3. Компатибілізація гумопластів кополімерами етилену з вінілацетатом.	152
5.3.1. Використання кополімерів етилену з вінілацетатом для компатибілізації полімерних композитів на основі вторинного поліетилену та гумової крихти	152
5.3.1.1. Дослідження фізико-механічних властивостей композитів	152
5.3.1.2. Дослідження реологічних властивостей гумопластів модифікованих кополімерами етилену з вінілацетатом	155
5.3.2. Отримання композитів на основі вторинної сировини з використанням функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом та вивчення їх властивостей	157
5.3.3. Дослідження властивостей модифікованих блокованими макродіізоціанатами композиційних матеріалів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом та гумової крихти	158
ВИСНОВКИ	162
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	165
ДОДАТОК	186

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГМТА – гексаметилентетрамін

РУ – продукт взаємодії резорцину з ГМТА

ПЕ – поліетилен

ВПЕ – вторинний поліетилен

ГК – гумова крихта

РК – рідкий каучук

ПБН – низькомолекулярний полібутадієн, одержаний іонно-координаційною полімеризацією в титановій системі

СКДН-Н – низькомолекулярний полібутадієн, одержаний іонно-координаційною полімеризацією в нікелевій системі

КЕВА – кополімер етилену з вінілацетатом

ВА – вінілацетат

ДСК – диференційна сканувальна калориметрія

ДТГ – диференційна термічна гравіметрія

ДТА – динамічний термогравіметричний аналіз

ІТР – індекс текучості розтопу

ІЧ-спектроскопія – інфрачервона спектроскопія

КПМ – композиційний полімерний матеріал

МДІ – макродізоціанат

ПВ – пероксид водню

ПЕВГ – поліетилен високої густини

ПЕВТ – поліетилен високого тиску

ПЕНГ – поліетилен низької густини

ПЕНТ – поліетилен низького тиску

ПО – поліолефін

ПП – поліпропілен

ТГА – термогравіметричний аналіз

ТДІ – толуїлендізоціанат

ТЕП – термоеластопласт

МРРП – малокутове розсіювання рентгенівських променів

ШКР – ширококутовий рентгенографічний аналіз

ΔC_p – питома теплоємність

ΔH_m – теплота плавлення

T_d – температура деструкції

T_c – температура склування

T_m – температура плавлення

σ_p – показник міцності при розриві

ε – показник відносного подовження при розриві

α - ступінь кристалічності

Δm - втрата маси

$\Delta m/\Delta T$ - швидкість втрати маси

T_d – температура початку термоокиснювальної деструкції

T_g – температура склування

T_m – температура плавлення

ΔC_p – інкремент теплоємності при температурі склування

ΔT – температурний інтервал склування

ВСТУП

Виробництво та споживання синтетичних полімерних матеріалів зростає з кожним роком і вже перевищує за об'ємами виробництво таких традиційних матеріалів як чорні та кольорові метали, скло, кераміку. На відміну від природних, синтетичні полімери не є біодеградабельними, а стійкі до дії природних факторів. Накопичення полімерних відходів перетворилося на загальносвітову екологічну проблему, яка зумовлює забруднення навколишнього середовища. Одним із методів вирішення цієї проблеми є рециклінг полімерних відходів. З економічної точки зору з методів рециклінгу найбільш доцільним є створення композиційних матеріалів, в тому числі гумопластів. Такі композиційні матеріали можуть використовуватися при виготовленні покрівлі, будівництві легкоатлетичних бігових доріжок, тротуарів, дитячих спортивних майданчиків та в інших галузях народного господарства. Однак композити на основі термопласту та гумової крихти характеризуються низькими фізико-механічними показниками, що пов'язано як з термодинамічними, так і технологічними проблемами. Зростаючі вимоги до покращення їх властивостей стимулюють розвиток матеріалознавчих досліджень.

Одним із шляхів покращення властивостей композиційних полімерних матеріалів є їх модифікація. Відомо, що як ефективні модифікуючі добавки широко використовують компатибілізатори - полімери, кополімери, які містять функціональні групи, близькі за хімічною природою одному або обом полімерним компонентам суміші. Ці компатибілізуючі добавки можна розглядати як третій полімерний компонент, який сприяє суміщенню з кожним із двох основних компонентів полімерної матриці і може утворювати з ними хімічні чи фізичні зв'язки. Введені компатибілізатори, як правило, розміщуються на межі розподілу фаз, зменшуючи міжфазний натяг, в результаті чого зменшуються розміри доменів в цих фазах (ефект емульсифікації), сприяють сумісності компонентів, що в свою чергу сприяє покращенню властивостей таких композитів. Зокрема, вони характеризуються підвищеною роботою руйнування і ударною в'язкістю, пониженою в'язкістю розплаву і ін. Це дозволяє

понизити температуру переробки або, за цієї ж температури, підвищити здатність матеріалу до формування.

Актуальність теми. З кожним роком все більш гостро постає проблема утилізації та рециклінгу відходів полімерних матеріалів, постійне зростання яких відбувається як у процесі виробництва та переробки, так і в сфері споживання. Значну частку серед них складають термопластичні та еластомерні відходи, насамперед вторинного поліетилену (ВПЕ), які здатні до багатократної переробки. Водночас, враховуючи сучасні вимоги щодо ресурсозбереження та захисту навколишнього середовища, великого значення набуває використання відходів термопластичних полімерів як джерела вторинної сировини. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є проведення наукових досліджень з метою створення нових полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) на основі вторинних термопластів та гумової крихти (ГК) з відпрацьованих шин та їх модифікації із залученням різноманітних методів одержання. Створення таких матеріалів дозволяє вирішити кілька важливих завдань: по-перше, одержати нові матеріали з цінними експлуатаційними властивостями, по-друге, дозволяє заощаджувати значні ресурси первинних термопластів та каучуків, по-третє, залучення у виробництво полімерних відходів важливе в екологічному аспекті, оскільки істотно знижує забруднення навколишнього середовища. Суттєвою проблемою при цьому є забезпечення сумісності поліолефінової та еластомерної фаз ПКМ. Саме тому, розробка компатибілізуючих добавок і модифікаторів, методів модифікації для створення композиційних матеріалів на основі ВПЕ і дисперсної гуми з високими фізико-механічними характеристиками є важливим і актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі полімерних композитів ІХВС НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт інституту “Полімерні композиційні матеріали на основі вторинних полімерів та рідких каучуків з реакційноздатними функціональними групами” (2004 - 2006 рр.) № держ. реєстрації 0104U000073, “Розвиток хімії та фізикохімії функціональних

полімерів і полімерних систем” (2007 – 2011 рр.) № держ. реєстрації 0106U010376, “Розробка та дослідження властивостей полімер-олігомерних композицій реакційного формування” (2007 - 2009 рр.) № держ. реєстрації 0106U010374, “Розробка уретанвмісних олігоетерних і карболанцюгових систем реакційного формування та полімерних композитів на їх основі” (2010 – 2012 рр.), № держ. реєстрації 0109U008242.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є пошук і синтез нових модифікаторів і компатибілізаторів, розробка методів модифікації вторинного поліетилену (ВПЕ) з їх використанням, створення ПКМ на основі ВПЕ і гумової крихти (ГК), дослідження особливостей структуроутворення і їх вплив на властивості отримуваних матеріалів.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано такі завдання:

- вивчення особливостей процесу механо-хімічної модифікації ВПЕ шляхом введення в його структуру гексаметилентетраміну (ГМТА) та резотропіну (РУ) - продукту взаємодії резорцину з ГМТА;
- встановлення впливу дії модифікувальних добавок кополімерів етилену з вінілацетатом (КЕВА) на властивості ВПЕ та гумонаповнених композитів на його основі;
- дослідження модифікувальної дії ГМТА, РУ та КЕВА на структуру та властивості ВПЕ;
- розробка методів синтезу олігодієнів з кінцевими епоксидними та блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами;
- створення ПКМ на основі системи ВПЕ-ГК з використанням як компатибілізаторів олігодієнів з кінцевими реакційноздатними групами різної хімічної природи;
- дослідження впливу хімічної природи кінцевої групи (гідроксильної, епоксидної, ізоціанатної, в т. ч. блокованої *n*-хінондіоксिमом) і її реакційної здатності на властивості отримуваних ПКМ, визначення оптимальної кількості введення компатибілізатора в склад ПКМ;
- отримання ПКМ на основі системи частково омиленого КЕВА з ГК для

визначення ефективності використання олігодієну з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами як компатибілізатора;

- вивчення зв'язку структури і основних фізико-хімічних властивостей ПКМ, що містять модифікувальні добавки.

Методи дослідження. Для дослідження хімічної будови синтезованих речовин використовували титриметричні методи аналізу, ІЧ-спектроскопію. Структуру речовин вивчали методами малокутового (МКР) та ширококутового (ШКР) рентгенографічного аналізу, диференційної сканувальної калориметрії (ДСК), золь-гель аналізу. Методом термогравіметрії (ТГА) оцінювали стійкість зразків до термоокиснювальної деструкції. Для вивчення основних фізико-механічних показників композитів визначали міцність при розриві (σ_p) і відносне видовження при розриві ($\Delta\epsilon$). Для виявлення змін у структурі ВПЕ в процесі модифікації за допомогою ГМТА застосовували метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розробці нових методів модифікації вторинних термопластів та еластомерів, розробці компатибілізаторів для одержання ПКМ з покращеними характеристиками.

- Вперше розроблено метод механо-хімічної модифікації в розплаві ВПЕ в присутності малих добавок ГМТА, РУ та отримано полімерні композити на основі модифікованого ВПЕ.

- Вперше встановлено механізм модифікувальної дії ГМТА, РУ на хімічну будову, структуру та властивості ВПЕ.

- Вперше розроблено спосіб одержання олігодієну з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами та встановлена його ефективність як компатибілізатора, вплив на структуру та властивості при створенні гумонаповнених полімерних композитів на основі ВПЕ.

- Вперше отримано ПКМ на основі системи частково омиленого КЕВА-ГК з використанням олігодієну з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами як компатибілізатора. Встановлено, що в процесі формування ПКМ олігодієн взаємодіє з функціональними групами як гумової

крихти, так і гідроксилвмісного КЕВА, покращує суміщення між компонентами та суттєво підвищує фізико-механічні характеристики композитів.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені нові композиційні полімерні матеріали, в тому числі гумонаповнені, з покращеними експлуатаційними властивостями. Результати фізико-механічних випробувань, досліджень структури, хімічного складу отриманих композитів показали перспективу їх використання як ізоляційних, герметизуючих, водостійких матеріалів, ущільнювачів, технічних виробів для машинобудування, покриттів для спортивних майданчиків та в інших галузях промисловості та життєдіяльності.

Використання вторинної полімерної та еластомерної сировини для виробництва композиційних полімерних матеріалів дозволить вирішити проблему їх утилізації, що має практичне значення з екологічного та економічного погляду.

Особистий внесок здобувача полягає в плануванні етапів досліджень, приготуванні зразків, проведенні синтезу, дослідженні одержаних матеріалів, опрацюванні та інтерпретації експериментальних даних, підготовці статей та доповідей, оформленні заявок на винаходи. Планування етапів роботи, обговорення результатів та написання статей проводилось у творчій співпраці з науковим керівником с.н.с., к.х.н. Мишаком В.Д., а також пров.н.с., к.х.н. Грищенком В.К., с.н.с., к.х.н. Бойком В.П. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації даних брали участь д.х.н, пр.н.с. Штомпель В.І., д.х.н. Бровко О.О., к.т.н., пр.н.с. Дмитрієва Т. В., пров. інж. Бортницький В. І., пров. інж. Остапюк С.М. Дисертант вдячна академіку НАН України Є.В. Лебедєву та член-кореспонденту НАН України В.В. Шевченку за постійний інтерес до роботи, цінні дискусії і зауваження.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на IV Міжнародній конференції “Сотрудничество для решения проблем отходов” (Харків 2007), IV Санкт-Петербурзькій конференції молодих вчених з міжнародною участю “Современные проблемы науки о полимерах”

(Росія, Санкт-Петербург, 2008), III Міжнародній науково-технічній конференції “Полимерные композиционные материалы и покрытия” (Ярославль, 2008), Науково-практичній конференції та бліц-виставці "Композиционные материалы в промышленности" (СЛАВПОЛИКОМ) (Ялта, 2008), Міжнародній науково-технічній конференції «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, Білорусь, 2011), XIV науковій конференції “Львівські хімічні читання – 2013” (Львів, 2013), Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods processing of polymer composites and nanocomposites” (Львів, 2015), The 2nd International Conference on Rheology and Modeling of Materials (Miskolc-Lillafüred, Hungary, 2015), Міжнародній науковій конференції “Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів” (Львів, 2016), VI Всероссийской научной конференции “Физикохимия процессов переработки полимеров” (Россия, г. Иваново, 2016), EMRS FALL 2016 Symposium ZU “Advanced composite materials: production, testing, applications” (Poland, Warsaw, 2016), Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2017), 14-й Українській конференції з високомолекулярних сполук ”ВМС-2018” (Київ, 2018), Міжнародній науковій конференції „Eastwest Chemistry Conference-2018” (Ukraine, Lviv, 2018).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 25 публікаціях, у тому числі в 14 статтях, 2 патентах на корисну модель та 9 тезах доповідей.

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається із анотії, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатку; викладена на 189 сторінках машинописного тексту, містить 52 рисунка і 19 таблиць. Список використаних джерел складається з 208 найменувань вітчизняних і зарубіжних авторів.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Екологічні аспекти рециклінгу, використання полімерних відходів для отримання полімерної сировини та композиційних матеріалів.

У останні десятиріччя минулого століття були зроблені найважливіші відкриття, які зазначили увесь подальший розвиток у науці і техніці. Науково–технічний прогрес призвів до того, що пластмаси та полімерні композиції зробили велику конкуренцію металевим виробам, а в деяких галузях зовсім витіснили важкі металеві конструкції, деталі та механізми. Також завдяки науково–технічному прогресу полімерні матеріали займають важливе місце у різноманітних сферах життя людини [1].

Разом з тим, з кожним роком все більш гостро постає проблема рециклінгу та утилізації полімерних матеріалів і їх відходів. Серед полімерних відходів значну частку займають термопласти, здатні до неодноразової переробки. Самим багатотоннажним видом в загальній масі полімерних відходів є поліетиленові (ПЕ). У 2016 р. вони склали близько 80% від загальної кількості полімерних відходів. Рециклінг відходів поліетилену становить 40%, решта - 60% вивозиться на полігони та сміттєзвалища. На другому місці за обсягами - є поліпропіленові (ПП). Їх частка складає 10,5%. Рециклінг таких відходів оцінюється в 64,2%, інша частина також вивозиться на полігони [2].

Більшість технологічних відходів, на відміну від споживчих, утилізується. Згідно з оцінками [3], в споживчих відходах, в середньому, міститься така кількість пластмас: поліетилен – 41 %, поліпропілен – 18 %, полістирол/спінений полістирол і полівінілхлорид – по 9 %, поліестер – 7 %. Оскільки споживчі відходи, як правило, є суміш багатотоннажних полімерів змінного складу, які практично не піддаються ідентифікації, їх технологічна переробка є складною, або важкою, а самі вироби з них мають не високі показники якості і властивостей. Властивості таких сумішей, як правило, визначаються

властивостями вихідних компонентів, міжфазної області та структури, яка в свою чергу залежить від складу композицій, способу змішування, співвідношення в'язкості полімерних компонентів.

Основну кількість відходів знищують захороненням у ґрунт або спалюванням. При їх спалюванні відбувається дуже інтенсивне забруднення атмосфери шкідливими хімічними сполуками, наприклад діоксинами, бензпіренами, фуранами – які є сильними руйнівниками ендокринної та імунної систем людини. Автори [4, 5] вивчали питання впливу продуктів термодеструкції поліетилену на імунну, дихальну, жіночу репродуктивну, опорно – рухову системи організму. Встановили, що у працюючих в умовах професійного контакту з продуктами термодеструкції поліетилену виявлено зростання гінекологічної захворюваності, порушення функцій зовнішнього дихання, ряд патологій скелету.

Вчені різних країн приділяють багато уваги проблемам утилізації та рециклінгу полімерних матеріалів і їх відходів, впроваджують та розробляють нові технології. Проблема утилізації відходів полімерів чітко сформулась ще у минулому столітті, і цьому сприяли такі причини:

- значні масштаби забруднення довкілля відходами, що містять пластмаси (екологічна причина);
- істотне зниження запасів вуглеводневої сировини, насамперед нафти і газу, з якої виробляють полімери і пластмаси, та безперервне підвищення вартості енергії, необхідної для перетворення сировини в матеріали, а матеріалів у виробу (енергетична причина);
- розвиток робіт в галузі фізико-хімічної модифікації промислових і побутових відходів пластмас, який дозволить забезпечити значний економічний ефект від використання відходів (технологічна причина) [6].

Найбільш ефективними методами вирішення проблеми накопичення пластмасових відходів є їх повторна переробка (рециклінг), впровадження біодеградальних (тобто таких, що самі руйнуються в природі) полімерних матеріалів. Типовий рециклінг пластмас включає такі етапи: збирання відходів і

транспортування; сортування та їх ідентифікація; регенерація з наступним використанням отриманого напівфабрикату за призначенням. Одержаний регенерат може бути використаний як дешева сировина для формування нового виробу, виготовлення необхідних рецептур компаундів (сумішей), тобто матеріалів з наповнювачем.

До основних способів рециклінгу відходів пластичних мас в даний час відносяться:

- термічне розкладання шляхом піролізу;
- деполімеризація з отриманням вихідних низькомолекулярних продуктів (мономерів, олігомерів);
- вторинна переробка, яка поки що є найефективнішим способом рециклінгу відходів полімерних матеріалів.

Для оптимального ведення процесу переробки полімерних регенератів потрібно брати до уваги дані про їх реологічні характеристики, термостабільність, вологість, сипучість, насипну щільність, а також чистоту матеріалу. Регенерат і первинна сировина по щільності розрізняються незначно, тому ця характеристика не має істотного значення в технологічному аспекті. Те ж відноситься і до температури плавлення кристалітів. Навпаки, зміни термостабільності багаторазово переробленого регенерату дуже важливі як для підготовчого провадження, так і безпосередньо при виготовленні виробів.

Відомо [7], що в процесі старіння полімерні матеріали зазнають істотних хімічних і фізичних змін, що супроводжуються збільшенням у матеріалах кисневмісних груп - карбонільних, гідроксильних, карбоксильних, етерних, а також гель-фракції, що приводить до значного погіршення фізико-механічних, реологічних характеристик, зниженню молекулярної маси, зростанню молекулярно-масового розподілу [8-10]. Із збільшенням змісту кисневмісних груп в полімерах зростає їхня здатність до термоокислювальної деструкції при наступній переробці у вироби і їх експлуатації [11].

У загальній масі полімерних відходів найбільшу питому вагу займає поліетилен. Структурні зміни в поліетилені значною мірою визначаються його

вихідною хімічною і фізичною структурою. Вирішальну роль тут відіграє число подвійних зв'язків, ступінь розгалуженості. Для високомолекулярного ПЕ переважають явища деструкції. В роботі [12] були виконані реологічні вимірювання для двох типів високомолекулярного поліетилену високої і середньої щільності. Дослідження показали, що показник течії розтопу відносно мало залежить від числа циклів переробки.

Автори [13] досліджували процеси течії трьох типів ПЕВГ при багаторазовій переробці. Найбільший вплив на властивості термопластичних регенератів роблять перші цикли переробки, а при значному збільшенні кратності переробки помітними стають процеси деструкції. В результаті одночасно протікаючих процесів структурування та деструкції, середня молекулярна маса змінюється незначно [8]. Також авторами [14] встановлено, що усадка ПЕВГ залежить виключно від температури переробки.

ВПЕНГ, який використовується для вторинної переробки, отриманий з відходів сільськогосподарської плівки, характеризується не тільки наявністю окиснених ділянок, що містять гідроперекисні і карбонільні групи, але і наявністю нерозчинної гель-фракції. Зміст його не є постійним і змінюється від партії до партії (від 0,5 до 46 % і більше), що залежить від умов старіння виробів [15].

Для поліпропілену характерна чітко виражена залежність процесів деструкції від температури переробки. Показник текучості розтопу відображає зниження молекулярної маси. Вже після триразової переробки литтям під тиском молекулярна маса поліпропілену знижується на 67%. Поліпропілен, який містить велику кількість зв'язків С -Н дуже чутливий до окислення і утворює переважно низькомолекулярні продукти окислення [16].

В даний час немає нерозв'язних проблем вторинного використання ПВХ. Практично будь-які відходи ПВХ можна застосовувати в якості вторинної сировини, оскільки показано, що при глибокому старінні ПВХ зміні піддаються лише тонкі поверхневі шари (0,5 мм) [17], а основна маса ПВХ зберігає свої властивості.

Щодо відходів амортизованих шин та гумових виробів, то до 80 % їх питомої ваги складають відпрацьовані автомобільні шини, які створюють значні проблеми, як в екологічному, так і в виробничому аспектах, і які на сьогоднішній день не вирішені. Тому розвиток наукових досліджень з метою створення перспективних технологій по утилізації та переробці відпрацьованих шин в нові матеріали є дуже важливим [18].

1.2. Модифікація вторинних поліолефінів

Результати досліджень механізму процесів, що протікають при експлуатації і переробці поліолефінів (ПО), і їх кількісний опис, дозволяють зробити висновок про те, що отримані із вторинної сировини, напівпродукти (агломерат і регранулят) повинні містити не більше 0.1-0,5 моля окислених активних груп, мати оптимальну молекулярну масу, володіти відтворюваними фізико-механічними і технологічними показниками. Тільки в цьому випадку напівпродукт можна використовувати для виробництва виробів з гарантованим терміном служби замість дефіцитної первинної поліолефинової сировини. Проте, одержувані із вторинної сировини на сьогодні агломерати і регрануляти цим вимогам не відповідають (досить сказати, що зміст активних груп у вторинних полімерах приблизно в 10 разів перевищує їх вміст у первинних) [19].

Сучасні методи модифікації вторинної поліолефинової сировини можна розділити на хімічні (зшивання, введення різних добавок, головним чином органічного походження, поверхнева обробка хімічними реагентами різної природи та ін.), фізико-хімічні (наповнення мінеральними і органічними наповнювачами) та фізичні (механічний вплив на сформовану структуру полімеру при певних температурних режимах).

Авторами [20] було проведено модифікацію термічною обробкою поліолефінів в середовищі поліорганосилоксанової рідини. Результати випробувань на атмосферне та теплове старіння, а також на старіння при опроміненні УФ-променями показали, що модифікований

поліорганосилоксановими рідинами поліетилен більш стійкий до термоокислювальної деструкції у порівнянні з вихідним.

Серед відомих методів модифікації полімерів в останній час багато уваги приділяється фотохімічним методам. Це обумовлено низькою енергоємністю, простотою апаратурного оформлення, економічністю та екологічною чистотою фотоініційованих процесів. З іншого боку, метод фотохімічної модифікації характеризується великою селективністю внаслідок вибіркованості поглинання світла конкретною речовиною, що дозволяє підводити енергію лише в окремі зв'язки або молекули, не торкаючись інших компонентів. Крім того, цей метод дає можливість здійснення таких процесів, які в умовах термічної активації не відбуваються взагалі або протікають дуже повільно. Так фотохімічний метод ефективно використовується при модифікації плівкових матеріалів та волокон.

Автори [21] розробили оптимальні умови фотомодифікації розгалужених ПО, які забезпечують досягнення високих виходів гель-фракції та щільності сітчастої структури. Встановили, що ефективність фотохімічного зшивання розгалужених і високоорієнтованих ПО, ініційованого деякими низькомолекулярними хлоридами вуглецю, сірки та фосфору (перш за все S_2Cl_2 , SO_2Cl_2 , C_2HCl_3) суттєво вища, ніж у процесах, фотоініційованих ароматичними кетонами і хінонами. Ефективність фотомодифікації у присутності фотовідновлювальних ініціаторів (кетонів), можна значно підвищити шляхом введення у композицію багатофункціональних мономерів як коагентів зшивання. Максимальні виходи гелеутворення у ПП матриці реалізувались у присутності 1,5-2,5 % (по масі) діакрилатів. Також в роботі було запропоновано механізм дії поліфункціональних мономерів у процесі фотоініційованої модифікації.

В ряді робіт [22-27], показано ефективність модифікації полімерних матеріалів, в т.ч. поліетилену, вторинних термопластичних полімерів на молекулярному рівні, спостерігалися зміни структури і хімічної будови, властивості модифікованих полімерів, а також перспективність їх використання.

Приклади ефективності модифікації поліетилену показані в роботах [23, 28, 29]. Відомо велике число агентів хімічного зшивання, які забезпечують

створення просторової трьохмірної решітки в поліолефінах і зокрема в поліетилені під час формування виробів і безпосередньо після нього. Кінетиці реакцій зшивання поліетилену органічними пероксидами, азосполуками, дисульфідами, хіноном і його похідними, сіркою та її сполуками та іншими присвячено роботи [12, 30-32].

В наш час велике розповсюдження отримав метод модифікації вихідних полімерів малими добавками різних речовин, а саме інших полімерів. Встановлено, що властивості полімерних композицій різко змінюються в межах малих добавок одного з компонентів та значно менше – при середніх складах [33]. В роботі [34] було показано вплив вмісту гексаметилентетраміну на процес твердіння (структурування) феноло-формальдегідного олігомеру, за вмісту 1,1% ГМТА олігомер ще зберігає здатність переходити в в'язко-текучий стан, при зростанні його вмісту від 2 до 5 % текучість олігомеру падає, внаслідок протікання процесів зшивки і утворення просторової сітки, температура склування зсувається в сторону більш високих температур, з одночасним зростанням модуля еластичності, а при 10 % вмісті ГМТА в композиції утворюється повністю зшитий полімер і високоеластична деформація не проявляється.

Відомо багато прикладів структурної модифікації поліолефінів малими добавками [23], які дозволяють покращити експлуатаційні характеристики модифікованих композицій і стали основою ряду практичних технологічних процесів. Так, введення в кристалічний поліпропілен добавок аморфних полімерів дозволяє покращити його здатність до фарбування [35], покращити світло-, морозостійкість [36]. Введення в поліетилен, поліпропілен невеликої кількості зв'язаного хлору вдається отримати важкокристалізуючі еластичні матеріали, а при хлорсульфуванні ПЕ -каучукоподібні [37].

В роботі [38] автори використовують вторинний поліетилен, а точніше суміш відходів поліетилену та перекису бензоїлу або дикумілу, що дифундували в поліетиленову плівку в процесі її експлуатації, як підложки для попереднього формування виробів з композицій на основі поліетерних смол та

скловолокнистого наповнювача. В якості модифікованої добавки додавали тіосульфат натрію в кількості 0,2-3,0% мас. Отриманий полімер мав високі показники руйнуючої напруги при розтязі та відносного видовження при розриві. Також відома полімерна композиція [39], яка має в своєму складі ВПЕ, перекис бензоїлу або трет-бутилу та модифікуючу добавку - блочний полімер ди-(-метакрилоїд-хлорметил)метилфосфонат (ПМФ), середня мол. вага 1000-15000. Така композиція має високі показники світлостійкості, тепло- та водостійкості, а також фізико-механічних властивостей (міцність при розтягу 15,5 МПа, відносне видовження більше 300%).

В роботі [40] автори розробили оптимальний склад полімерної композиції, яка містить ВПЕ та модифікуючу добавку в масовому співвідношенні 9:1. В якості модифікуючої добавки використовували суміш перекису дикумілу та КЕВА – промисловий севілен марки 10708-125. Таке співвідношенні компонентів забезпечує отримання полімерної композиції з покращеними фізико-механічними властивостями (відносне подовження 392%), яка підлягає подальшим багаторазовим переробкам.

Автори роботи [41] створили полімерну композицію на основі відходів поліпропілену, яка також містить епоксидну смолу ЕД-20 в кількості 0,005-5,0 % мас., та ТДІ в кількості 0,005-5,0 % мас. Отримана композиція має високі фізико-механічні властивості та термостабільність.

Зростання адгезійної здатності ПЕ спостерігали автори [23] при введенні в останній продукту прививки акриламиду на ПЕ, а автори [42] експериментально підтвердили концентрування малих добавок полярної неспівкристалізуючої добавки в поверхневих шарах ПЕ.

Одним з перспективних напрямів модифікації ВПЕ є введення полімерних добавок з функціональними групами. Порівняно невеликими змінами будови макромолекул або структурних перетворень, складу або технології виготовлення полімерних композитів вдається істотно підвищити їхні механічні та експлуатаційні характеристики. Враховуючи той факт, що наявність у ВПЕ кисневмісних груп підвищує їхню здатність до термоокиснювальної деструкції,

шляхом введення модифікуючих добавок чи зшиваючих компонентів можна впливати на формування властивостей ВПЕ і композитів на його основі.

1.3. Створення полімерних композиційних матеріалів на основі вторинної сировини

Одним із шляхів вирішення проблем утилізації вторинних термопластичних полімерів, у вигляді втрачених споживної вартості виробів, технологічних відходів є створення композиційних матеріалів на їх основі.

Проведення наукових досліджень по розробці композиційних матеріалів на основі вторинної сировини відкриває широкі можливості в створенні технологічних процесів одержання нових матеріалів, наприклад термоеластопластів, високонаповнених термопластичних композитів та ін., з використанням методів реакційного формування, методів прищеплення на поверхню компонентів матриці різних функціональних груп, які забезпечать їх одержання з заданими характеристиками. Як показують дослідження, вироби на основі термопластичних полімерів ПЕ, ПП, ПС, ПВХ під дією різних факторів зазнають структурно-хімічних змін, пов'язаних з процесами термоокиснення [7, 8, 10, 43].

В багаточисельних роботах з дослідження механізму формування структури і властивостей полімерних сумішей [44-48] відзначається, що концентраційна залежність зміни механічних, реологічних, теплофізичних і інших властивостей носить не монотонний характер, а в області малого вмісту одного з полімерних компонентів суміші (дисперсна структура) спостерігається екстремальна зміна властивостей. Для області середніх концентрацій компонентів полімерної суміші, де компоненти існують у вигляді неперервних взаємопроникаючих фаз, утворюється двофазна структура і спостерігається зниження механічних чи інших характеристик.

Так, авторами [44, 49, 50] були проведені роботи по суміщенню таких близьких по хімічній будові поліетиленів високої та низької густини,

поліпропілену з α -олефінами, чи поліізобутиленом. Вони постерігали специфічність надмолекулярної будови сумішей і відповідні прояви характеристик композитів. Для сумішей полімерів характерним є наявність двох основних типів структури – дисперсної – при малому вмісту одного із компонентів суміші і неперервної взаємопроникної – в області інверсії фаз, утвореної двома компонентами.

Відомо [51], кополімери етилену та пропілену, що містять в своєму складі від 25 до 65 мол. % пропілену, мають властивості еластомерів та їх вважають аморфними, тобто в цих межах складів суттєво порушується здатність до кристалізації, що характерна як для поліетилену, так і для поліпропілену.

Так в роботі [52] було вивчено можливість створення композицій на основі суміші ПЕТФ з різними типами вторинних ПЕ. Автори встановили, що з суміші ПЕ і ПЕТФ методом лиття під тиском можливо отримувати конструкційні матеріали та розробили композицію ВПЕТФ з ПЕВТ для отримання профільних пластин. Композиція містить в своєму складі 49- 63.3% ВПЕТФ [53]. В роботі показано можливості створення конструкційних матеріалів із сумішей вторинних ПЕ і ПЕТФ для виробництва виробів з вмістом ПЕТФ не більше 30%. Отримані конструкційні матеріали не поступаються, а за деякими, показниками можуть і перевершувати вихідні полімери [54, 55].

В роботі [56] створено полімерну композицію на основі ВПЕ, атмосферостійку та стійку до дії агресивного середовища з підвищеною тепло- та термостійкістю, пониженою горючістю шляхом введення модифікуючих добавок. До складу композиції входить 45-92% мас. ВПЕ, 1-4% мас. перекису бензоїлу та 4-51 % мас. фосфорильованого полівінілхлориду мол. мас. 150000-180000. Важливою областю застосування є електоро- та радіотехніка, а також інші галузі промисловості з виготовлення ізоляційних проводів та кабелів, конструкційних виробів.

Введення наповнювачів у полімерну матрицю дозволяє скоротити витрату базового полімеру і завдяки практично необмеженій можливості поєднання різних видів наповнювачів з полімерною матрицею, варіюванню їх кількісного

співвідношення, отримувати композиції із заданими властивостями [57]. Для організації багатотонажного виробництва високонаповнених композицій необхідні дешеві і доступні наповнювачі. Крім традиційних мінеральних наповнювачів (крейди, каоліну, тальку та ін.), для цієї мети можуть бути використані такі привабливі та перспективні матеріали органічного походження, як деревина, костриця льону, лушпиння грецького горіха, соломка злакових та інших культур, які часто є відходами виробництва і мають невисоку вартість та здатні до біодеградації в процесі утилізації композиційного матеріалу. Особливістю деревного наповнювача є його пористо-капілярна структура, оскільки при певних умовах автори [58] передбачають можливе затікання низьков'язкого розплаву полімеру в пори і капілярну структуру поверхневого шару деревної частинки.

Екологічно чисті деревно-полімерні матеріали одержали широке застосування [59-61]. В якості полімерної матриці в цих матеріалах використовують вторинні низькотемпературні термопласти (поліетилен, поліпропілен, полістирол та ін), а в якості наповнювача - відходи деревообробки. Ці матеріали з успіхом можуть застосовуватися не тільки для внутрішнього, але й для зовнішнього облицювання житлових будівель, включаючи покрівлю. Технологія їх виробництва порівняно проста, так як температура плавлення поліетилену не перевищує температуру початку обвуглювання деревини (180-200°C), що дозволяє легко змішувати ці компоненти і пресувати їх за температури не вище 200°C [62]. Автори [63] встановили, найкращі характеристики мають композиційні матеріали при співвідношенні полімер:деревина 40-50:60-50 % мас.

Принциповою особливістю технології отримання таких композитів є використання можливості утворення міцного адгезійного зв'язку між полімером і деревним наповнювачем. Під впливом температури і тиску рослинні матеріали, що містять целюлозу і лігнін, з'єднуються з розплавленим термопластом і утворюють гомогенний матеріал високої міцності, з якого можна пресувати вироби будь-якої форми.

Комбінація полімерних речовин з твердими наповнювачами у вигляді тонких високоміцних волокон також часто використовується при створенні ПКМ. Виробництво армованих полімерів пов'язана з тим, що високі модулі пружності, необхідні для створення конструкційних матеріалів, які не можуть бути отримані на основі тільки полімерних речовин. Тому полімерні матеріали комбінують з неорганічними матеріалами, в першу чергу з силікатним волокном. Волокно грає роль армуючого матеріалу, а полімер роль матриці, яка забезпечує з'єднання волокон. В якості матриці застосовують малов'язкі олігомери, які (на холоді або при нагріванні) полімеризуються або конденсуються з утворенням полімерних сполук сітчастої будови, що мають досить високий модуль пружності і порівняно невеликі подовження. Полімер служить для передачі напруги між окремими волокнами.

Вплив наповнювачів на структуроутворення в КМ на самих різних його рівнях повинен бути пов'язаний з особливостями кристалізації і рекристалізації полімеру в присутності частинок наповнювача. У зв'язку з цим виникає необхідність дослідження в наповнених полімерах процесів утворення і перетворення кристалічної структури, надмолекулярної структури, особливостей механізму кристалізації і плавлення полімеру в присутності добавок, визначення температурних інтервалів експлуатації та умов переробки наповненого полімеру. Причому, найбільший інтерес викликають дослідження кристалізації, плавлення і рекристалізації наповнених полімерів в умовах, що наближаються до реальних умов переробки. Теоретичний і практичний інтерес викликає вивчення впливу наповнювачів на структуру і властивості КМ [64]. Використання вторинних полімерних матеріалів, що містять до 30% наповнювача, дозволяє вивільнити до 40% первинної сировини. Це значною мірою скоротить дефіцит первинної полімерної сировини [65].

В Японії реалізується у виробничій практиці спосіб із застосуванням звичайної переробної техніки для пластмасових побутових відходів з отриманням грануляту. З цього грануляту екструзією виготовляють дренажні труби, а литтям під тиском - різні вироби для садового господарства [66].

У роботі [2] досліджували модифікацію ВПЕТФ введенням в якості наповнювача базальтової вати (БВ). БВ, у вигляді відходів споживання, піддавалася механічній деструкції з утворенням в результаті 10% армуючих волокон з розміром 0,5-1мм, і 90% дисперсних частинок розміром 45-60 мкм. При введенні БВ всі фізико-механічні властивості ВПЕТФ покращали в 1,5-2 рази. Поліпшення властивостей ВПЕТФ автори пояснюють структурними змінами в полімері в присутності наповнювача. Розподіляючись рівномірно в середовищі полімерної матриці, наповнювач прискорює релаксаційні процеси, підвищує щільність упаковки утворюються структур, знижує рівень залишкових напружень у полімері.

У роботі [67] була розроблена полімерна композиція на основі ВПЕ, в якості наповнювача автори використовували сажу ДГ100. Також в склад композиції додавали низькомолекулярний поліетилен та 5(6)аміно-2(п-амінофеніл)-бензимидазол. Отримана композиція має високі адгезію на границі статичного контакту та хімічну стійкість до агресивного середовища. Таку композицію можливо використовувати для отримання антикорозійних або захисних покриттів.

1.4. Використання гумових відходів для створення композиційних матеріалів

Відходи гумового виробництва є одним з важливих видів вторинних полімерних ресурсів. Відпрацьовані шини являють собою вулканізовані каучуки з трьохмірною структурою. Використання різних методів (фізичних, хімічних) подрібнення гум до дрібнодисперсної крихти дає можливість утилізувати відходи гумотехнічних виробів, в тому числі шин [24, 68-71]. При цьому, властивості гумової крихти, в залежності від методу подрібнення, суттєво відрізняються, а отже впливають на властивості композиційних матеріалів на їх основі [72-75]. Одним з промислових методів утилізації відпрацьованих шин і гумових відходів є їх подрібнення до низько дисперсної крихти в промислових

роторних диспергаторах типу „Декчер”, в яких проходить, в умовах інтенсивного стискування і дії високих зсувних та температурних полів, подрібнення гуми до частинок з розміром від 10 до 3000 мкм, з розвиненою активною поверхнею (0,5-5,0 м²/г). Найбільшу цінність і застосування в технологічних процесах мають фракції з розмірами частинок крихти від 50 до 250 мкм, більші фракції повторно направляються на подрібнення. Поряд з подрібненням гумових відходів проходить девулканізація гуми.

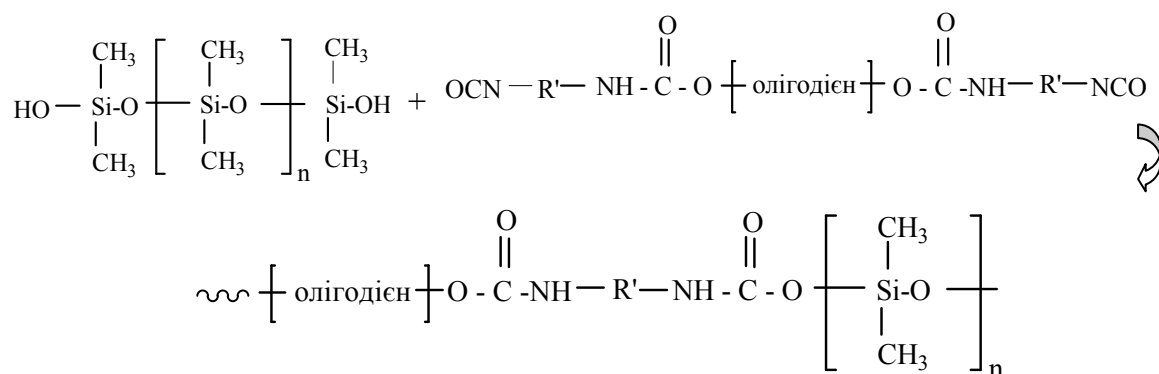
Так автори роботи [76] встановили, що властивості композитів на основі кріогенної крихти практично не залежать від її дисперсності; для крихти, яка одержана валковим способом, міцність і остаточне подовження незначно зменшуються з ростом розміру часток; для крихти, одержаної пружно-деформаційним методом це зменшення виражене сильніше. Однак основну роль відіграє тип крихти: незалежно від дисперсності гумового порошку композити на основі кріогенної крихти мають значно нижчі значення міцності і відносного подовження. Механізм руйнування композитів пов'язаний, в першу чергу, з характером морфології поверхні.

В процесі переробки зношених шин в гумову крихту, за існуючої технології, виходить велика кількість текстильних матеріалів. Кордне волокно із зношених шин можливо ефективно використовувати в шинній і гумотехнічній промисловості. При подрібненні кордних відходів [77], виходить композиція, що складається з волокон завдовжки до 1,5 мм і гумового порошку з розміром частинок 0,25 мм, яка може застосовуватися в рецептурі шинних гум [78].

Зокрема, ще одним перспективним напрямком використання полімерних відходів є створення на їх основі модифікованих асфальтобетонних сумішей (АБС) для будівництва і ремонту дорожніх покриттів. Введення в бітумну матрицю тонкодисперсних поліамідних волокон дозволяє впливати на її характеристики – текучість, теплостійкість, фізико-механічні характеристики. В роботі [79] автори вивчали властивості бітумних композицій з поліамідного корду поверхню якого було оброблено полімерними модифікаторами (блокополімерами), які було синтезовано на основі кремнійорганічного

олигомеру з кінцевими гідроксильними групами (марки НД-8) та макродіізоціанату (МДІ). Попередньо синтезованого МДІ на основі дієнового олигомеру та 2,4-толуїлендіізоціанату.

Синтез кремнійвмісного блоккополімеру на основі рідких каучуків проходив за наступною реакцією:



Встановлено, що використання блоккополімерів сприяє процесу змочування і утворенню стабільних міжмолекулярних зв'язків на межі розподілу фаз та покращенню властивостей композицій.

При піролізі бутилкаучуку (БК), отримують хімічну сировину (різні вуглеводні) для синтезу нових сполук або пальне для вироблення енергії [80]. Зокрема, при 650-800 К можна отримувати 50-90% мас. легких, середніх і важких вуглеводнів і 5-50% мас. газоподібних продуктів. Окремі фракції рідких продуктів використовують в якості пластифікаторів для гум на основі неполярних і полярних каучуків, що не поступаються серійним пластифікаторам, які застосовуються у гумовій промисловості [81]. Відходи БК пропонують використовувати безпосередньо для отримання герметизуючих мастик, замазок і покриттів.

Однак у своїй більшості композити на основі термопласту та гумової крихти характеризуються низькими фізико-механічними показниками, що пов'язано як з термодинамічними, так і технологічними проблемами. Зростаючі вимоги до їх властивостей стимулюють розвиток матеріалознавчих досліджень. Одним із шляхів покращення властивостей композиційних полімерних матеріалів є їх модифікація.

1.5. Компатибилизация, як метод створення нових полімерних композиційних матеріалів

Одним з важливих напрямів використання полімерних та гумових відходів є створення на їх основі композиційних матеріалів (КМ) – термопластичних еластомерних матеріалів (гумопластів) [82-87]. Вони являють собою термопластичну матрицю, в якій може вміщуватись до 80 % частинок зшитого каучуку різної дисперсності. В роботах [18, 88] було показано можливість одержання полімерних композиційних матеріалів на основі вторинного поліетилену, що містять в якості наповнювача подрібнені відходи шинних гум. Гумопласти по своїй структурній будові та властивостях відносяться до дисперсно-наповнених полімерних композитів і можуть перероблятися методами, характерними для переробки термопластичних полімерів [89-92].

За своїм складом гумопласти аналогічні термоеластопластам (ТЕП) в яких частинки каучуку розподілені в полімерній матриці (при порівняно низькому вмісті каучуку такі полімери називають також удароміцними полімерами). Однак є й відмінності, перша полягає в розмірі частинок еластичного наповнювача, якщо в ТЕП розмір каучукових часток не перевищує 5 мкм, то в гумопластах він досягає сотень мікрон. Друга, і найбільш істотна відмінність, полягає в тому, що в гумопластах не відбувається інверсії фаз складових компонентів матеріалу. Аж до 95 об.% вмісту наповнювача матриця зберігає безперервність своєї фази. У ТЕП при концентрації частинок зшитого каучуку 60 об. % відбувається інверсія фаз і наповнений термопласт перетворюється на еластомер, наповнений частинками термопласту. Третя відмінність пов'язана з різним впливом матриці і наповнювача на властивості композиційного матеріалу. Вважається, що механічні властивості ТЕП при кімнатній температурі визначаються властивостями дисперсної фази. Навпаки, механічні властивості гумопластів в основному залежать від властивостей полімерної матриці. Ця обставина зближує гумопласти з композитами на основі термопластичної матриці з жорсткими мінеральними наповнювачами. Різниця між ними полягає в

тому, що жорсткість наповнювача в гумопласті істотно нижче жорсткості полімерної матриці [93].

Проведеними раніше дослідженнями було показано, що вторинні термопласти та гума крихта характеризуються структурними змінами в макромолекулах та наявністю кисневмісних груп на поверхні, що виникають в процесі експлуатації та деструкції матеріалів [94, 95]. Із збільшенням змісту кисневмісних груп в полімерах зростає їхня здатність до термоокислювальної деструкції при наступній переробці у виробі та експлуатації [9].

Важливим фактором, який впливає на структуру та фізико-механічні характеристики полімерних композиційних матеріалів є взаємодія на межі розподілу фаз полімерна матриця – наповнювач. Результати робіт [96, 97] показують, що такі матеріали характеризуються низьким рівнем адгезійної взаємодії на межі розподілу поліолефін – гума. Тому зусилля вчених направлені на створення модифікованих композицій, в яких адгезійної міцності на межі розподілу полімер – наповнювач можна досягнути шляхом прищеплення на їх поверхні реакційноздатних функціональних груп, які б могли покращити адгезію між компонентами композиції на межі розподілу за рахунок хімічної чи фізичної взаємодії. Адгезійну міцність на межі розподілу між компонентами полімерної суміші можливо підвищити і шляхом введення в композицію різних модифікуючих полімерних добавок, компатибілізаторів [98-101], сполук, які покращують суміщення компонентів полімерної суміші і зменшують ступінь їх мікрофазового розподілу. Введення компатибілізаторів може надати вагомі переваги при переробці низькомолекулярних відходів полімерних виробництв, з отриманням високоміцних матеріалів, та відкриває нові перспективи для вирішення екологічних проблем утилізації полімерних відходів [102].

За звичай, у вигляді полімерних компатибілізаторів застосовують кополімери, або полімери, які мають споріднені функціональні групи з реакційноздатними чи функціональними групами компонентів полімерної суміші, і сприяють їх суміщенню [29]. Ці компатибілізуючі добавки можна розглядати як третій полімерний компонент, який може суміщатися з кожним з

двох основних компонентів суміші і може утворювати з ними хімічні чи фізичні зв'язки, які забезпечуватимуть покращення адгезії між фазами за рахунок зменшення їх поверхневої енергії, а також сприятиме в цілому зростанню долі міжфазних областей з частковим змішуванням компонентів та ін [98].

Як компатибілізатор, у роботі [103] використовували КЕВА, який вводили в суміші поліпропілен-співполіамід (ПП/СПА) складу: 40/60; 50/50; 60/40 у кількості: 5; 10; 20; 25 % від маси ПП. Вміст вінілацетатних груп у макромолекулі КЕВА 10-20%, решта макромолекули КЕВА має вуглеводневу структуру, що забезпечує спорідненість КЕВА до ПП. Поліпшення сумісності між ПП і СПА у присутності КЕВА підтверджено методом динамічного механічного аналізу. Зв'язуюча роль КЕВА між ПП і СПА призводить до додаткового структурування розплавів сумішей, наслідком чого є підвищення їх в'язкості.

Для сумішей ПО/каучук застосовують метод механохімічної компатибілізації. В роботі [104] вивчалась механохімічна компатибілізація сумішей різних поліетиленів з силіконовим каучуком (СК). Радикали, які утворюються при високій температурі та високих зсувних навантаженнях в поліетиленовій фазі, реагують з вінільними групами СК, в результаті чого утворюється привитий блоккополімер ПЕ-бл-СК.

В роботі [105] показано, що кращим компатибілізатором для суміші ПЕВТ з попередньо модифікованою ГК є ЕПДК, так як не спостерігається різкого фазового розподілу, як у випадку з іншими еластомерами (полі(бутадієн-стирол) або НК). Гарна адгезія між поліетиленовою матрицею і ГК спостерігається при обробці частинок наповнювача сумішшю різних модифікаторів, тоді як не модифікована ГК практично не має адгезії до полімерної матриці [106].

1.6. Використання рідких каучуків для компатибілізації гумопластів

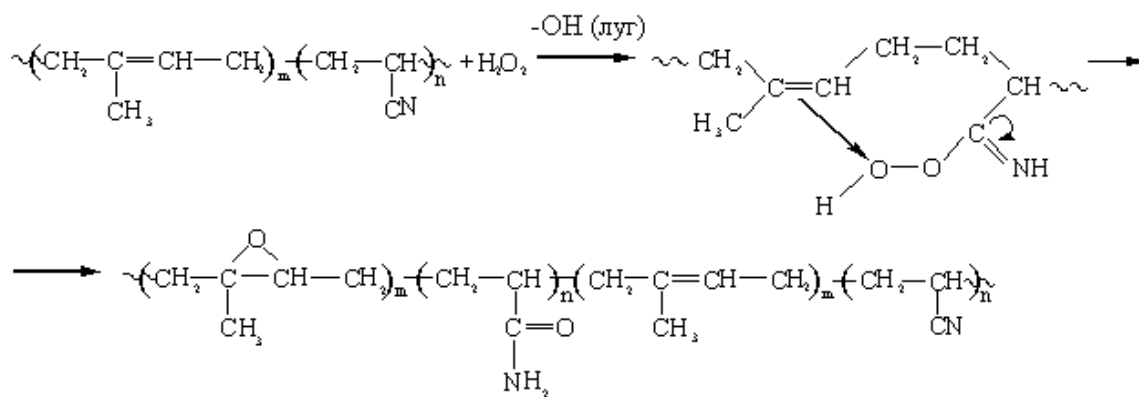
При отриманні гумопластів, значну роль відіграють модифікатори, які виконують роль пластифікаторів, компатибілізаторів, а також можуть утворювати додаткові хімічні чи фізичні зв'язки з функціональними групами

компонентів композиційних матеріалів [107, 108]. Перспективними речовинами для використання, в якості компатибілізаторів гумонаповнених полімерних композитів, є рідкі вуглеводневі каучуки (РК) - лінійні олігомерні продукти на основі олігодієнів. РК є низькомолекулярними промисловими продуктами, і технологічні для різних процесів їх функціоналізації. Їх переваги визначаються низкою властивостей, в першу чергу їх вуглеводневої природою, яка сприяє хорошій сумісності з гумовою складовою композицій і відповідно високу адгезію до крихти [109, 110], по-друге, вони характеризуються низкою в'язкістю і маючи рідку консистенцію легко розподіляються на поверхні фаз, чим сприяють доброму змішуванню всіх компонентів суміші, по-третє, РК легко піддаються функціоналізації, таким чином, до складу каучуку може бути введена необхідна функціональна група (гідроксильна, карбоксильна, епоксидна, амідна та ін.), яка сприятиме сумісності гумової крихти (ГК) з термопластичною матрицею, забезпечуючи, тим самим, високі експлуатаційні характеристики композитів. Природу функціональних груп, їх зміст в РК можна регулювати в широких межах, вони кополімеризуються з утворенням статистичних чи щеплених блок-кополімерів, до них легко прищеплюються низькомолекулярні продукти або полімерні ланцюги [80] при цьому їх властивості залежать також від будови мономерної ланки, молекулярної маси, мікроструктури, в'язкості і т.д. [110]. З літературних джерел відомо [80], що модифікація еластомерів олігомерними добавками є одним із способів регулювання їх властивостей. При цьому істотно змінюються характеристики виробів, одержаних з використанням каучук-олігомерних композицій (еластичність, міцність, твердість, динамічні та втомні характеристики і т.д.).

Одним з напрямків функціоналізації РК є їх епоксидування, тобто введення епоксидних груп. Епоксидна група в полімерній молекулі надає широкі можливості для хімічних перетворень в потрібному напрямку, як з метою отримання нових сполук, так і для модифікації матеріалів і дисперсних систем. У якості прикладу можна навести епоксидування подвійних зв'язків блок-кополімеру стиролу і бутадієну з подальшим розривом епоксидного циклу для

отримання гідроксильних груп [111], введення епоксидних груп для поліпшення адгезії еластомерів до волокон [112] модифікація композицій, наповнених дисперсними наповнювачами [113]. Особлива увага приділяється системам каучук-епоксидна смола (ЕС) для поліпшення ударної в'язкості ЕС, з одного боку, і для поліпшення фізико-механічних властивостей каучуків, особливо, адгезії, з іншого боку [94]. Робляться зусилля для отримання каучуків, що містять епоксидні групи, шляхом їх модифікації різними хімічними методами [114], або навіть у процесі синтезу самого каучуку [115].

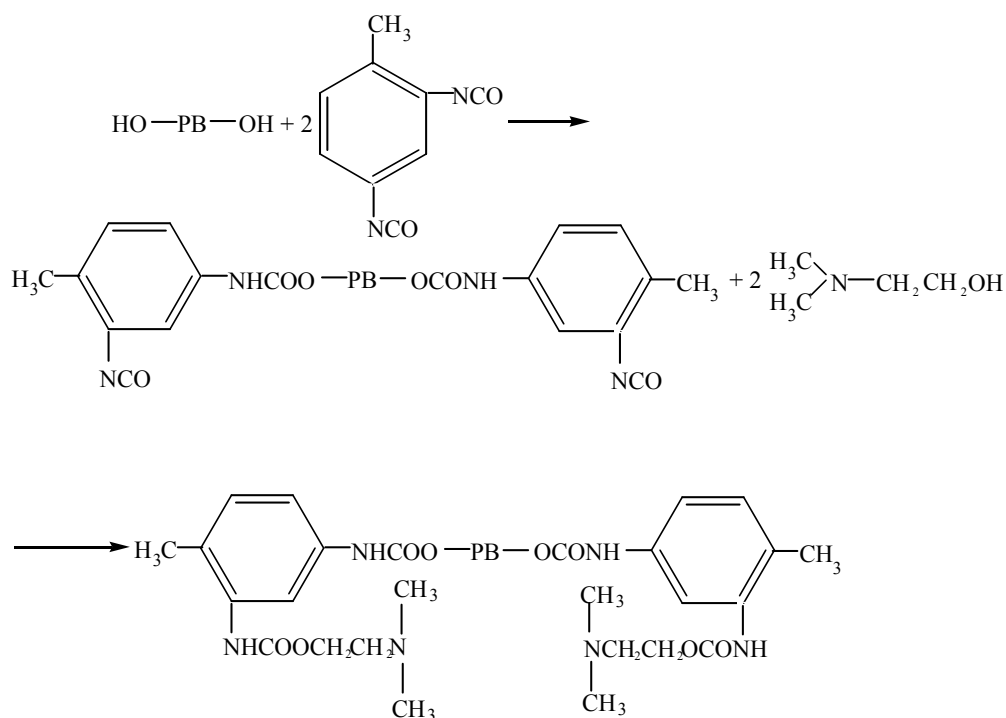
Введення епоксидних груп в акрилонітрильний каучук, з подальшим використанням його в якості компатибілізаторів для гумопластів, автори роботи [116] проводили за допомогою пероксиду водню. Дослідження фізико-механічних властивостей показали, що отримані зразки характеризуються покращеними міцнісними характеристиками. Реакцію для кополімеру ізопрену з акрилонітрилом (АН) проводили в розчині ізопропилового спирту. Схема функціоналізації кополімеру ізопрену з акрилонітрилом:



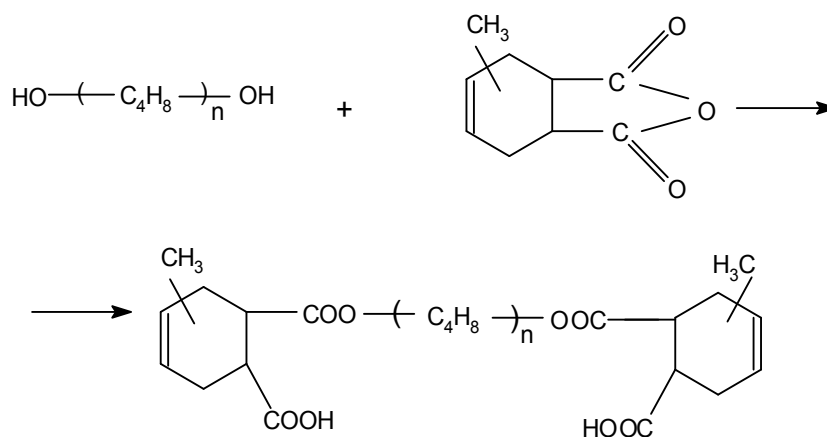
Твердий високомолекулярний акрилонітрильний каучук марки Нітрифлекс NP-2170 (вміст АН 27,8 %) і кополімер ізопрену та акрилонітрилу були оброблені ПВ. Вміст епоксидних груп в твердому каучуку складає – 13,4%; в рідких кополімерах: зразок з вмістом акрилонітрилу 2,01 моль/л – 6,02% та зразок з вмістом акрилонітрилу 4,02 моль/л – 13,7%.

Автори патенту [116] використовували як компатибілізатор рідкий каучук з кінцевими третинними аміногрупами, який було синтезовано на основі бутадієнового каучуку з вмістом гідроксильних груп 1,1 %. Був проведений

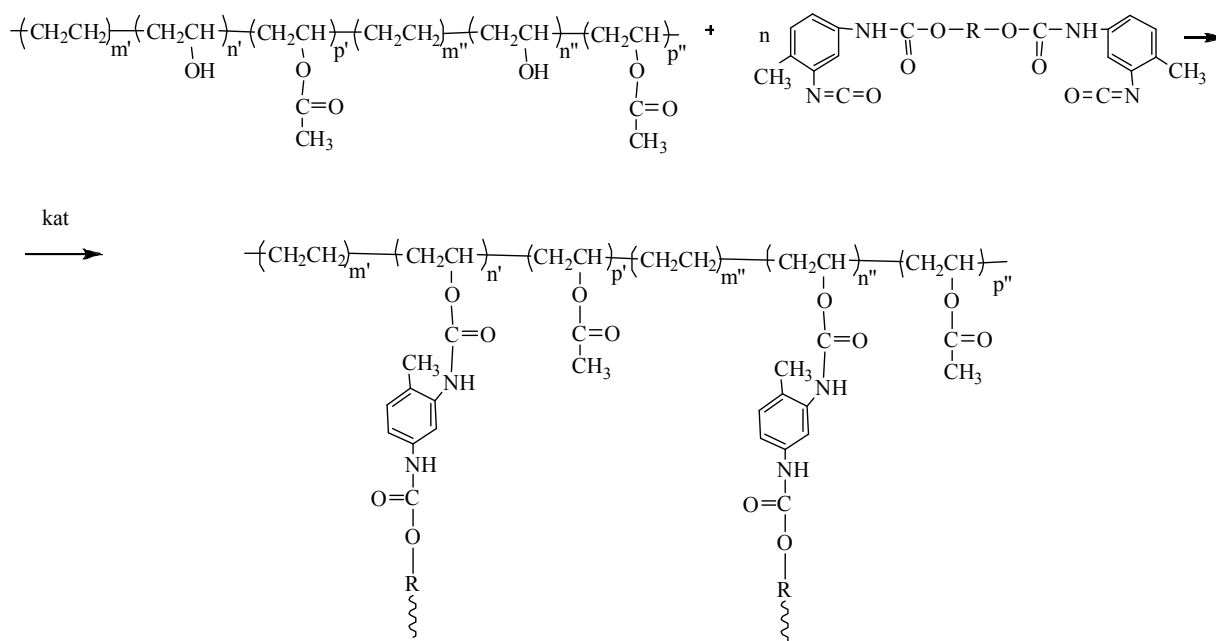
типовий синтез через макродіізоціанат по реакції з ТДІ. Додавання компатибілізатора дозволило вдвічі покращити міцність при розриві та відносне видовження. Схема синтезу представлена нижче:



Як компатибілізатори для гумопластів використовували олігомери з карбоксильними групами, що сприяло значному підвищенню фізико-механічних властивостей гумопластів [117]. Для цього використовували гідроксилвмісний олігоізопрен (вміст гідроксильних груп 2,4%), який отримано в розчині н-бутилового спирту з використанням як ініціатору пероксиду водню. Для синтезу використовували ізометилтетрагідрофталевий ангідрид. Схема синтезу олігомерів з карбоксильними групами має наступний вигляд:



В роботі [118] при створенні композиційних полімерних матеріалів на основі ВПП та гумової крихти ГК, в якості компатибілізаторів використовували модифікований кополімер етилену з вінілацетатом, який отримали в результаті реакції уретаноутворення між ОН-групами попередньо гідроксилізованого КЕВА 4055 та NCO-групами МДІ (синтезованого у результаті взаємодії олігодієнового каучуку з кінцевими ОН-групами KRASOL LBH-3000 та ТДІ). Як каталізатор використовували ДБДЛО. Схема реакції наведена нижче:



де $\text{R}: -\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_q$; $n=(n'+n'')/2$.

У результаті реакції утворюється розгалуджений полімер при взаємодії МДІ з різними молекулами гідроксилвмісного КЕВА, також можливе утворення циклічних структур у результаті взаємодії МДІ низькомолекулярного синтетичного каучуку з однією молекулою гідроксилвмісного КЕВА. Хімічну будову КЕВА, модифікованого МДІ, досліджували методом спектрального аналізу.

Проведені дослідження по вивченню фізико-механічних властивостей показали, що отримані композити характеризуються покращеними міцнісними характеристиками. Визначена найбільш ефективна концентрація модифікованих КЕВА в гумопласті. Так для композита, який містить ВПП та ГК, при використанні, як компатибілізатору КЕВА, модифікованого МДІ, вона складає 3 % мас., міцність при розриві при цьому на 20 % вище міцності не

модифікованого композита і становить 12,6 МПа.

Введення кополімеру полі(етилен-со-октену-1) в суміш ПЕНТ/ГК [119] приводить до зростання його $T_{ск}$, що говорить про зменшення сегментальної рухливості макромолекул кополімеру. Автори роботи вважають, що полі(етилен-со-октен-1), що розчиняється в аморфній фазі ПЕ і практично не утворює, внаслідок будови макромолекул, кристалічної фази, здатний розташовуватися на межі розділу фаз ПЕНТ/ГК (наслідком чого є підвищення його $T_{ск}$) і підвищувати сумісність між компонентами суміші. Використання КЕВА замість полі(етилен-со-октену-1) не призводить до помітних змін.

Науково-технічний прогрес в промисловості і зменшення запасів природної сировини можуть змінити існуючу оцінку та роль відходів, і раніше непридатні для подальшого виробництва вони повинні стати економічно вигідною сировиною, а висока екологічна ефективність при залученні полімерних відходів в господарський оборот є найважливішою передумовою прискорення освоєння цього виду ресурсів.

1.7. Обґрунтування напрямку і теми досліджень

Аналіз літературних даних і патентних джерел показав, що проблеми рециклінгу ВПЕ і ГК є одним із пріоритетних. Актуальність цього підтверджується і тим, що на 2016 рік з накопичених в світі 6,3 мільярдів тон пластикових відходів частка ВПЕ складає 10 %, а загальносвітові запаси зношених автомобільних шин оцінюють в 25 мільйонів тон, при щорічному прирості не менше 7 мільйонів тон.

Рециклінг ВПЕ здійснюється в двох головних напрямках. Перший з них пов'язаний з модифікацією ВПЕ різними хімічними реагентами, перелік яких наведено вище, з метою підвищення його експлуатаційних характеристик до рівня вихідного ПЕ. Як правило, це досягається утворенням ПЕ заданого ступеню сітчастої структури, прищепленням низькомолекулярних функціональних сполук, в т.ч. органо-неорганічних і неорганічних фрагментів, а

також високомолекулярних сполук. Другий напрямок базується на використанні ВПЕ для створення ПКМ. Як наповнювачі використовуються органічні і неорганічні дисперсні і волоконні матеріали. Такий підхід дає можливість отримувати економічно доцільні нові типи ПКМ з підвищеними експлуатаційними показниками, розширеними функціональними характеристикам. На особливу увагу заслуговує створення ПКМ на основі системи ВПЕ, в якій наповнювачем виступає дисперсна ГК.

Слід зазначити, що в технологічному плані як для першого, так і для другого напрямку найбільш продуктивним і перспективним є екструзійний метод переробки, або його поєднання з іншими технологічними прийомами.

З точки зору хімічної природи компонентів систему ВПЕ-ГК можна розглядати як полімер-полімерну систему. Як і в будь-якому ПКМ визначальним фактором функціонування цієї системи як матеріалу є утворення міцного адгезійного зв'язку між полімерною матрицею і наповнювачем. Структура і властивості перехідного шару, що утворюється, є важливим фактором для надання бажаних властивостей ПКМ в цілому. І саме цей аспект є першорядним при створенні і регулюванні взагалі будь-яких характеристик ПКМ.

Дана система має певні особливості. По-перше, це виникнення, як показано в роботах Ю.С.Ліпатова, на границі розділу перехідного шару навіть в умовах відсутності термодинамічної сумісності компонентів. По-друге, оскільки ГК є еластомер в ПКМ вона деформується разом з матрицею під час навантаження. Механізм підсилюючої дії дисперсного гумового наповнювача і існуючі моделі ПКМ на основі поліолефінів і вказаного наповнювача розглянуті в огляді [120]. В загальному вигляді механізм підсилюючої дії з певною вірогідністю можна пояснити або впливом гумових частинок на механізм деформації ПКМ, або перебудовою мікроструктури композиту завдяки введенню гумового наповнювача. Однак відмічається, що на сьогодні не існує загальної теорії підсилюючої дії дисперсної гуми в поліолефінових композиціях. Але безперечним фактом є те, що утворення адгезійного з'єднання між наповнювачем і полімерною матрицею виходячи з механізму деформації в таких

системах набуває ще більшого значення. Одним з шляхів вирішення цієї проблеми є пошук і створення нового типу компатибілізаторів.

Виходячи з наведеного можна констатувати, що як модифікація ВПЕ, так і створення ПКМ на базі системи ВПЕ-ГК і зважаючи на зростаючі масштаби відходів набуває все більшої актуальності. Це потребує нових підходів до створення ефективних модифікаторів і компатибілізаторів, розробки технологічних прийомів модифікації ВПЕ і отримання ПКМ на базі системи ВПЕ-ГК, вивчення хімізму процесів, які протікають при цьому, встановлення особливостей структури і її зв'язку з властивостями розроблених матеріалів.

На базі цього можна сформулювати мету запропонованого дослідження системи ВПЕ-ГК як таку, що включає пошук і синтез нових модифікаторів і компатибілізаторів, з їх використанням розробку методів модифікації ВПЕ і створення ПКМ системи ВПЕ-ГК з залученням процесу екструзії, дослідження особливостей структуроутворення і їх зв'язку з властивостями отримуваних матеріалів.

РОЗДІЛ 2

РЕЧОВИНИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні матеріали

2.1.1. Поліетилен. Загальна структурна формула: $[-CH_2-CH_2-]_n$. При створенні композиційних полімерних матеріалів, використовували поліетилен марки 16830-020 (ГОСТ 16337-95).

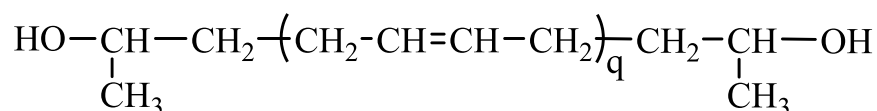
Густина, г/см ³	0,918-0,935
Показник течії розтопу, г/10хв	0,2-20
Теплота плавлення ΔH , Дж/г	108,1
Відносне подовження при розриві, %	150-600
Руйнуюча напруга при розтязі, МПа	10-16
Температура плавлення, °С	105-115
Температура розм'якшення, °С	60-65

2.1.2. Вторинний поліетилен. Загальна структурна формула: $[-CH_2-CH_2-]_n$. Як термопласт, при створенні композиційних полімерних матеріалів, використовували вторинний поліетилен низької густини, отриманий із відпрацьованої сільськогосподарської плівки (ТУ 63-178-84-81).

Густина при 23°C, г/см ³	0,92
Показник течії розтопу, г/10хв., не менше	0,55
Теплота плавлення ΔH , Дж/г	108,1
Границя течії при розтязі, не менше	10,0
Відносне подовження при розриві, %, не менше	200
Насипна густина, г/см ³ , не менше	0,4
Масова частка летких речовин, %, не більше	0,1
Зольність, %, не більше	0,3
Температура плавлення, °С	103-122
Ступінь кристалічності, %	37
Дисперсність, мм	2-4

2.1.3. Гумова крихта. В роботі використовували гумову крихту, фракцію розміром 0,8-1,0мм з металокардних шин, отриману шляхом пружно-деформаційного подрібнення, виробництва СДП «Завод з переробки зношених шин» зовнішньоторгового підприємства «МАГ» (м. Комсомольськ Полтавської обл.) по ТУ-У 6-25521987.010 –2000. Цю фракцію одержували розсіюванням на ситах більш широкої фракції. В окремих дослідях використовували ГК, одержану з відпрацьованих шин на черв'ячно-роторному диспергаторі-екструдері „Декчер” методом високотемпературного зсувного подрібнення.

2.1.4. Рідкі каучуки та їх властивості. В роботі використовували олігодієновий каучук з кінцевими гідроксильними групами марки KRASOL LBH з молекулярною масою 3000 г/моль [121], хімічна формула якого приведена нижче:



Базовий полібутадієновий ланцюг - $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_q$ є статичним кополімером 1,4-цис, 1,4-транс і 1,2-вініл бутадієнових ізомерних структурних одиниць. В'язкість KRASOL LBH-3000 дуже залежить від температури, незначним нагріванням можна полегшити проведення синтезу. Полібутадієн KRASOL LBH-3000 змішується з неполярними органічними рідинами, оліями та бітумом, не змішується з водою та спиртами. Легко розчиняється в різних органічних розчинниках, особливо вуглеводневих (толуол, бензол и т.д.), ефірах і галогенізованих вуглеводнях. Окрім гідроксильних груп, для хімічних реакцій можна використовувати також реактивність ненасичених подвійних зв'язків у полімерному ланцюзі, де найбільш реактивними є подвійні зв'язки вінілових груп. Перед використанням у синтезі продукт осушували під вакуумом (за залишкового тиску 10 мм рт. ст.) у потоці сухого аргону протягом 2 годин при температурі 50°C. Основні властивості низькомолекулярного каучуку Krasol LBH-3000 подані в табл. 2.1 [121].

Таблиця 2.1

Основні характеристики KRASOL LBH-3000

Найменування показників	Одиниці вимірювання	Результати аналізів
Зовнішній вигляд		Прозора, безкольорова, в'язка рідина
Молярна маса, M_n	г/моль	3000
Індекс полідисперсності, M_w/M_n		1,1
Вміст ОН-груп	ммоль/г	0,52-0,80
Гідроксильне число	мг КОН/г	29,2-44,9
Вміст двухфункціонального полімеру	% мас. част.	> 92
В'язкість (25°C)	Па*с	20
Мікроструктура: 1,4-цис 1,4-транс 1,2-вініл	% мас. част.	10 – 15 20 – 25 60 – 70
Вміст антиоксиданту	% мас. част.	>0,12
Густина (20°C)	г/см ³	≈0,9

В роботі також використовували промислові нефункціональні рідкі каучуки виробництва марки *ПБН* та марки *СКДН-Н*. Характеристика використаних каучуків наведена в табл. 2.2 і 2.3.

Таблиця 2.2

Основні характеристики рідкого каучуку ПБН

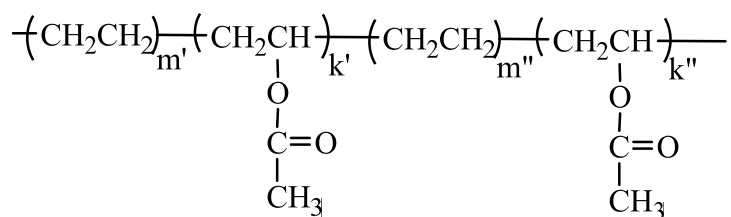
Ч.ч.	Найменування показників	Результати аналізів
1	Зовнішній вид	В'язка рідина блідно-жовтого кольору
2	Чистота	Включення відсутні
3	Прозорість, %, коефіцієнт пропускання у проходящому світлі, кювета 20мм	46
4	Прозорість, см ³	250
5	Мікроструктура, % 1,2 ланки 1,4 ланки	25 75
6	Умовна в'язкість, с	182,6
7	Втрати ваги при сушці, %	0,5
8	Масова частина агідолу – 1,0 %	0,26

Основні характеристики рідкого каучуку СКДН-Н

Ч.ч.	Найменування показників	Результати аналізів
1	Зовнішній вид	Безкольорова або світло-жовта маслоподібна рідина
2	Чистота	Відсутність висипів
3	Умовна в'язкість	170-215
4	Летючі речовини, %, макс.	0,20
5	Мікроструктура, 1,4-цис-ланок, %	80
6	Кислотне число, мг КОН/г, макс.	0,30
7	Зола, %, макс.	0,10
8	Прозорість, см	175
9	Колір, по йодометричній шкалі, мг I ₂ , макс.	5,0
10	Антиоксидант, %	0,2-0,5

Молекулярна маса цих двох продуктів біля 2000, одержані іонно-координаційною полімеризацією в титановій (ПБН) або нікелевій (СКДН-Н) системах. Розчинні в вуглеводневих розчинниках і мають невисоку в'язкість, тому з ними легко проводити полімераналогічні перетворення. Ці каучуки малоефективні як модифікатори гумопластів, тому була проведена їх модифікація з метою введення функціональних епоксидних груп.

2.1.5. Кополімери етилену з вінілацетатом. КЕВА – високомолекулярний продукт кополімеризації етилену з вінілацетатом при високих тисках і температурах, загальної хімічної формули (розподіл ланок у полімерному ланцюзі статистичний):



За зовнішнім виглядом КЕВА – еластичний матеріал білого кольору, прозорий у плівці, без запаху, не отруйний, горить. КЕВА стійкий до дії

розбавлених розчинів кислот і лугів. Розчинність КЕВА в таких розчинниках як бензол, толуол, спирт, ацетон підвищується по мірі збільшення вмісту ВА [122].

У роботі були використані КЕВА (ТУ 6-05-1636-97) таких марок: КЕВА 11306 вміст вінілацетатних груп – 13% (продукт ОАО "НефтеХимСэвилен", Казань, Росія); КЕВА 28150 та 3345, вміст вінілацетатних груп в яких – 28% і відповідно 33% (фірма „Атофіна”, Франція). Характеристика використаних КЕВА наведена в табл. 2.4 і 2.5.

Таблиця 2.4

Основні характеристики КЕВА 11306

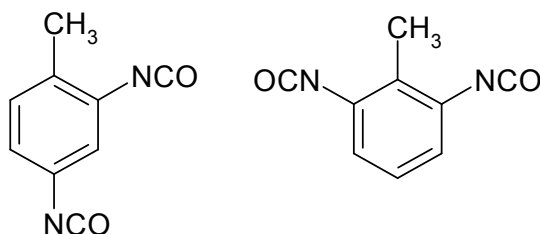
Найменування показників	Значення
Густина, г/см ³	0,933± 0,003
ІТР, г/10 хв. при t = 190°C, в межах:	5,0-10,0
Вміст ВА груп, % мас.	10-14
Кількість включень, шт. не більше	15
Міцність при розриві, МПа, не менше	9,8
Відносне видовження при розриві, %, не менше	600
Температура крихкості, С	-100
Теплостійкість по Віка, С	85
Твердість по Шору	90
Діелектрична проникність при 1 МГц	2,6

Таблиця 2.5

Основні характеристики КЕВА 28150 та КЕВА 3345

Найменування показників	Значення для КЕВА 28150	Значення для КЕВА 3345
Вміст ВА груп, % мас.	27-29	33
ІТР, г/10 хв.	135-175	45
Температура плавлення, °С	68	60
Теплостійкість по Віка, С	<40	<40
Твердість по Шору	72	62
Густина, г/см ³	0,95	0,958

2.1.6. Ініціатори. Толуїлендіізоціанат (ТДІ). Використовували суміш ізомерів 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанату у співвідношенні 80/20 (Merck, Німеччина). Брутто формула ТДІ: $C_9H_6N_2O_2$; ММ = 174,16; концентрація NCO=48,2 % мас. Масова частка основної речовини, не менше 99,6% Фізичні властивості: прозора безбарвна рідина без осаду, $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$, температура плавлення $T_{\text{пл.}}=21,8 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $T_{\text{кип}}=133 \text{ }^\circ\text{C}$, показник заломлення $n_D^{20}=1,5678$. Масова частка загального хлору не вище 0,10%, $T_{\text{кр}}$ не нижче $21,5 \text{ }^\circ\text{C}$. ТДІ розчинний в ароматичних та хлорованих ароматичних вуглеводнях, нітробензолі, діетиловому етері, ацетоні. В дисертаційній роботі ТДІ використовували при синтезі МДІ на основі НСК марки KRASOL LBH. Структурна формула ТДІ 80/20:



Діетиловий (сірчаний) етер переганяли за $T_{\text{кип}} = 34 \text{ }^\circ\text{C}/760 \text{ мм рт. ст.}$ Попередньо звільнялись від перекисів струшуванням із порошкоподібним їдким калієм. Застосовували для очищення синтезованих КЕВА від мономерів.

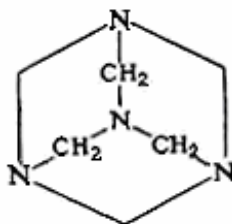
Оцтовий ангідрид (Merck, Німеччина) переганяли за $T_{\text{кип}} = (138 - 142) \text{ }^\circ\text{C} / 760 \text{ мм рт. ст.}$ Застосовували для визначення гідроксильних груп.

Пероксид водню. Використовували ПВ, водний розчин. Концентрацію ПВ встановлювали методом титрування. В конічну колбу на 100 мл поміщають 25 мл сірчаної кислоти (17%), додають 3 краплі 0,2М молібдату амонію, додають 1г йодида калію (надлишок). Додають 3 краплі ПВ. Залишають в темному приміщенні на 10 хвилин. Титрують тіосульфатом натрію.

2.1.7. Модифікуючі добавки. Для термо-механо-хімічного модифікування ВПЕ використовували модифікуючі добавки.

Гексаметилентетрамін (ГМТА) – $C_6H_{12}N_4$ (ГОСТ 1381-82), молекулярна маса - 140,19, температура плавлення - 263°C , температура розкладу 280°C , біла

кристалічна речовина, легко розчиняється у воді, спирті, хлороформі. Структурна формула ГМТА:



Резотропін (РУ). Комплексна сполука, є продуктом взаємодії резорцину з гексаметилентетраміном – $[C_6H_4(OH)_2] \cdot [C_6H_{12}N_4]$ (ТУ 6-14-200-76), порошкоподібний однорідний продукт, що не пилить, жовтуватого кольору. Молекулярна маса – 250,31; густина 1,27 – 1,32 г/см³; у воді розчиняється частково.

2.1.8. Розчинники. Підготовку розчинників проводили за загальними методиками [123-127].

Толуол сушили натрієвим дротом, переганяли над натрієм ($T_{\text{кип}} = 110,6^\circ\text{C}/760\text{мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1,4969$) і застосовували як розчинник при модифікації КЕВА.

Бензол сушили натрієвим дротом, переганяли над натрієм ($T_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5017$) і застосовували при сушінні олігомерів.

Метанол (Sigma, Німеччина). CH_3OH . Одноатомний спирт, за зовнішнім виглядом – безкольорова, легкозаймиста рідина, з запахом, подібним запаху етилового спирту. Фізичні властивості метанолу: молекулярна маса = 32,04; температура кипіння = $64,504^\circ\text{C}$. Застосовували для проведення алкоголізу КЕВА (вміст води за Фішером не перевищував 0,03 %).

Піридин сушили над KOH , потім переганяли над BaO за $T_{\text{кип}} = (111 - 112^\circ\text{C})/760\text{мм рт. ст.}$ [123]. Застосовували для визначення гідроксильних груп.

О-ксилол очищували перегонкою. Збирали фракцію з $T_{\text{кип}} = 144^\circ\text{C}/760\text{мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1,5054$. Застосовували при визначенні вмісту гель-фракції.

Застосовані в роботі інші розчинники сушили та очищували згідно із загальноприйнятими методиками [123].

2.2. Методики синтезу досліджуваних об'єктів

2.2.1. Методика синтезу макродіізоціанату. МДІ отримували шляхом взаємодії олігодієнового каучуку з кінцевими гідроксильними групами марки KRASOL LBH-3000 та ТДІ за мольного співвідношення $\text{OH:NCO}=1:2$ за методикою [18].

Для цього у трьохгорлий реактор, оснащений мішалкою та пристроєм входу-виходу інертного газу (аргону), поміщали 3,48г (0,02 моль) ТДІ. Поступово, порціями по 5-10г додавали 30,00г (0,01 моль) KRASOL LBH-3000. Суміш ретельно перемішували протягом 0,5 години. Потім підвищували температуру піщаної бані до 70 °С і витримували реакційну суміш 2 години, реакцію проводили в середовищі сухого інертного газу. Періодично відбирали проби для визначення вмісту вільних NCO- груп.

Реакцію проводили до досягнення вмісту ізоціанатних груп (2,24% мас.), який розраховується за формулою:

$$\% \text{NCO} = 8400 / (kM_1 + pM_2),$$

де M_1 – молекулярна маса НСК;

M_2 – молекулярна маса ТДІ;

k, p – мольні співвідношення компонентів.

Готовий макроізоціанат має в'язкість близько 150 Па·с при 20 °С і 6 Па·с при 70 °С.

Полімерні композиції готували при співвідношенні ВПЕ до ГК 50:50% мас. відповідно, з введенням різної кількості макродіізоціанату (3-20%) як модифікатору.

2.2.2. Методика синтезу блокованого макродіізоціанату. У трьохгорлому реакторі, оснащений мішалкою та зворотним холодильником, перемішували 34,8 г (0,01 моля) макродіізоціанату та 2,76 г (0,02 моля) п-хінондіоксиму за температури 80°С на протязі 10-11 годин. Реакцію вважали завершеною, коли всі NCO-групи прореагували. Контроль наявності NCO-груп здійснювали методом ІЧ-спектроскопії.

го розчину), перемішували. Розраховували необхідну кількість КОН:

$$A=m*B/100,$$

де А – кількість ВА в кополімері, г; m – наважка КЕВА, г; В – вміст ВА в кополімері, ваг.%.

$$C=A/86*56,$$

де С – еквімолярна кількість КОН до ВА, М (ВА)=86, М (КОН)=56.

Кількість КОН, яку брали для проведення реакції була $1,05 \cdot C$. Готували 20%-ий розчин КОН в метанолі, який прикапували з капельної воронки в реактор, при інтенсивному перемішуванні протягом 40 хвилин, при 25°C. Після додавання лугу продовжували перемішування при цій температурі протягом 2 годин. Потім нагрівали реактор до 65°C впродовж однієї години. Висадили отриманий полімер в діетиловий етер й сушили в вакуумі при 50°C. Також проводили реакцію на поверхні гранул полімерів, при температурі 70 ° С протягом 26,5 годин [130].

В результаті реакції алкоголізу відбувається заміщення частки ацетатних груп (OCONH_3) на гідроксильні (ОН) групи. Проходження реакції алкоголізу контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Кількісний вміст гідроксильних груп визначали аналітично - шляхом ацетилювання.

2.2.5. Термо-механо-хімічна модифікація ВПЕ. Термо-механо-хімічну модифікацію ВПЕ проводили шляхом механічного змішування компонентів у відповідних пропорціях, із наступною гомогенізацією отриманих сумішей в одношнековому екструдері з діаметром шнеку – 12мм і відношенням довжини шнеку L до діаметра d ($L/d=17$). Температура по зонах обігріву складала: перша зона – 135°C, друга зона – 155°C, головка – 165°C. В якості модифікуючих добавок полімерної матриці використовували: ГМТА, РУ-1, КЕВА, з різним вмістом вінілацетатних груп – 13, 28 і 33%, гідроксилвмісний КЕВА. Вміст добавок змінювали від 0,1 до 20 %мас. Суміш пропускали через екструдер двічі. Одержаний екструдат подрібнювали і формували з нього, методом прямого пресування (за $T=160^\circ\text{C}$ і тиску 10 МПа), зразки для подальшого визначення їх властивостей.

2.2.6. Отримання гумопластів з використанням компатибілізаторів.

Композиційні матеріали створювали на основі ВПЕ, як наповнювач використовували ГК. Вміст ГК у всіх композиціях складав 50 % мас. З метою покращення сумісності між складовими, до складу композитів були введені компатибілізатори (їх вміст змінювали від 1 до 20%мас.): РК з ізоціанатними, гідроксильними, епоксидними групами, КЕВА та гідроксилвмісний КЕВА, що містять функціональні групи. Композиційні матеріали отримували шляхом механічного змішування, при відповідному співвідношенні компонентів з подальшою гомогенізацією отриманих сумішей в одношнековому екструдері з діаметром шнеку – 12 мм і відношенням довжини шнеку L до діаметра d ($L/d = 17$) (суміш екструдували двічі). Температура в зонах обігріву складала 140, 160, 165 °С. Отриманий екструдат подрібнювали і формували з нього, методом прямого пресування, зразки за $T=160$ °С і тиску 10 МПа для подальшого визначення їх властивостей.

2.3. Методи дослідження

2.3.1. Визначення функціональних груп. Гідроксильні групи.

Визначення ОН-груп у гідроксилвмісних компонентах проводили методом ацетилювання оцтовим ангідридом у піридині [123], який оснований на здатності оксисполук взаємодіяти з уксусним ангідридом з утворенням естеру. Для ацетилювання використовують суміш оцтового ангідриду та піридину. Піридин зв'язує оцтову кислоту, яка виділяється, та усуває можливість гідролізу утвореного естеру. Сіль піридину стійка в безводному середовищі та розкладається при додаванні води. Оцтову кислоту, яка виділилась, відтитровували лугом. Кількість гідроксильних груп розраховували за наступною формулою:

$$\%OH = \frac{N \cdot (V_{хол} - V) \cdot 1,7}{m}$$

де N - концентрація лугу, н; $V_{хол}$ - об'єм розчину лугу, який пішов на

титрування холостої проби, мл; V - об'єм розчину лугу, який пішов на титрування робочої проби, мл; m - маса наважки, г.

Ізоціанатні групи. Контроль вмісту вільних ізоціанатних груп в процесі синтезу МДІ проводили методом зворотнього титрування діетиламіном (ДЕА) за методикою, яка ґрунтується на взаємодії NCO-груп з аміногрупами ДЕА, надлишок якого відтитровували 0,1 н водним розчином НСІ [131].

У три колби ємністю 100 мл з притертими пробками поміщали наважки МДІ вагою 0,1-0,2 г з точністю до 0,0002 г. До кожної колби додавали по 5 мл 0,2 н розчину ДЕА в толуолі. Отримані зразки ретельно перемішували до повного розчинення наважок. Потім до колб додавали по 20 мл ізопропанолу та надлишок ДЕА відтитровували водним розчином НСІ в присутності індикатора бромфенолового синього до переходу від синього кольору до солом'яно-жовтого. Паралельно робили титрування контрольної проби.

Вміст ізоціанатних груп X (%) визначали за формулою:

$$X = \frac{(V_0 - V_i) \cdot d \cdot 100}{a}$$

де V_0 – об'єм 0,1 н водного розчину НСІ, який витрачений на титрування контрольної проби, мл; V_i – об'єм 0,1 н водного розчину НСІ, який витрачений на титрування наважки дослідного зразка, мл; d – кількість ізоціанатних груп (г), які реагують з 1 мл 0,1 н р-ну ДЕА ($d = 0,0042$); a – маса дослідного зразка, г.

Епоксидні групи. Кількість епоксидних груп розраховували за формулою [124]:

$$\%OH = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N_{\text{щ}} \cdot 0,043 \cdot 100}{g},$$

де V_1 – об'єм розчину лугу, який пішов на титрування робочої проби, мл;

V_2 – об'єм розчину лугу, який пішов на титрування холостої проби, мл;

$N_{\text{щ}}$ – поправочний коефіцієнт розчину лугу; 0,043 – кількість епоксидних груп, що відповідають 1 мл точно 0,1н розчину лугу, г;

g – маса наважки зразку, г.

2.3.2. ІЧ-спектроскопічні дослідження. Наявність функціональних груп в зразках контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Спектри були зняті на ІЧ-спектрометрі «Tensor-37» фірми «Bruker» з Фур'є перетворенням в області 650 – 4000 см^{-1} : рідини знімали між скельцями NaCl; олігомери наносили на скельця; термопласти були зняті методом порушеного повного внутрішнього відбиття (МППВВ). Утворення гідроксильних груп підтверджували появою смуги валентних коливань в області 3100-3600 см^{-1} . Ступінь перетворення епоксидних груп в олігомерах контролювали по інтенсивності смуги валентних коливань епоксидних груп в області 900-920 см^{-1} . Ступінь перетворення ВА груп КЕВА контролювали за інтенсивністю валентних коливань C-O і C=O груп естерної групи ВА в області 1238 і 1736 см^{-1} відповідно. Ступінь перетворення ізоціанатних груп в олігомерах контролювали по зникненню валентних коливань NCO-групи з максимумом при 2270 см^{-1} . Наявність подвійних зв'язків підтверджували присутністю на ІЧ-спектрах смуг валентних та деформаційних коливань подвійних зв'язків в області 3010 та 1610-1640 см^{-1} , відповідно. Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [132-135].

2.3.3. Золь-гель аналіз. Визначення вмісту гель-фракції отриманого зразка проводилося в екстракторах Сокслета. Як органічний розчинник був обраний о-ксилол з температурою кипіння 144°C. Зразки масою 0,2 - 0,4г ретельно пакували у пакети з високопористого обезжиреного фільтрувального паперу, поміщали в екстрактор та піддавали екстракції впродовж 16 год. Після цього зразки сушили в термошафі за температури 50°C впродовж 24 годин та у вакуумній сушильній шафі при 70°C до постійної маси. Вміст гель-фракції (x) визначали за рівнянням:

$$x = m_1/m_0 * 100\%$$

де m_0 - маса зразка до екстракції; m_1 - маса зразка після екстракції.

Значення вмісту гель-фракції визначалось як середнє 5-6 паралельних випробувань.

2.3.4. Рентгенографічний аналіз. Ширококутові дифрактограми були одержані на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана

за методом Дебая–Шеррера (на “проходження” рентгенівських променів через досліджуваний зразок) в CuK_α -випромінюванні, моно-хроматизованому Ni-фільтром. Деталі здійснення експерименту та параметри рентгенооптичної схеми наведені в [136]. Така рентгенооптична схема дуже зручна для здійснення необхідних нормувальних процедур, таких як нормування розсіювання на однаковий розсіювальний об’єм зразка та на поглинання рентгенівських променів у зразку. Перераховані поправки до дифракційних даних, а також їх приведення до однакової інтенсивності були зроблені з використанням розрахункових процедур, описаних в [136]. Реєстрація розсіяної інтенсивності здійснювалася в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 5° до 40° з кроком $0,1^\circ$.

У процесі обробки результатів рентгенографічних вимірювань та побудови кривих розсіювання був послідовно виключений внесок фонового розсіювання повітрям та адитивний внесок розсіювання власне гумової крихти. Відносний ступінь кристалічності зразків розраховували за методом Метьюза [136], який оснований на розрахунку співвідношення площини кристалічного розсіювання до суми площин аморфного та кристалічного розсіювання, за рівнянням:

$$X_{\text{кр}} = \left[\frac{Q_{\text{кр}}}{Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}}} \right] \cdot 100\%$$

де $X_{\text{кр}}$ – ступінь кристалічності; $Q_{\text{кр}}$ - площа кристалічного розсіювання; $Q_{\text{ам}}$ - площа «аморфного гало».

Мікрогетерогенну структуру досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1, щільна колімація якої задовольняла умови нескінченної висоти первинного рентгенівського променя [7]. Експериментальні профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів нормували на величину фактора послаблення первинного променя досліджуваними зразками ВПЕ та їх розсіюючий об’єм. Процедуру внесення колімаційної поправки (приведення профілів інтенсивності до точкової колімації) виконували за методом Шмідта [137].

2.3.5. Динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА). Дослідження в'язкопружних властивостей зразків проводили за допомогою ДМТА з використанням лабораторного релаксметра [138]. Вимірювання проводили у режимі розтягування на частоті вимушених синусоїдальних коливань 100 Гц в інтервалі температур від 200 до 500 К. Динамічний модуль пружності (E') та модуль втрат (E'') обчислювали за експериментальними значеннями комплексного модуля пружності (E^*) і тангенса кута механічних втрат ($\tan\delta$). Із графіків температурних залежностей в'язкопружних функцій одержували значення температури склування ($T_{ск}$). Довжина, ширина та товщина зразків складали приблизно 50; 3,5 та 0,08 мм відповідно. Якісну оцінку мікрофазової структури досліджуваних зразків здійснювали, аналізуючи інтенсивність та положення релаксаційних максимумів на температурних залежностях E'' і $\tan\delta$.

2.3.6. Метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Метод ДСК засновано на нагріванні (або охолодженні) зразка та еталону з заданою швидкістю при збереженні їх температур однаковими та вимірюванні компенсуючого теплового потоку, що підтримують температуру зразку в межах заданої програми. Експериментальні криві ДСК являють собою залежності теплового потоку (в мДж/с) чи питомої теплоємності C_p (Дж/г·К).

Калориметричні дослідження зразків ВПЕ, модифікованого ГМТА, проводили використовуючи диференційно-скануючий калориметр на діатермічній оболонці [139], який призначений для вимірювання величин питомої теплоємності та ентальпії при процесах кристалізації, а також стрибка теплоємності і температури склування аморфних полімерів в умовах квазістаціонарного лінійного нагрівання.

В основу роботи приладу покладено принцип, при якому в корпусі калориметру поміщаються дві пари однакових термобатарей, ввімкнених “назустріч” одна до одної. В одну із комірок кожної пари поміщається еталонна речовина, в іншу – досліджуваний зразок. Реєстрація теплового потоку при лінійному нагріванні корпусу дає можливість знайти значення теплових ефектів, які супроводжують перетворення в полімерах і температурні залежності питомої

теплоємності. В умовах квазістаціонарного лінійного нагрівання використовують наступну розрахункову формулу:

$$C_p = (K\Delta t / V - H) / m$$

де C_p – питома теплоємність зразку; m – маса зразку; K і H – коефіцієнти, які визначаються калібруванням калориметру за атестованими стандартними речовинами; Δt – різниця температур на оболонках зразку та інертної речовини; V – швидкість нагрівання.

Попередньо зважені зразки (0,3-0,5) г поміщали у вимірювальну комірку і охолоджували калориметр до температури рідкого азоту. Потім вмикали систему лінійного нагрівання і вимірювали температурну залежність теплоємності в інтервалі температур $-50 - 150^{\circ}\text{C}$, швидкість нагрівання складала $(2 \pm 0,5)^{\circ}\text{C/хв}$. Температуру склування досліджених зразків визначали як температуру, що відповідає половині відповідного стрибка теплоємності [140].

Теплофізичні властивості гумопластів та ВПЕ модифікованого КЕВА, були вивчені методом ДСК і модульованої ДСК, з використанням калориметру марки Q 2000 (TA Instruments, США) в атмосфері азоту в інтервалі температур від -90°C до 200°C зі швидкістю нагрівання 20°C/хв , вага зразків складала 0,008-0,018г. У процесі вимірювань використаний режим сканування зразків «нагрівання-охолодження-нагрівання», при цьому для аналізу зразків матеріалів використані криві ДСК, отримані при першому нагріванні, для аналізу температурних переходів - криві ДСК, отримані при другому нагріванні, що виключає можливість впливу передісторії одержання зразків. За температуру склування зразків T_c прийнято середину ендотермічного переходу, на кривій температурної залежності теплоємності (ΔC_p), за температуру плавлення T_m зразків прийнято температуру піків ендотерм плавлення, при цьому площу під піком ендотерм плавлення зразків прийнято за ентальпію плавлення (ΔH_m) [140].

2.3.7. Метод термогравіметричного аналізу (ТГА). Теплофізичні властивості та термостійкість зразків кополімерів оцінювали методом ТГА [141].

Дослідження проводили в атмосфері азоту, при швидкості нагрівання 20 °С/хв., у діапазоні температур 20-700°С на дериватографі Q 50 (TA Instrument, США), що забезпечувало всю область можливих втрат мас.

2.3.8. Визначення показника текучості розтопу (ПТР). ПТР досліджуваних зразків визначали на приладі для вимірювання індекса розтопу термопластів, при цьому навантаження складало 2,16 кг, температура розтопу полімерних композицій – 190 °С, 5 паралельних вимірювань на 1 композицію.

2.3.9. Термічний механічний аналіз (ТМА). Дослідження термомеханічних властивостей (відносного лінійного термічного розширення, коефіцієнта лінійного термічного розширення) зразків проводили за допомогою методу ТМА. Вимірювання проводилися на устаткуванні власної конструкції і розробки з розрізняючою здатністю 0,5 мкм при швидкості нагрівання 3 °С/хв. і навантаженні на зразок 0,05 кг/см². Зразки для досліджень готувалися у вигляді циліндру діаметром 10 мм і висотою приблизно 6мм. Відносну зміну лінійних розмірів зразку при нагріванні (термічне розширення) визначали за формулою :

$$\Delta h = \frac{h - h_0}{h_0} \cdot 100\%$$

де h – лінійний розмір (висота) зразка, яка змінюється при нагріванні; h_0 – початкова висота зразка при початковій температурі.

Коефіцієнт лінійного термічного розширення δ розраховували за формулою

$$\delta = \frac{h_2 - h_1}{(T_2 - T_1) \cdot h_0} (^\circ \text{C}^{-1})$$

2.3.10. Реологічні дослідження. Реологічні дослідження композитів на основі ВПЕ та композитів на його основі, які містять ГК, проводили на реометрі марки AR 2000 ex (фірма TA Instruments, США) з вимірювальною системою площа-площина (паралельні пластини діаметром 20 мм). Для проведення реологічних досліджень, методом прямого пресування, формували круглі зразки діаметром 20 мм. Випробування проводили при трьох температурах - 150, 170, 190 °С двома методами: вимірювання реологічних характеристик у потоці (flow) і методом осциляції, в інтервалі частот 0,1 – 100 рад/с. Для всіх досліджуваних зразків були отримані значення модуля пружності (накопичення), модуля в'язкості

(втрат), показники в'язкості, напруг зсуву при різних швидкостях зсуву і температурах.

2.3.11. Визначення функціональності. Функціональність каучуків (f) визначали по методиці, яка викладена в роботі [142] та вираховували по формулі:

$$f = \frac{\% \PhiГ * M_n}{100E_{\PhiГ}},$$

де % $\PhiГ$ – вміст функціональних груп; M_n – середньочислова молекулярна маса; $E_{\PhiГ}$ – еквівалентна маса функціональної групи.

2.3.12. Фізико-механічні дослідження. За оцінні критерії фізико-механічних властивостей були прийняті: руйнуюча напруга при розтязі (σ_p) і відносне подовження (ε). Випробування зразків проводили на розривній машині для випробувань пластмас 2166 Р-5 за ГОСТ 11262-80, при швидкості деформації 20 мм/хв., робоча зона складала 40 мм. Зразки для фізико-механічних випробувань у вигляді двосторонніх лопаток (ГОСТ 1636-78) формували методом прямого пресування на лабораторному гідравлічному пресі моделі СН4386 („CARVER”, США) за тиску 5 МПа, часу витримки 6 хв. з подальшим охолодженням зразків до 20 °С під тиском. Значення σ_p зразків розраховували:

$$\sigma_p = \frac{F}{S},$$

де F - напруга, що викликає розрив зразка, S - мінімальна площа поперечного розрізу зразка в нерозтягнутому стані.

Значення ε зразку розраховували за формулою:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$

де l_0 - довжина робочої зони зразку в нерозтягнутому стані; l - довжина робочої зони в момент розриву.

Наведені значення були розраховані як середні величини 5 вимірювань.

2.3.13. Піролітична мас-спектрометрія. Вивчення складу летких продуктів та інтенсивності їх виділення при піролізі досліджуваних зразків проводили на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей в діапазоні масових чисел 1-4000 та вічка для

ллінійного піролізу, що програмується в області температур 25–400°C. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) протягом 30 хвилин за температури 25°C безпосередньо у вічку мас-спектрометра. Такий тиск підтримували і під час експерименту. Швидкість нагріву складала $(6 \pm 1)^\circ\text{C}/\text{хв}$. Точність визначення температури зразка $\pm 1^\circ\text{C}$. Енергія іонізації в камері мас-спектрометра 70 eV. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції проводили з використанням ЕВМ: значення інтенсивності виділення для кожного леткого компонента розривувались як площа інтегральної кривої під відповідними піками мас-спектрів.

РОЗДІЛ 3

ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ, ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

У загальній масі полімерних відходів найбільшу питому вагу займають поліолефіни, зокрема ПЕ, при цьому під впливом різних зовнішніх факторів він зазнає значних структурно-хімічних змін, які утруднюють його вторинну переробку та знижують його фізико-механічні характеристики. Аналіз тенденцій розвитку фундаментальних і прикладних досліджень у галузі полімерного матеріалознавства та отримання полімерних матеріалів з комплексом цінних фізико-механічних і хімічних властивостей показує, що найбільш перспективним шляхом використання полімерних відходів є створення на їх основі нових модифікованих матеріалів [7, 143-147]. У зв'язку з цим, актуальним є проведення досліджень з метою розробки шляхів і методів модифікації, які дають змогу покращити як технологічні, так і якісні експлуатаційні характеристики ВПЕ та композиційних матеріалів на його основі. Одним з перспективних напрямів модифікації ВПЕ є введення полімерних добавок з функціональними групами. Порівняно невеликими змінами будови макромолекул або структурних перетворень, складу або технології виготовлення полімерних композитів вдається істотно підвищити їхні механічні та експлуатаційні характеристики. Враховуючи той факт, що наявність у ВПЕ кисневмісних груп підвищує їхню здатність до термоокиснювальної деструкції, шляхом введення модифікуючих добавок чи зшиваючих компонентів можна впливати на формування властивостей ВПЕ і композитів на його основі [22, 23, 27].

3.1. Визначення впливу зовнішніх факторів на хімічну будову та структуру поліетилену

З метою встановлення впливу зовнішніх факторів на структуру полімеру та хімічні перетворення попередньо проведені порівняльні дослідження ПЕ і ВПЕ.

Порівняльний аналіз спектрів первинного (крива 1) і вторинного (крива 2) ПЕ (рис. 3.1) показує, що вироби із ПЕ в процесі експлуатації під дією зовнішніх факторів зазнають суттєвих структурних змін. Відомо [7], що в процесі старіння полімерні матеріали зазнають істотних хімічних і фізичних перетворень, що супроводжуються збільшенням у матеріалах кисневмісних груп - карбонільних, гідроксильних, карбоксильних, етерних, а також гель-фракції, що приводить до значного погіршення фізико-механічних, реологічних характеристик, зниженню молекулярної маси, зростанню молекулярно-масового розподілу [8-10]. Із збільшенням змісту кисневмісних груп в полімерах зростає їх здатність до термоокислювальної деструкції при наступній переробці у вироби і їх експлуатації [11].

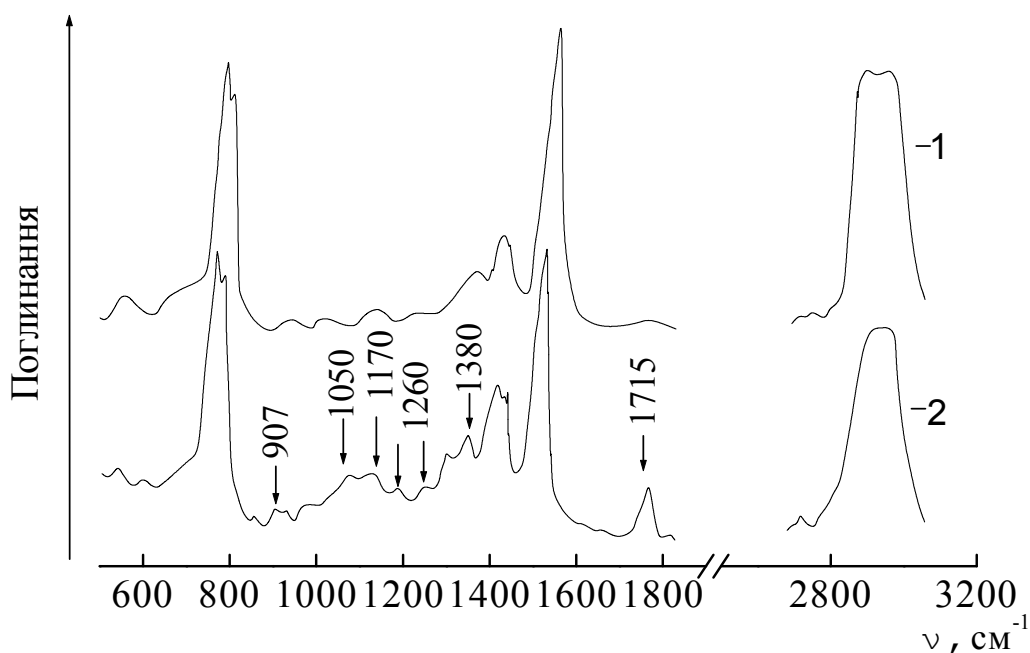


Рис. 3.1. ІЧ –спектри ПЕ (крива 1) та ВПЕ (крива 2).

Одержані результати показують, що найбільш характерні зміни в хімічній будові ВПЕ виражені появою характерних смуг поглинання на його спектрі, які відсутні у спектрі первинного ПЕ. Судячи із спектрів на рис. 3.1, при атмосферному старінні ПЕ в ньому в процесі експлуатації утворюються

ненасичені зв'язки вінільного типу $R-CH=CH_2$, про що свідчить підвищення оптичної густини смуги 907 см^{-1} [11, 43], а також кисневмісні групи. Наявність в спектрі смуги $1715-1720\text{ см}^{-1}$ пов'язано з появою у ВПЕ карбонільних груп $C=O$ в кетонах, присутність досить інтенсивних смуг $1050, 1260\text{ см}^{-1}$ вказує на утворення в полімерному ланцюзі етерних груп $=C-O-C$ [11]. Про виникнення в макромолекулах ВПЕ певної кількості естерних груп $R-(C=O)-O$ свідчить деяке розширення з високочастотної сторони смуг 1720 і 1170 см^{-1} .

В підтвердження того, що в макромолекулах ПЕ під дією зовнішніх факторів проходять структурні та хімічні перетворення, вказують представлені на рис. 3.2 термограми плавлення ПЕ та ВПЕ (одержані методом диференційної скануючої калориметрії), які показують, що на термограмі ВПЕ, порівняно з ПЕ, з'являється другий пік за температури 122°C , інтенсивність якого знижується.

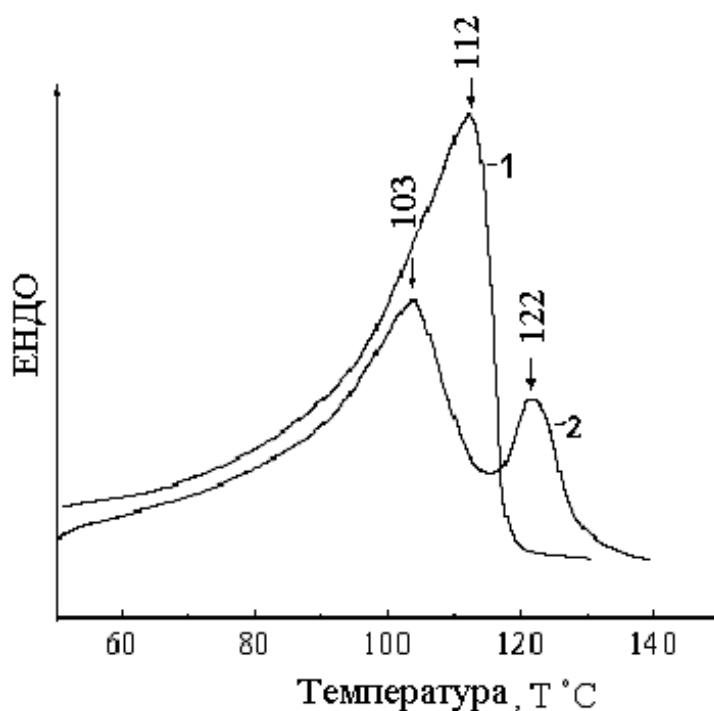


Рис. 3.2. Термограми плавлення 1 – ПЕ, 2 – ВПЕ.

Його поява пов'язана зі структурними та хімічними змінами, які обумовлюють його рекристалізацію і докристалізацію, тобто в процесі експлуатації в ПЕ під дією ультрафіолетового опромінення можуть утворюватися нові кристалічні утворення. Дані [148] свідчать про те, що ВПЕ суттєво відрізняється від ПЕ як за структурою, так і за властивостями.

3.2. Механо-хімічне модифікування вторинного поліетилену гексаметилентетраміном

Наявність реакційноздатних груп на поверхні ВПЕ відкриває можливість для його ефективної модифікації хімічно активними добавками. Проведення модифікації поліетилену в умовах одночасного впливу теплових полів і зсувних деформацій має певні технологічні переваги перед іншими методами модифікації, оскільки дозволяє чітко контролювати та регулювати температурні режими, швидкість процесу модифікації, високу якість гомогенізації та інші параметри технологічного процесу.

В ході роботи була проведена механо-хімічна модифікація ВПЕ такою хімічно активною речовиною, як ГМТА. Для вивчення впливу модифікуючої дії ГМТА на структурні властивості композитів на основі ВПЕ формували зразки композицій з вмістом модифікуючої добавки 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 3; 5 і 10% мас. з метою його функціоналізації та створення можливості регулювання властивостей ВПЕ, що може бути використано при створенні композитів на його основі.

3.2.1. Дослідження хімічної будови вторинного поліетилену, модифікованого гексаметилентетраміном. Процес модифікації ВПЕ ГМТА і зміни його хімічної будови оцінювали методом ІЧ –спектроскопії. Встановлено, що для всіх зразків ВПЕ, які містять ГМТА, спектри МНПВО і на просвічування відрізняються між собою. Спектри МНПВО містять додаткові піки, а спектри модифікованого ВПЕ на просвічування не суттєво відрізняються від спектру вихідного ВПЕ.

Бачимо, що на спектрах МНПВО зразків ВПЕ модифікованих ГМТА, (рис.3.3, криві 2,3) на відміну від вихідного зразка ВПЕ, спостерігається збільшення поглинання і з'являються нові широкі смуги (ряд смуг, близьких по енергії) в області $1000-1150\text{ см}^{-1}$, 1260 см^{-1} , $1550-1750\text{ см}^{-1}$ і $3200-3600\text{ см}^{-1}$, які відсутні в спектрах вихідного не модифікованого ВПЕ і ГМТА (криві 1,4). Найбільш чітко виражені ці зміни в модельному зразку, що містить 10% мас.

ГМТА (рис.3.3, крива 3). Широкі смуги поглинання розділилися на ряд смуг: 1 – 1040, 1150, 1260 см^{-1} ; 2 - 1580, 1650, 1740 см^{-1} ; 3 - 3250, 3380, 3430, 3570 см^{-1} . Для зразка ВПЕ з 0,2% ГМТА спостерігаються ті ж характерні смуги (рис.3.3, крива 2), лише меншої інтенсивності.

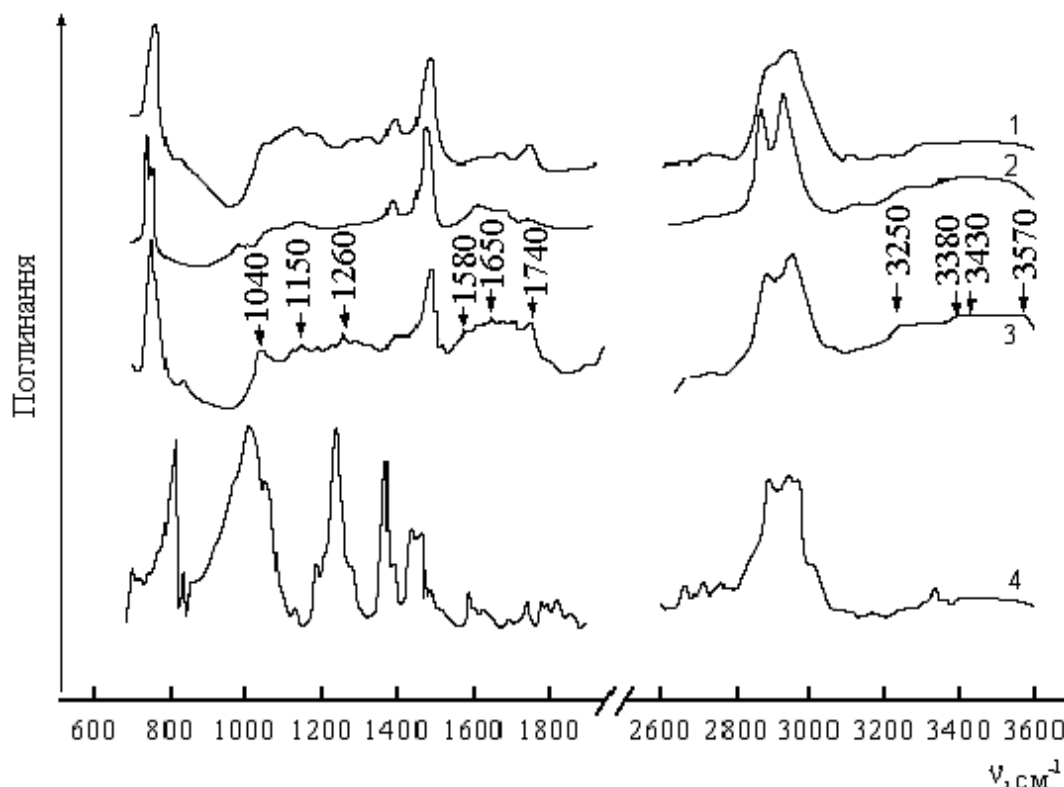


Рис. 3.3. ІЧ-спектри МНПВО: 1-ВПЕ; 2-ВПЕ+0,2% ГМТА; 3-ВПЕ+10% ГМТА; 4-ГМТА.

Область 1 (1000-1260 см^{-1}) пов'язана з деформаційними коливаннями С-Н, скелетних С-С, валентних С-О (простих) зв'язків. Їхня поява пов'язана, як з додаванням самого ГМТА в поліетиленову композицію, так і в результаті його взаємодії з реакційноздатними групами на поверхні ВПЕ. Область 2 (1580-1740 см^{-1}) пов'язана з коливаннями валентних N-H, деформаційних N-H, валентних С=О, -(С=О)-О зв'язків, що утворилися в результаті реакції. Область 3 (3200-3600 см^{-1}) - це область валентних коливань N-H зв'язків (зв'язаних і вільних) з різними енергіями, значить різних по структурному положенню. Поява додаткових смуг у спектрах зразків, що містять ГМТА, стосовно спектру ВПЕ, дозволяє зробити висновок про утворення нових зв'язків, пов'язаних з розривом зв'язків в кільці

ГМТА і взаємодією його з реакційноздатними групами на поверхні ВПЕ, з утворенням N-H зв'язків, тобто можна передбачати, що під час механо-хімічної модифікації ВПЕ ГМТА протікають як процеси прищеплення, так і процеси зшивки між ланцюгами макромолекул поліетилену.

3.2.2. Мас-спектрометричне дослідження вторинного поліетилену, модифікованого гексаметилентетраміном. З метою дослідити та проаналізувати структурні зміни, що відбуваються у ВПЕ при його механо-хімічній модифікації ГМТА, отримати інформацію щодо хімічної будови модифікованого ВПЕ за складом продуктів його термодеструкції, питому інтенсивність та якісний склад летких продуктів піролізу, було проведено мас-спектрометричне дослідження ВПЕ, модифікованого ГМТА. Це дає можливість пояснити механізм процесу модифікації ВПЕ і є важливим та актуальним з точки зору пошуку нових підходів до створення модифікованих полімерних матеріалів на основі полімерних відходів, з використанням вже існуючих хімічних продуктів. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджувальних зразків (загальний іонний струм (J)), склад іонних фрагментів, що утворюються при піролізі зразків. Інтенсивність (I) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів) відображали в умовних одиницях.

Методом ПМС були досліджені зразки вихідних ВПЕ, ГМТА і ГМТА обробленого етиловим спиртом та прогрітого у термошафі за температури 160°C протягом 30 хвилин, та зразки композицій ВПЕ + 1 та 3 % мас. ГМТА. На рис. 3.4 наведені термограми досліджуваних зразків. Як видно з рисунку, вихідний ГМТА (крива 1) і ГМТА прогрітий (крива 2) розкладаються за однакового температурного діапазону (40-170°C) з максимумом виділення летких компонентів за температури в діапазоні 85-115°C та максимумом загального іонного струму рівному 474 ум. од.

Термодеструкція зразка ВПЕ, модифікованого 1мас.% ГМТА (крива 3) починається приблизно за температури 100°C і повільно підвищується до 150°C. Загальний іонний струм в діапазоні температур 150-250°C складає 50 ум. од.

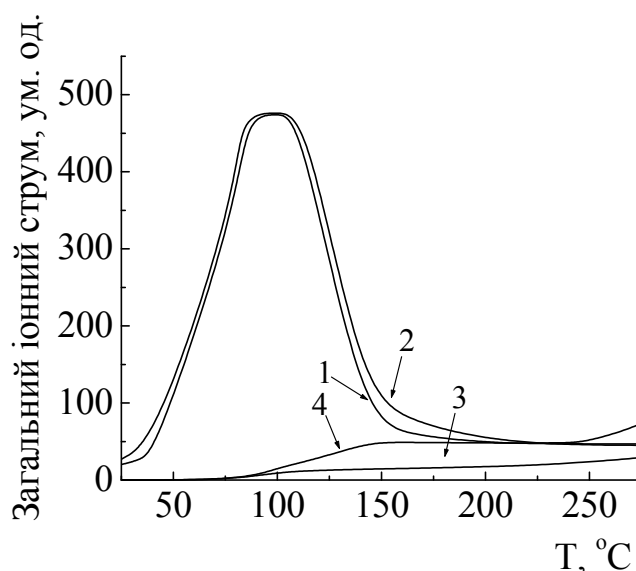
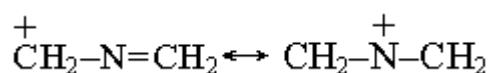


Рис. 3.4. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: ГМТА (1), ГМТА прогрітий (2), ВПЕ (3), ВПЕ+1мас.% ГМТА (4).

В спектрограмах летких продуктів, що утворюються при термодеструкції зразків ГМТА (рис. 3. 5 а, б, в, г) за температури 80 та 140°C, спостерігається достатньо інтенсивний іонний фрагмент з $m/z=140$, який характерний для вихідного ГМТА, або іонного фрагменту $N(CH_2-N=CH_2)_3$.

За температури 25°C вміст вихідного ГМТА в продуктах піролізу складає 28%, за 140°C – 30%. При підвищенні температури від 80 до 140°C, спостерігається утворення іонізованої форми ГМТА з $m/z=141$ (1,45 %). Як видно з мас-спектрів основний вклад у іонний струм вносить осколковий іон з $m/z=42$:



який має максимальну інтенсивність в спектрах ГМТА (за температури 25°C його вміст складає 40,1%, а за 140°C – 46,8%). Азометинові ($-CH_2=N-CH_2-$) групи є термостабільними.

Мас-спектри летких продуктів зразків наведені на рис. 3.5, вірогідний склад основних іонних фрагментів – в табл.3.1.

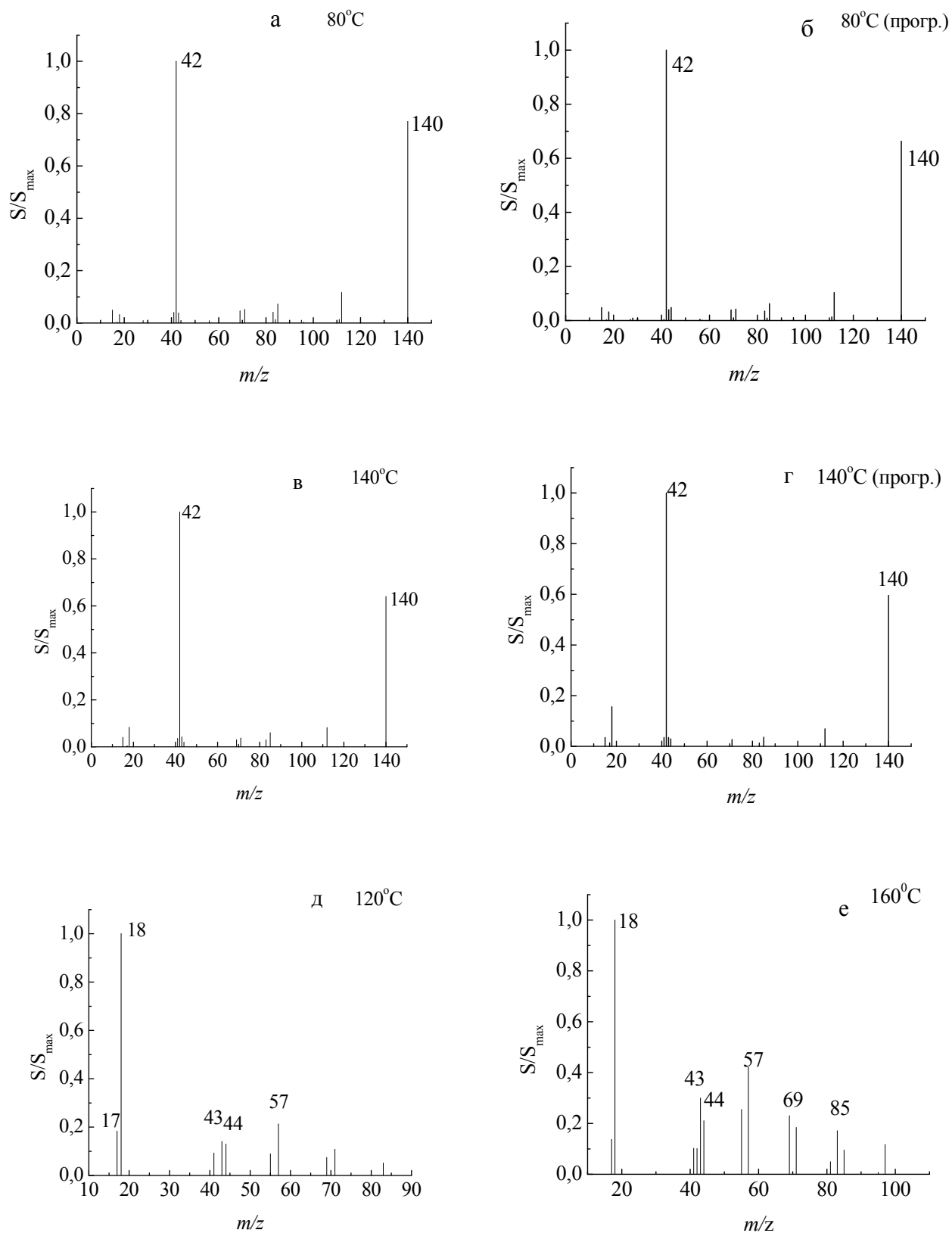


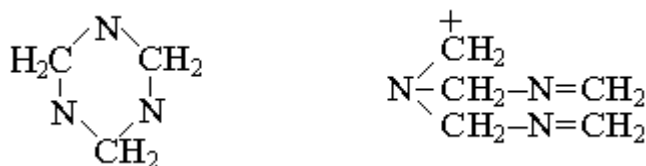
Рис. 3.5. Мас-спектри летких продуктів термодеструкції зразків: ГМТА (а, б), ГМТА прогрітий (в, г), та ВПЕ+1мас.%ГМТА (д, е) за різних температур.

Таблиця 3.1

Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (*I*) в мас-спектрах при піролізі вихідного ГМТА, ГМТА (прогрітого), ВПЕ модифікованого 1 % мас. ГМТА

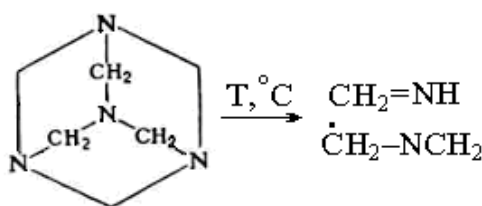
Пик <i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> 10 ⁴ , ум. од.					
		ГМТА		ГМТА прогр.		ВПЕ+1%ГМТА	
		80°C	140°C	80°C	140°C	120°C	160°C
15	CH ₃ ⁺	0,39	0,09	0,35	0,06	-	-
17	NH ₃ , OH ⁺	0,02	0,01	0,02	0,02	0,11	0,06
18	NH ₄ , H ₂ O	0,25	0,08	0,21	0,27	0,58	0,43
28	C ₂ H ₄ , CO, NCH ₂	0,07	-	0,06	-	-	-
30	CH ₂ NH ₂ , HCHO	0,08	-	0,06	-	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	0,31	0,09	0,25	0,06	0,05	0,04
42	C ₃ H ₆ , CNO, CH ₂ NCH ₂	7,9	2,4	7,3	1,7	-	0,04
43	C ₃ H ₇ , CH ₂ NHCH ₂ , CH ₂ CHO, CONH	0,3	0,10	0,29	0,06	0,08	0,13
44	CH ₂ CHOH, CO ₂ , CH ₃ CHO, (CH ₃) ₂ NH	0,03	0,05	0,016	0,05	0,08	0,09
57	C ₄ H ₉ , C ₃ H ₅ O, C ₃ H ₅ NH ₂	-	-	0,005	-	0,12	0,12
69	C ₅ H ₉ , CH ₂ C(CH ₃)CO	0,36	0,07	0,28	-	0,04	0,1
71	HOCCCHCHO	0,41	0,09	0,3	0,05	0,06	0,08
84	N ₃ (CH ₂) ₃	0,1	0,15	0,06	-	-	-
85	C ₅ H ₉ O, C ₆ H ₁₃	0,57	0,15	0,46	0,06	-	0,04
95	C ₇ H ₁₁	-	-	-	-	-	0,03
112	N ₃ (CH ₂) ₅	0,92	0,2	0,75	0,12	-	-
140	N ₄ (CH ₂) ₆ , C ₆ H ₁₂ N ₄	6,06	1,56	4,8	1,01	-	-

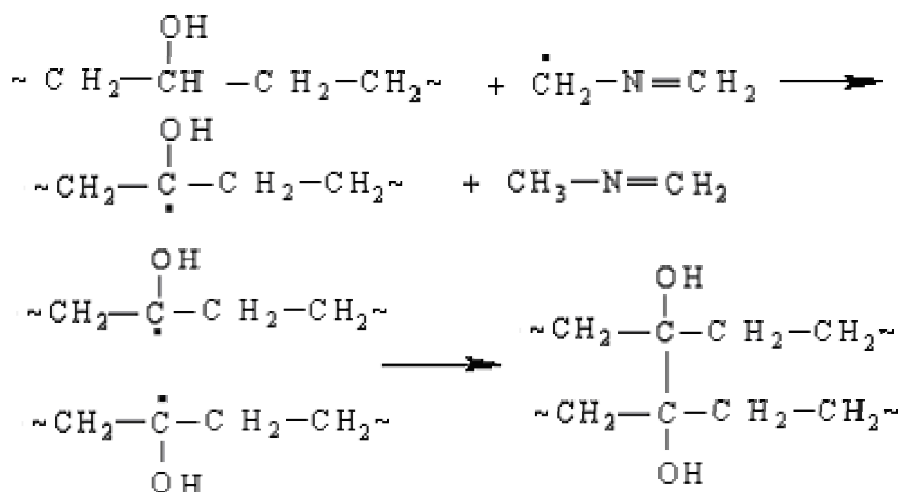
Спостерігається також утворення іонних фрагментів з молекулярними масами 28, що відповідає сполукам зі структурою типу метиленіміну $N=CH_2$, а також 84 та 112:



З мас-спектрів ВПЕ модифікованого 1 мас.% ГМТА (рис. 3.5 д,е) видно, що присутні фрагменти з $m/z=17$ з комбінацією атомів NH_3 , OH , а найбільш інтенсивним іонним фрагментом, знятому за температури 120 та $160^\circ C$, є молекулярний іон з $m/z=18$, відповідно - NH_4 , H_2O [149]. При піролізі зразка встановлено, що основними фрагментами які присутні в летких продуктах є молекулярні іони з $m/z=41-44$, 57, 69, 71, 85, що дає можливість ідентифікувати молекули вуглекислого газу, пропілену, бутану, пентену, гептену та їх іонні фрагменти. В мас-спектрах термічного розпаду ВПЕ відсутні більш низькі порядки вуглеводнів CH_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 . Це відбувається із-зі відсутності необхідної кількості теплової енергії (за даної температури) для розриву вуглелецевого зв'язку на більш короткі фрагменти. При піролізі модифікованого ВПЕ в мас-спектрах присутній пік з $m/z=42$, який можна віднести як до іонного фрагменту C_3H_6 , так і до осколкового іону CH_2NCH_2 , що утворюється при піролізі ГМТА, який може реагувати з реакційноздатними групами, що присутні у ВПЕ. Іонного фрагменту в мас-спектрі з $m/z=140$ не виявлено, що може свідчити про те, що ГМТА прореагував в процесі механо-хімічної модифікації.

В літературі відсутні роботи присвячені механізму модифікації ВПЕ за допомогою ГМТА, виходячи з отриманих результатів ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії схематично процес механо-хімічної модифікації ВПЕ за допомогою ГМТА може бути представлений за такою схемою:





Азометини, що утворюються при розпаді ГМТА, є надзвичайно реакційноздатні і можуть реагувати як з поліетиленовою матрицею, так і з функціональними групами, що присутні у ВПЕ з утворенням різних за своїм складом структурних фрагментів. В результаті протікання таких процесів у фазі модифікованого полімеру утворюються зшиті структури, зростає вміст гель-фракції, а наявність реакційноздатних груп (карбоксильних, карбонільних, естерних, альдегідних) по відношенню до продуктів розпаду ГМТА, суттєво інтенсифікує процеси гелеутворення [80].

На основі результатів отриманих методом ПМС встановлено модифікуючу дію ГМТА на ВПЕ, внаслідок хімічних перетворень, що протікають в процесі модифікації. Наявність кисневмісних груп у ВПЕ підвищує його здатність до термо-механо-хімічної модифікації, шляхом введення модифікуючої добавки можна впливати на формування властивостей та структуру композитів на основі ВПЕ.

3.2.3. Визначення вмісту гель-фракції в модифікованому гексаметилентетраміном вторинному поліетилені. Ще одним підтвердженням впливу модифікуючої дії ГМТА на структурно-хімічні перетворення, що протікають у ВПЕ є результати вимірювання вмісту гель-фракції у досліджуваних композиціях. Значення гель-фракції вказує на ступінь структурних перетворень в ВПЕ під дією ГМТА. На рис. 3.6 представлена залежність кількості гель-фракції від вмісту ГМТА в полімерних композиціях.

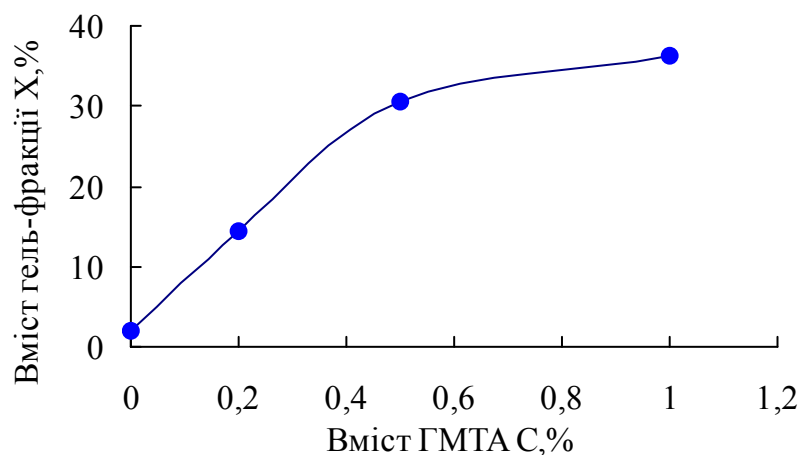


Рис. 3.6. Залежність вмісту гель-фракції від концентрації ГМТА в полімерних композиціях.

Як видно з графіку вміст гель-фракції в полімері інтенсивно зростає при збільшенні вмісту модифікуючої добавки ГМТА від 0 до 0,5% мас. Подальше збільшення вмісту ГМТА до 20 та 30% мас. призводить до зростання вмісту гель-фракції - 36,27 та 42,17% відповідно, а збільшення вмісту ГМТА до 50% призводить до зменшення вмісту гель-фракції до 30,3%.

Зростання вмісту гель-фракції в композиціях при внесенні в них добавок ГМТА, можна пов'язати з взаємодією молекул ГМТА (за рахунок розкриття кільця) з реакційноздатними групами у ВПЕ, що призводить до структурування і зростання долі зшитих структур в об'ємі композиції, дані висновки співпадають з ІЧ-спектроскопічними та мас-спектрометричними дослідженнями цих полімерних композицій.

3.2.4. Вплив модифікуючої добавки гексаметилентетраміну на в'язкопружні властивості поліетилену. Дослідження в'язкопружних властивостей зразків ВПЕ проводили за допомогою динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) Динамічний модуль пружності (E') та модуль втрат (E'') обчислювали за експериментальними значеннями комплексного модуля пружності (E^*) і тангенса кута механічних втрат ($\tan \delta$). Якісну оцінку мікрофазової структури досліджуваних зразків здійснювали, аналізуючи

інтенсивність та положення релаксаційних максимумів на температурних залежностях E'' і $\text{tg}\delta$.

На рис. 3.7 та 3.8 наведено температурні залежності в'язкопружних функцій для вихідних ПЕ та ВПЕ (верхні графіки) та для модифікованих різною кількістю ГМТА. Залежності для вихідних ПЕ та ВПЕ є типовими для ПЕ. Як видно з рис. 3.7 та 3.8 температурні залежності E'' і $\text{tg}\delta$ характеризуються двома релаксаційними переходами: низькотемпературним β -переходом ($T=250-260\text{K}$), що відповідає молекулярній рухливості аморфної фази, та α -переходом ($T=360-370\text{ K}$), природа якого має складний характер.

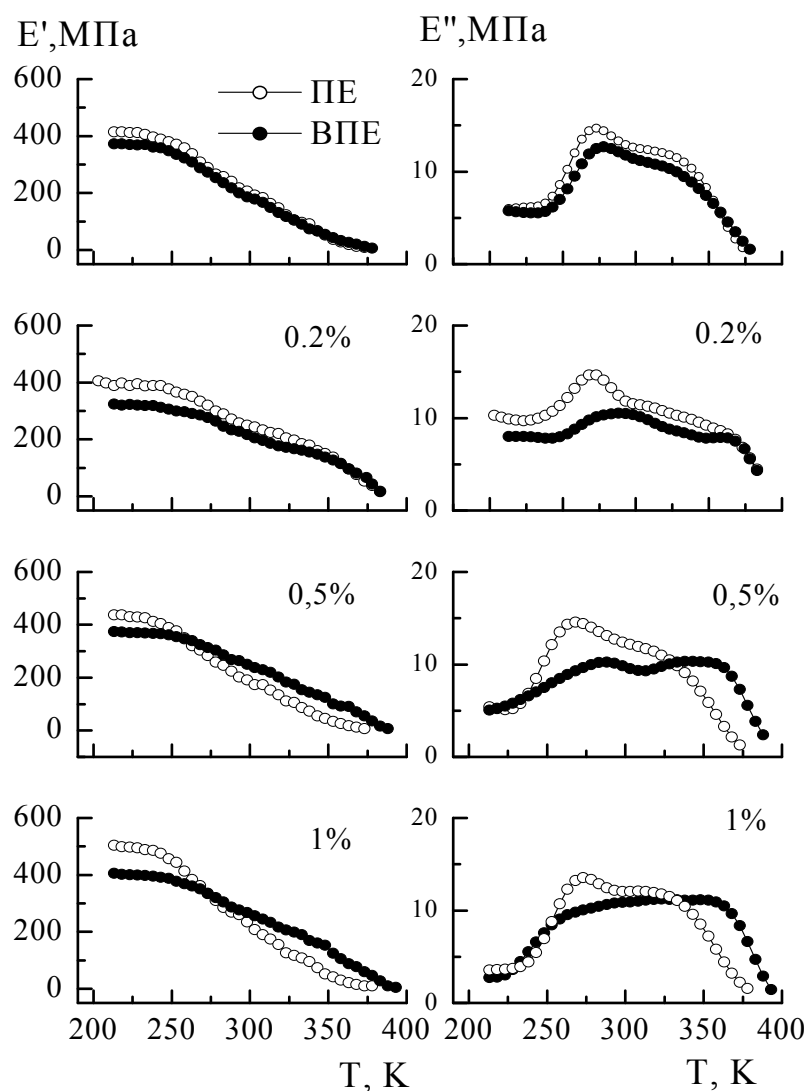


Рис. 3.7. Температурні залежності E' та E'' для вихідних ПЕ і ВПЕ та їх композицій з різним вмістом ГМТА.

Відомо, що релаксацийний α -перехід кристалічних полімерів складається принаймні з двох процесів, позначених як α_1 та α_2 , відлічуючи від низьких температур [150, 151]. Перший може мати місце у закристалізованих з розтопу зразках і асоціюватися з релаксацією на границі зерен, тобто з рухливістю кристалічних фрагментів. Другий може відбуватися в окремому crystal mat і пов'язаний з некогерентними коливаннями ланцюгів навколо їхнього рівноважного положення в кристалічній ґратці, в якій термодинамічний потенціал перетерплює розмивання. Релаксацийний α -перехід може також бути результатом деформацій аморфної фази полімеру, розташованої між ламелями [152].

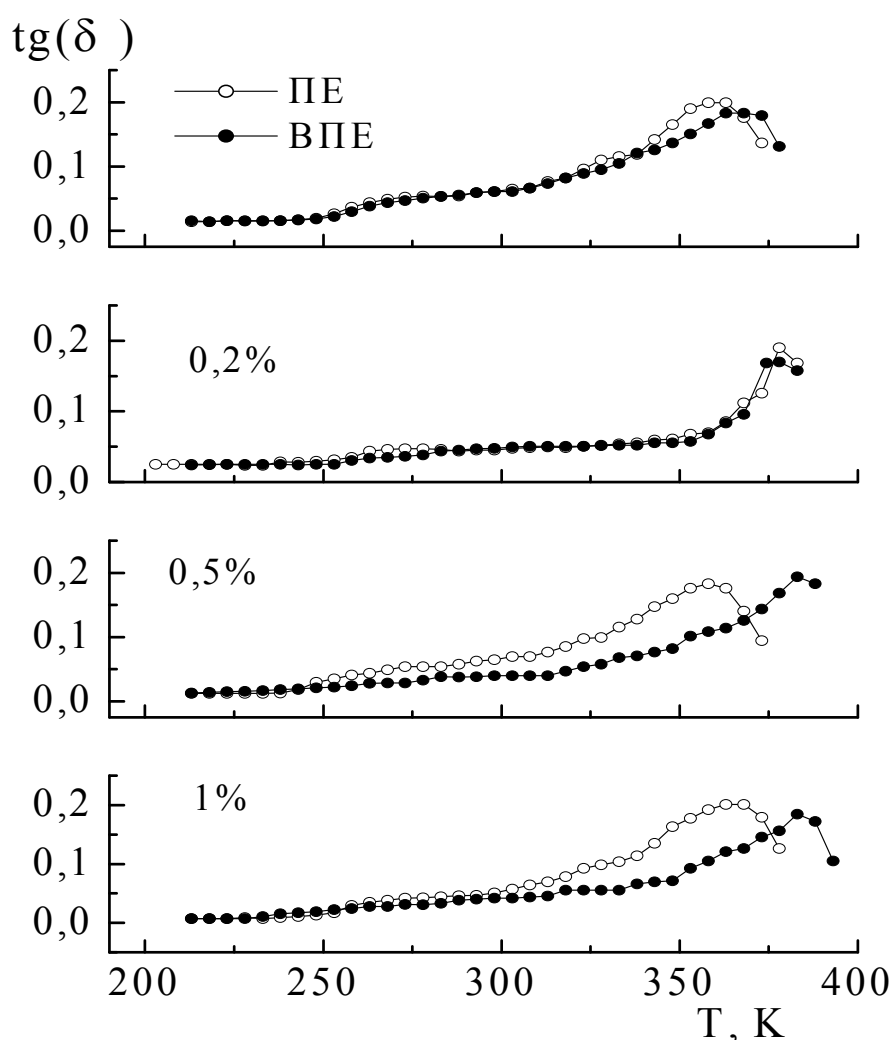


Рис. 3.8. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для вихідних ПЕ і ВПЕ та їх композицій з різним вмістом ГМТА.

Зазначимо, що наведені на рис. 3.7 та 3.8 залежності для вихідних ПЕ та ВПЕ майже не відрізняються за характером, проте температура α -переходу для ВПЕ дещо вища за таку для ПЕ.

Введення модифікуючої добавки гексаметилентетраміну (ГМТА) в ПЕ змінює характер температурних залежностей, особливо це помітно на залежностях E'' - T . Для систем із вмістом ГМТА 0,2 мас. % спостерігаємо такі зміни: для ПЕ стає більш виразним β -перехід і зростає температура α -переходу (це більш помітно на рис. 3.8), для ВПЕ спостерігаємо зростання температури як β -, так і α -переходу. При цьому температурна область β -переходу стає ширшою, а α -перехід на відміну від такого для вихідного ВПЕ набуває форму піка, стає більш чітким.

Підвищення вмісту ГМТА по різному впливає на в'язкопружні властивості та мікрофазову структуру ПЕ та ВПЕ. Для композиції ПЕ, по-перше, при вмісті 0,5 % мас. ГМТА спостерігається зниження температури α -переходу до значень, які спостерігали для вихідного ПЕ; по-друге, залежність E'' - T за характером наближається до характеру такої самої залежності для ВПЕ. При збільшенні вмісту ГМТА до 1,0 % мас. залежність E'' - T стає подібною за формою до залежності для вихідного ПЕ.

Більш помітні зміни відбуваються при підвищенні вмісту ГМТА у ВПЕ. Для системи, що містить 0,5 % мас. ГМТА на залежності E'' - T спостерігаємо два чітких релаксаційні максимуми. При цьому на відміну від композиції з 0,2 % мас. ГМТА, у даному разі має місце розширення температурного інтервалу як β -, так і α -релаксаційного переходу. Подальше підвищення вмісту модифікатора у ВПЕ веде до появи на залежності E'' - T одного широкого релаксаційного максимуму: відбувається перекривання температурних діапазонів, в яких спостерігаємо перебіг β - та α -релаксаційних процесів. Зазначимо також, що збільшення вмісту модифікатора у ВПЕ веде до незначного зростання температури α -переходу.

При введенні ГМТА до складу ПЕ та ВПЕ має місце також незначне зростання значень модуля пружності (E') у області температур нижче 250 К. Зауважимо, що залежність модуля пружності від вмісту модифікуючої добавки є

немонотонною (рис. 3.9).

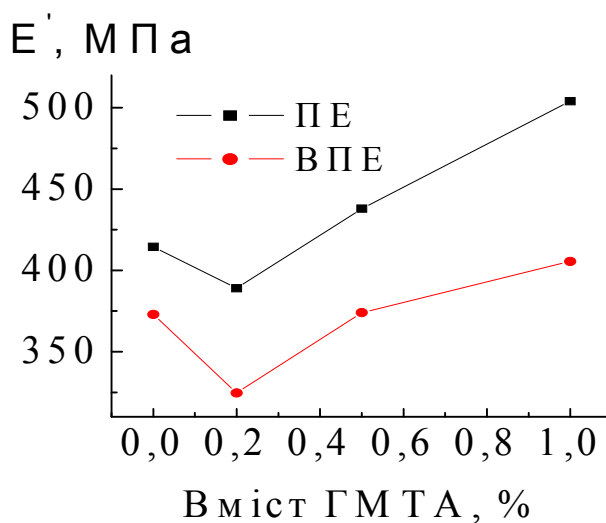


Рис. 3.9. Залежність модуля пружності від вмісту ГМТА.

Підсумовуючи результати проведеного якісного аналізу температурних залежностей в'язкопружних функцій, можна зробити висновок (припущення), що при модифікації ВПЕ і ПЕ ГМТА у системі внаслідок хімічної взаємодії (зшивання) відбуваються процеси, пов'язані із зміною співвідношення між аморфною та кристалічною фазами. Тобто введення ГМТА впливає на ступінь кристалічності досліджуваних ПЕ та ВПЕ, цей висновок співпадає з результатами рентгенографічних досліджень [п. 2.3.4.], які також показали, що введення ГМТА в ВПЕ впливає на його структуроутворення.

3.2.5. Дослідження впливу модифікації вторинного поліетилену гексаметилентетраміном на його теплофізичні характеристики. Дослідження теплофізичних характеристик зразків ВПЕ і композицій на його основі з різним вмістом ГМТА проводили методом диференційної скануючої калориметрії.

Наведені результати калориметричних досліджень показують, що на термограмах нагрівання ВПЕ, і для порівняння ПЕ, спостерігались лише надзвичайно широкі унімодальні ендотерми плавлення при однакових температурах максимумів ($T_m = 383$ К), в той час як площі ендотерм (тобто ефективні ентальпії плавлення ΔH_m^*) дещо відрізнялись (рис. 3.10).

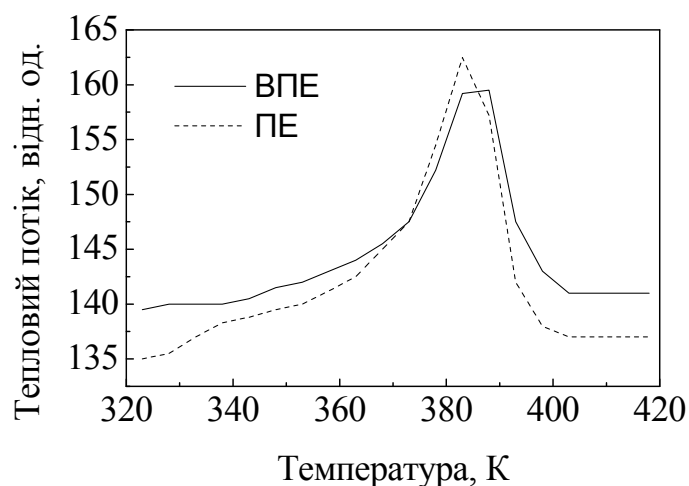


Рис. 3.10. Термограми нагрівання ВПЕ і ПЕ.

«Калориметричні» ступені кристалічності $X = \Delta H_m^* / \Delta H_m$ (де $\Delta H_m = 290$ Дж/г – ентальпія плавлення гіпотетичного бездефектного кристалу ПЕ [153]) становили 0,23 та 0,25 відповідно для ВПЕ та ПЕ (таблиця 3.2). Отримані дані можна розглядати як ознаку широких спектрів розмірів дефектних кристалітів, розподілених в неперервних аморфних фазах ВПЕ і ПЕ.

Головна відмінність термограм нагрівання композицій ВПЕ з ГМТА порівняно з вихідним ВПЕ полягає у суттєвому розширенні температурного інтервалу плавлення (рис. 3.11).

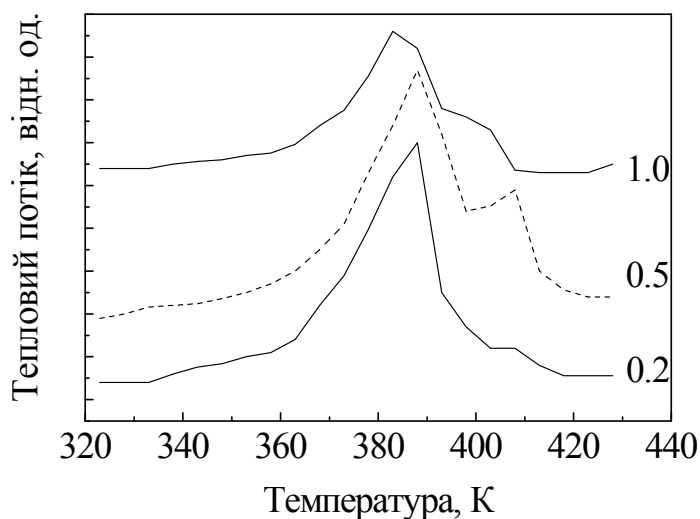


Рис. 3.11. Термограми нагрівання композицій ВПЕ + ГМТА (0,2; 0,5; 1,0 %).

Спостерігається виникнення бімодальності відповідних ендотерм за рахунок додаткового високотемпературного максимуму за T_m' після головного максимуму за T_m . Відбувається зростання інтенсивності максимуму T_m' при збільшенні вмісту ГМТА від 0,2 до 0,5 % мас., про те при його вмісті 1 % мас. цей максимум вироджується в «плече». В одночас, ефективні ентальпії плавлення ΔH_m^* (в розрахунку на ВПЕ) залишаються приблизно такими ж, як і у вихідного ВПЕ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Параметри плавлення кристалічної фази в досліджених зразках

Зразок	T_m , К	T_m' , К	ΔH_m^* / Дж/г
ПЕ	383	...	72.6
ВПЕ	383	...	68.3
ВПЕ+0.2%ГМТА	384	405	67.9
ВПЕ+0.5% ГМТА	385	407	68.7
ВПЕ+1% ГМТА	385	403	68.3

Ці результати можна вважати непрямым свідченням значного впливу ГМТА на ламелярну морфологію ВПЕ. Імовірно, що невеликі кількості ГМТА знижують міжфазну енергію на межі розділу з розплавом ВПЕ, що сприяє зародкоутворенню частки ламелярних кристалів ВПЕ при більш високих температурах. Саме плавлення таких більш досконалих ламелярних кристалів може бути відповідальним за виникнення додаткового ендотермічного процесу при T_m' , в той час як решта кристалічної фази ВПЕ, як і у вихідному зразку, плавилась в широкому температурному інтервалі нижче T_m' .

3.2.6. Вивчення впливу модифікації вторинного поліетилену гексаметилентетраміном на його кристалічну та гетерогенну структуру. Вплив модифікуючої дії ГМТА на кристалічну структуру ВПЕ досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів. Мікрогетерогенну структуру модифікованого ВПЕ малими добавками ГМТА досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів.

Для вивчення впливу модифікувальної дії ГМТА на структурні зміни в кристалічній будові ВПЕ були проведені відповідні рентгеноструктурні дослідження зразків ВПЕ і модифікованих, з різним вмістом ГМТА. Співставлення ширококутової рентгенівської дифрактограми немодифікованого ВПЕ (рис. 3.12, крива 1) з наведеними в роботах [136, 154] дифрактограмами поліетиленів різного тиску підтверджує, що досліджувані зразки ВПЕ відносяться до поліетилену високого тиску (ПЕВТ).

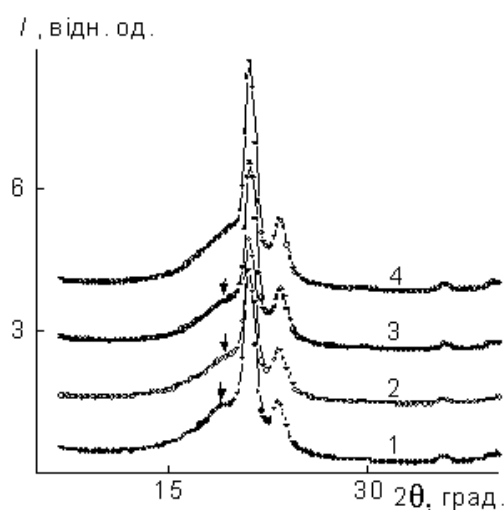


Рис. 3.12. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ВПЕ, модифікованого малими добавками ГМТА: 0 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) та 1,0 мас.% ГМТА (4).

Послідовне введення до матриці ВПЕ малих добавок ГМТА – від 0 до 1% мас. здійснює вплив на кристалічну структуру матричного полімеру, який полягає у зміні відстані між частиною кристалічних площин, що у вихідному стані (для чистого ВПЕ) знаходились на відстані, рівній 0,46 нм у відповідності з рівнянням Брега :

$$d = n\lambda / 2\sin\theta_m,$$

де n – порядковий номер дифракційного максимуму, при цьому внаслідок релаксацийного характеру процесів структуроутворення в олігомерах та полімерах $n=1$, λ – довжина хвилі випромінювання, $2\sin\theta_m$ – кутове положення дифракційного максимуму.

Це знаходить своє відображення у поступовому розмиванні дифракційного максимуму при $2\theta_m = 19,1^\circ$ (на рис. 3.12 вказано стрілками) при зростанні вмісту ГМТА від 0,2% до 1 % мас., його прояв на дифрактограмі (крива 4) повністю зникає при досягненні вмісту ГМТА 1% мас. В зв'язку з цим стає необхідним дослідження мікрогетерогенного стану структури досліджуваних композитів на основі ВПЕ та малих добавок ГМТА.

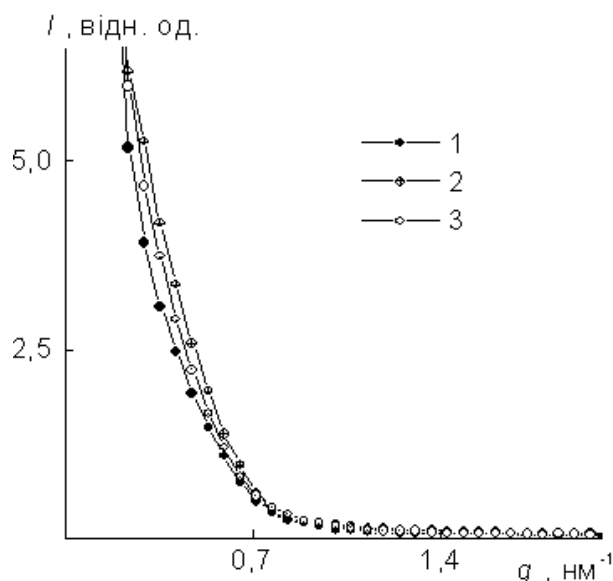


Рис. 3.13. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів ВПЕ, модифікованого малими добавками ГМТА: 0 (1), 0,5 (2) та 1,0 % мас. ГМТА (3).

На основі аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів цих композитів (рис. 3.13) можна зробити висновок, що при послідовному зростанні вмісту ГМТА у зразках ВПЕ концентраційна залежність рівня гетерогенності структури має екстремальний характер. На це вказує зміна інтенсивності розсіювання в інтервалі значень вектора розсіювання q від 0,2 до 0,6 нм^{-1} ($q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, де 2θ – кут розсіювання) при модифікації ВПЕ 0,5 та 1,0 % мас. ГМТА (рис.3.13, криві 2, 3). Як відомо, напівкількісну оцінку рівня мікрогетерогенності структури псевдодвофазних систем можна отримати із порівняння значень їх інваріанта Порода Q [25]:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq,$$

величина якого є незалежною (інваріантною) по відношенню до форми мікрообластей гетерогенності та безпосередньо пов'язана із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) у об'ємі таких систем:

$$Q = 2\pi^2 I_e V \langle \Delta \rho^2 \rangle,$$

де $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, де ϕ_1 , ϕ_2 і ρ_1 , ρ_2 - об'ємна частка та електронна густина фаз.

Таблиця 3.3.

Деякі параметри мікрогетерогенної структури композицій на основі вторинного поліетилену, що містять добавки гексаметилентетраміну

Полімерний композит	Q , відн. од.	l_p , нм
ВПЕ - 100%	35,8	11,1
ВПЕ - 0,5% ГМТА	45,7	10,6
ВПЕ - 1,0% ГМТА	41,1	10,2

Із співставлення наведених в таблиці значень цього структурного параметру видно, що максимальне значення рівня мікрогетерогенності структури композитів реалізується при введенні 0,5 % мас.ГМТА до об'єму ВПЕ. Щоб в'яснити, як впливає модифікуюча дія малих добавок ГМТА на розмір мікрообластей гетерогенності (кристалітів та аморфних мікрообластей) ВПЕ була проведена оцінка величини діапазону гетерогенності l_p [155, 156]. Значення цього параметру визначали з аналізу графіків функції $s^3 \tilde{I} - s^3$ у відповідності з методом, описаним в роботі [156], де $\tilde{I}$ – інтенсивність малокутового розсіювання рентгенівських променів при щільній колімації первинного променя, а s – величина вектора розсіювання у просторі зворотньої ґратки, при цьому $q = 2\pi s$. Важливість знання величини структурного параметра l_p полягає в тому, що він безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) різних за

величиною електронної густини мікрообластей гетерогенності:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle ,$$

де φ_1 і φ_2 – об’ємна частка мікрообластей гетерогенності у псевдодвофазних системах, при цьому $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. Як свідчать наведені в таблиці значення l_p , розмір мікрообластей гетерогенності у об’ємі ВПЕ поступово зменшується по мірі зростання вмісту ГМТА.

3.2.7. Дослідження впливу модифікації вторинного поліетилену гексаметилентетраміном на його термічні характеристики. Одержані результати калориметричних і рентгеноструктурних досліджень стали важливими для інтерпретації результатів досліджень зразків ВПЕ і його композицій з різним вмістом ГМТА методом термомеханічного аналізу (ТМА). Як відомо, термомеханічні криві представляють собою залежність деформації зразка від температури, при цьому характер термомеханічних кривих для лінійних полімерів, які при нагріванні не зазнають хімічних перетворень, суттєво відрізняється від таких для полімерів, які структуруються. За характером термомеханічних кривих і величинами деформації полімеру можливо судити про вплив модифікувальних добавок на температурні переходи, на процеси структуроутворення, зшивання і твердіння полімерів, вплив температури на швидкість цих процесів, що важливо для оцінки його технологічних властивостей [157].

З представлених на (рис. 3.14) даних термомеханічного аналізу ВПЕ і його композицій з різним вмістом ГМТА видно зростання відносних лінійних розмірів зразків, внаслідок термічного розширення при зростанні вмісту ГМТА від 0,5 до 5 % мас. в композиціях, порівняно з чистим ВПЕ і ці залежності в інтервалі температур 57 – 97°С носять лінійний характер.

У цьому ж інтервалі температур проводили визначення коефіцієнту термічного розширення δ . З одержаних залежностей видно, що із зростанням температури нагріву зростало і відносне розширення зразку Δh і при досягненні температури плавлення він деформувався під дією прикладеної наважки. Температуру за якої відбувалася швидка деформація зразка і будемо вважати

температурою плавлення зразка.

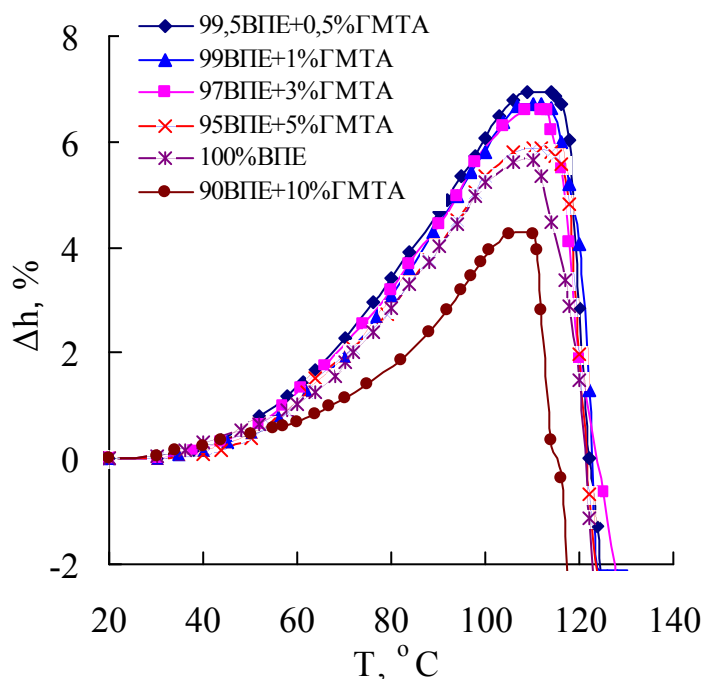


Рис. 3.14. Криві ТМА ВПЕ та його композицій з різним вмістом ГМТА.

З наведених кривих видно, що для вихідного чистого ВПЕ максимальне значення Δh суттєво нижче (на 25%), ніж для композицій з вмістом 0,5- 3,0 % мас. ГМТА, а для композиції з вмістом ГМТА 10% мас. Δh значно нижче (на 28,8%) від Δh чистого ВПЕ. Крім цього, на кривих ТМА можна спостерігати два характерні відрізки: на першому (температурний інтервал 20-55°C) термічне розширення Δh близьке за значенням для зразка чистого ВПЕ і композицій з різним вмістом модифікуючої добавки, на другому (температурний інтервал 57-97°C) термічне розширення Δh значно вище для зразків модифікованого ВПЕ. Це добре корелює з результатами калориметричних досліджень, як видно з рис. 3.10, 3.11 процес плавлення ВПЕ і його композицій при підвищенні температури проходить в широкому інтервалі температур, що пов'язано з його морфологічною будовою і наявністю надмолекулярних утворень та впливом ГМТА на процеси структуроутворення і, як бачимо, на процеси плавлення (рис. 3.11). Відомо [23], що структуроутворювачами можуть виступати тонкі мінеральні дисперсні матеріали такі як: оксид кремнію, силікати, сульфати

натрію, алюмінію, хлориди натрію та ін., які грають роль зародків кристалізації при охолодженні розплаву полімеру і утворенню менших і однорідних надмолекулярних структур. Оптичними методами було показано [158], що спочатку плавиться менш упорядкована периферійна область сферолітів, яка містить велику долю аморфної фази і лише в останню чергу плавленню піддається кристалічний центр сфероліту. Відповідно, таким же чином проходять процеси пов'язані з термічним розширенням зразків полімеру – на кривих ТМА (рис. 3.14) термічне розширення Δh різко збільшується в кінці процесу плавлення, коли в ньому бере участь велика частина кристалічних утворень із надмолекулярних структуроутворень – сферолітів. І оскільки, згідно рентгеноструктурних досліджень послідовне збільшення вмісту ГМТА у об'ємі ВПЕ викликає поступове зменшення розміру мікрообластей гетерогенності (кристалітів та аморфних мікрообластей) та дефектизацію кристалітів полімерної матриці (ВПЕ), тобто добавки ГМТА приводять до зниження ступеню кристалічності полімера-матриці, тому відповідно більше термічне розширення Δh для композицій ВПЕ з ГМТА, в порівнянні з чистим ВПЕ є закономірним, як і зростання коефіцієнту лінійного термічного розширення δ (табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

Термічні характеристики досліджуваних композицій

№	Склад композиції ВПЕ/ГМТА	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\delta \cdot 10^{-4}, ^\circ\text{C}^{-1}$ 1	Показник ПТР, г/10хв.
1	100/0	110	8,1	1,2
2	99,5/0,5	114	8,7	0,76
3	99/1	112	9,5	0,75
4	97/3	112	7,9	0,73
5	95/5	112	6,6	0,66
6	90/10	110	2,3	0,60

Модифікація ВПЕ ГМТА приводить до утворення просторової структури, зшивання полімеру і викликає суттєві зміни властивостей.

3.2.8 Встановлення залежності адгезійної здатності від вмісту гексаметилентетраміну. За допомогою модифікувальних добавок можливо суттєво впливати на адгезійну здатність поліолефінів і ПЕ зокрема. ПЕ є досить інертним полімером з невисокою адгезійною здатністю до різних субстратів. Вплив хімічної природи полімеру на адгезію особливо проявляється у тих випадках, коли застосовують засоби модифікації, при цьому стає можливим оцінити вплив на адгезійну здатність полімеру, в залежності від кількості модифікатора. Вплив кількості модифікатора на структурно-хімічні перетворення у ВПЕ спостерігали при вивченні адгезійної здатності отриманих композитів до металів: сталі та алюмінію.

Як видно з рис. 3.15 залежність адгезійної міцності від вмісту ГМТА є не монотонною, спостерігається дві характерні ділянки: екстремальне збільшення адгезії модифікованого ВПЕ до сталі і алюмінію в області малих добавок ГМТА (0,1 - 0,5 % мас.) відносно чистого не модифікованого ВПЕ і ділянки, де адгезійна міцність фактично не залежить від вмісту ГМТА (1-5 % мас.).

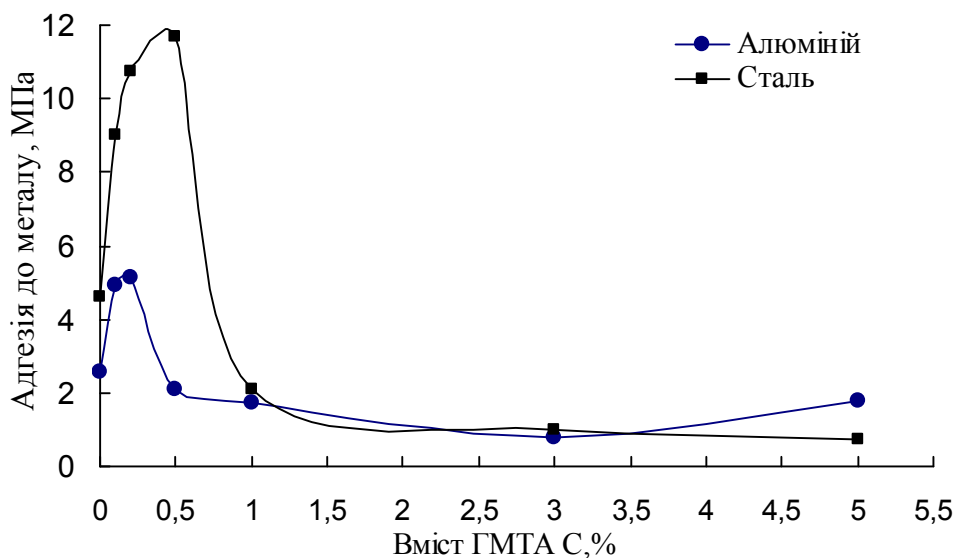


Рис. 3.15 Залежність адгезійної міцності від вмісту ГМТА.

Очевидно, зростання адгезійної здатності модифікованого ГМТА ВПЕ до металів в області малих добавок пов'язане з властивостями поверхні ВПЕ, які з одного боку залежать від концентрації полярної добавки в поверхневому шарі полімеру, з іншого, зі зростанням концентрації полярних груп добавки в ВПЕ (1-

5% мас.) зростають міжмолекулярні взаємодії, зменшуються дифузні можливості макромолекул, що веде до зростання долі гель-фракції в об'ємі полімеру і зниження адгезійної здатності. Зростання адгезійної здатності ПЕ спостерігали автори [23] при введенні в його склад продукту прививки акриламиду на ПЕ.

3.2.9. Дослідження модифікаційної дії гексаметилентетраміну на фізико-механічні властивості вторинного поліетилену. Механо-хімічна модифікація впливає на механічні властивості композицій на основі ВПЕ, з різним вмістом ГМТА. Отримані данні впливу ГМТА на розривну міцність та відносну деформацію зразків композицій показали (рис. 3.16), що визначальний вплив на властивості полімерних композицій має співвідношення між ВПЕ та ГМТА, при цьому залежність міцності при розтязі (σ_p) та відносне видовження ($\Delta\epsilon$) носить екстремальний характер.

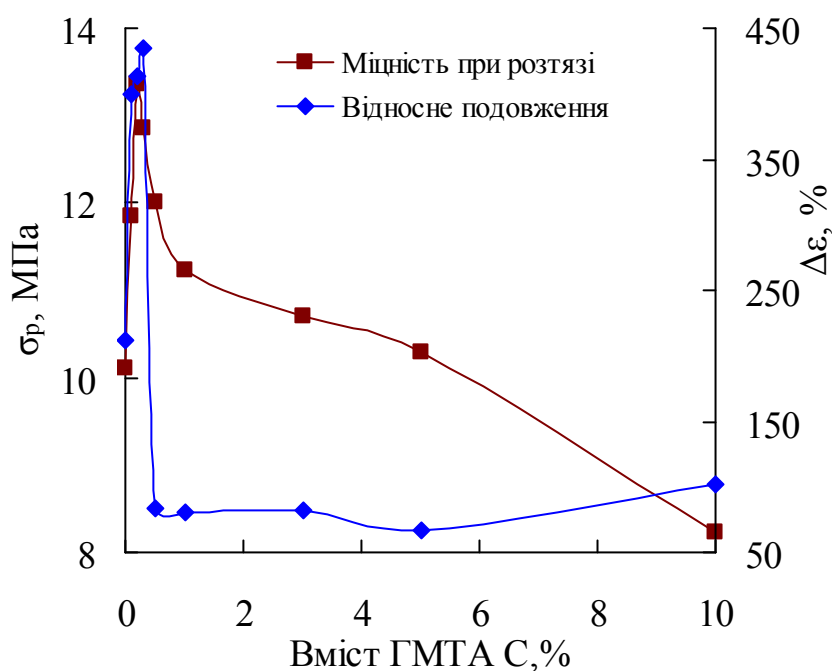


Рис. 3.16. Фізико-механічні властивості полімерних композицій на основі ВПЕ з різним вмістом ГМТА.

Модифікований ВПЕ відрізняється від вихідного чистого ВПЕ на 33% більшими значеннями σ_p і на 223% $\Delta\epsilon$, максимум яких проявляється за вмісту ГМТА 0,1 - 0,3 % мас. Подальше зростання вмісту ГМТА в полімері від 1 до 10 % мас. веде до поступового зниження σ_p композицій і різкого падіння $\Delta\epsilon$ за

вмісту 0,5 – 1% мас. ГМТА, а в інтервалі концентрацій ГМТА 1 - 10% мас. $\Delta\epsilon$ практично не змінюється.

Очевидно, що екстремальний прояв властивостей модифікованого ВПЕ пов'язаний з впливом малих добавок (інтервал 0,1- 0,3%) модифікуючого компоненту. Зростання вмісту ГМТА в композиціях від 1 до 10% мас. веде, як зазначалася вище, до збільшення вмісту гель-фракції внаслідок протікання процесів зшивки і утворення просторової сітки, що, очевидно, і є основною причиною зниження показників σ_p і $\Delta\epsilon$ композицій в цьому інтервалі. Одержані результати підтверджують ефективність модифікації ВПЕ малими добавками ГМТА.

Таким чином, розроблено метод механо-хімічної модифікації вторинного поліетилену, а одержані результати спектральних, в'язко-пружних, рентгеноструктурних, теплофізичних, термомеханічних, фізико-механічних, адгезійних досліджень, визначення вмісту гель-фракції композицій на основі ВПЕ з різним вмістом ГМТА показали високу ефективність використання ГМТА в якості модифікуючої добавки до ВПЕ [159-164]. Використання методу показало, що застосування одночасного впливу на полімер і модифікуючу добавку теплових полів і високих зсувних деформацій в процесі їх спільної екструзії дозволяє впливати на процес структуроутворення композиції і її властивості. В процесі модифікації відбуваються процеси, пов'язані зі зміною співвідношення між аморфною та кристалічною фазами, тобто введення ГМТА впливає на ступінь кристалічності ВПЕ. Одержані результати калориметричних досліджень є непрямым свідченням значного впливу ГМТА на ламелярну морфологію ВПЕ і зниження міжфазної енергії на межі розділу з розплавом ВПЕ, що сприяє зародкоутворенню частки ламелярних кристалів ВПЕ при більш високих температурах, саме плавлення таких більш досконалих ламелярних кристалів може бути відповідальним за виникнення додаткового ендотермічного процесу при T_m' ; послідовне збільшення вмісту ГМТА у ВПЕ веде до зростання показника термічного розширення (Δh) і коефіцієнту лінійного термічного розширення, в порівнянні з чистим ВПЕ. Встановлено, що послідовне збільшення

вмісту ГМТА у об'ємі ВПЕ викликає поступове зменшення розміру мікрообластей гетерогенності (кристалітів та аморфних мікрообластей) та дефектизацію кристалітів полімерної матриці (ВПЕ), тоді як зміна рівня гетерогенності структури композитів має екстремальний характер, досягаючи максимального значення при 0,5 мас. % ГМТА. Залежність руйнуючої напруги при розтязі (σ_p), відносного видовження ($\Delta\epsilon$), адгезійної здатності до металів композицій ВПЕ від вмісту добавки носить не монотонний характер, максимум яких проявляється за масової долі вмісту ГМТА 0,1 - 0,3 мас. % .

Одержані результати є свідченням активного впливу добавок ГМТА на процеси структуроутворення, властивості ВПЕ, вони можуть бути використані в практичних процесах, пов'язаних зі створенням нових технологій по утилізації і рециклінгу вторинного поліетилену.

3.3. Хімічне модифікування вторинного поліетилену резотропіном

З метою вивчення впливу дії модифікуючих добавок на властивості полімерних композитів на основі вторинних термопластів, розширення асортименту та створення економічних технологічних процесів було проведено механо-хімічну модифікацію ВПЕ такою хімічно активною сполукою, як продукт взаємодії резорцину з гексаметилентетраміном (РУ), який широко використовується, як прискорювач вулканізації в гумотехнічній і шинній промисловості. Модифікацію ВПЕ РУ проводили з метою його функціоналізації та створення можливості регулювання його властивостей, що може бути використано при створенні композитів на його основі. Вміст модифікувальної добавки в композиціях змінювали в межах від 0,1 до 3 % мас. При використанні РУ для модифікації ВПЕ, під дією теплових полів і зсувних деформацій в процесі їх спільної екструзії можуть відбуватися процеси, пов'язані з розпадом комплексу РУ і взаємодією активних груп, що утворюються з реакційноздатними групами у ВПЕ, з утворенням нових зв'язків, так і самими ланцюгами макромолекул, які містять подвійні зв'язки чи інші активні центри.

3.3.1. Вплив модифікуючої добавки резотропіну на хімічну будову вторинного поліетилену. Процес модифікації ВПЕ РУ і зміни його хімічної будови оцінювали методом ІЧ-спектроскопії. Спектри знімали із зразків тонкого (1-2 мкм) зовнішнього шару полімеру. На рис. 3.17 наведені ІЧ-спектри вихідних компонентів: ВПЕ та РУ і модифікованого ним зразку ВПЕ.

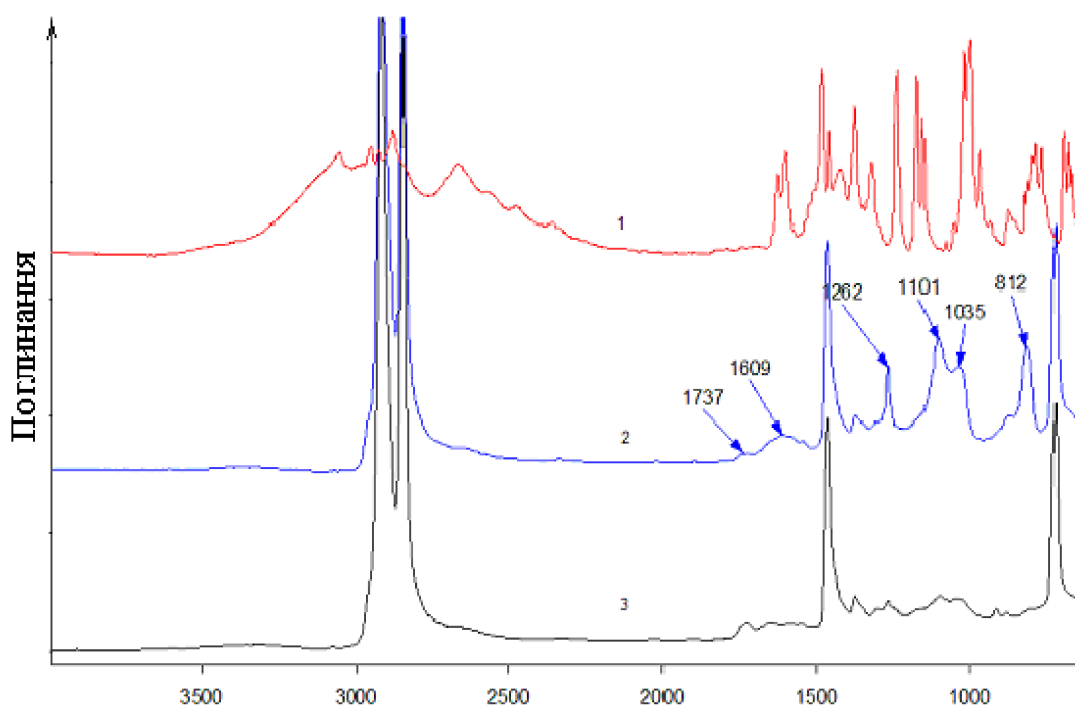
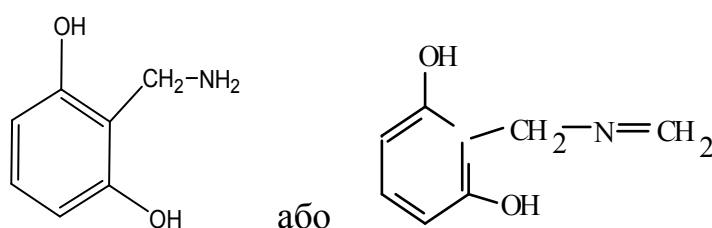


Рис. 3.17. ІЧ – спектри РУ (крива 1) , ВПЕ (крива 3) та композиції ВПЕ+20 % РУ (крива 2).

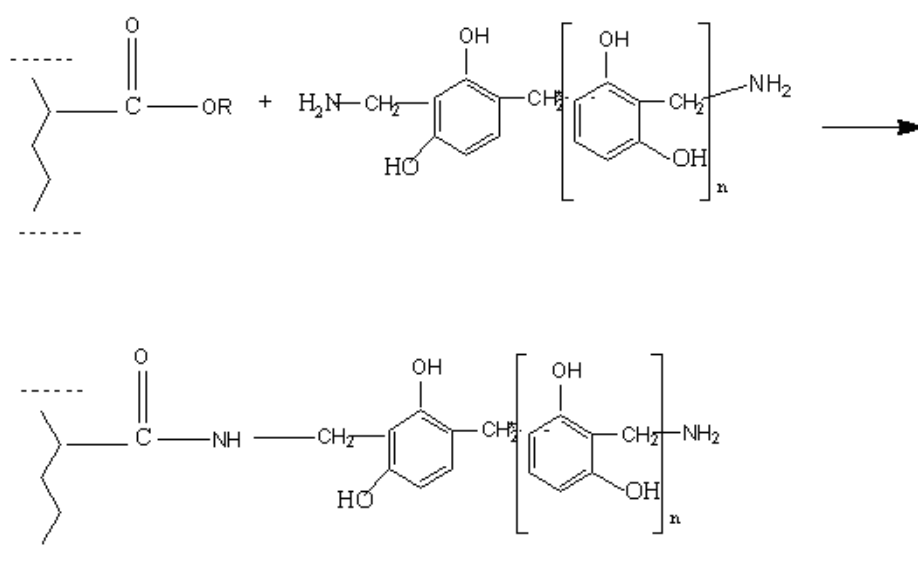
Характерними для РУ є ряд смуг в області $668 - 1623 \text{ cm}^{-1}$ та $2803-3053 \text{ cm}^{-1}$, зокрема смуги $2978, 2951, 2925, 2877 \text{ cm}^{-1}$ належать до валентних коливань С-Н груп ГМТА; смуги – $1627, 1507 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до валентних площинних коливань бензольного кільця; смуги $1485, 1459, 1374, 1347 \text{ cm}^{-1}$, згідно з літературними даними [132], зумовлені деформаційними коливаннями С-Н груп, а також =C-H зв'язку, смуга 3053 cm^{-1} - валентними коливаннями СН груп при подвійному зв'язку бензольного кільця.

На ІЧ - спектрі композиції ВПЕ + 20 % мас. РУ (крива 2) спостерігається ряд істотних відмінностей і змін, у порівнянні зі спектрами вихідних компонентів композиції (ВПЕ – крива 3, РУ – крива 1). Зокрема, відбувається перерозподіл характеристичних смуг, зникнення деяких смуг і виникнення нових

(812, 1035, 1101, 1262, 1609, 1737 cm^{-1} та ін.). Поява цих груп зумовлена наявністю у ВПЕ активних функціональних груп ($\text{C}=\text{O}$, $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}$, $-\text{OH}$) та їх взаємодією з активним комплексом РУ, який при нагріванні до 160°C і в процесі спільної їх екструзії поляризується. Поляризація гексаметилентетрамінової складової в комплексі знижує температуру її розкладання, а резорцин при цьому виступає донором гідрогену для утворення різних метиленамінних сполук, перебігу реакцій фенолоаміноформальдегідної конденсації між ГМТА та фенольними ядрами резорцину, і утворення активних проміжних сполук, наприклад:



з ди- і триметиленамінними зв'язками, що здатні далі реагувати з резорцином з утворенням більших олігомерних продуктів, які, у свою чергу, приєднуються до макромолекул ВПЕ за наявними функціональними групами з утворенням реакційноздатних фрагментів на макромолекулах полімеру, продукуючи процеси прищеплення, зшивання між ланцюгами макромолекул ПЕ та ін. Один із можливих варіантів взаємодії може бути представлений схемою:



Ступінь їх взаємодії зростає при збільшенні вмісту РУ у композиціях (від 0,1 до 20 мас.%) на що вказує зникнення характеристичних смуг поглинання РУ

(3063, 2668, 1623, 1597 cm^{-1}) та зростання інтенсивності нових (808, 1101, 1262, 1374, 1604 cm^{-1}) смуг поглинання (рис. 3.17).

Отримані результати ІЧ-спектроскопічних досліджень добре корелюють з результатами вимірювань вмісту гель-фракції та показника текучості розтопу досліджуваних композицій (п. 3.3.2).

3.3.2. Визначення вмісту гель-фракції та показника текучості розтопу в модифікованому резотропіном вторинному поліетилені. Факт хімічних перетворень і структурування ВПЕ при введенні РУ в його матрицю підтверджується результатами вимірювань гель-фракції.

З наведених в таблиці 3.5 даних видно, що значення гель-фракції для вихідного ВПЕ становить всього 1,93 %, у той час як при додаванні РУ вміст гель-фракції у всіх композиціях зростає, причому зі збільшенням частки добавок, зростає вміст гель-фракції, що цілком логічно і співпадає з висновками авторів [23, 165] і результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень. Очевидно, при зростанні вмісту модифікуючої добавки РУ кількість хімічно вбудованих фрагментів у структуру ВПЕ збільшується, і відповідно зростає і доля прищеплених і зшитих структур, про що свідчать, як бачимо і результати вимірювань ПТР композитів (табл. 3.5).

Таблиця 3.5.

Вплив модифікуючої добавки РУ-1 на вміст гель-фракції і ПТР композицій на основі ВПЕ

№	Склад композиту	Вміст гель-фракції, %	ПТР, г/10хв.
1	ВПЕ	1,93	1,2
2	ВПЕ+0,2 % РУ	40,65	1,03
3	ВПЕ+0,5 % РУ	50,6	0,99
4	ВПЕ+1 % РУ	54,1	0,9
5	ВПЕ+3 % РУ	57,22	0,87
6	ВПЕ+5 % РУ	59,08	0,78

Наведені в табл. 3.5 дані вимірювань ПТР ВПЕ і модифікованих композицій показують, що при внесенні в матрицю ВПЕ модифікуючої добавки

РУ, ПТР різко знижується для композицій ВПЕ, які містять цю добавку, відповідно на 15% для 0,2% мас. вмісту РУ і на 35% для 5% мас. РУ.

3.3.3. Дослідження фізико-механічних характеристик вторинного поліетилену модифікованого резотропіном. Отримані дані впливу модифікувальної дії РУ на σ_p і $\Delta\epsilon$ зразків композицій. Встановлено, що властивості полімерних композицій залежать від співвідношення між ВПЕ і модифікуючою добавкою, при цьому залежність σ_p і $\Delta\epsilon$ має екстремальний характер (рис. 3.18), максимум σ_p спостерігається при вмісті РУ 0,3 % мас., що на 17 % перевищує показник σ_p зразка не модифікованого ВПЕ. Максимум для $\Delta\epsilon$ проявляється за вмісту 0,5 - 1,0 % мас. РУ, що на 156 % перевищує показник $\Delta\epsilon$ зразка не модифікованого ВПЕ.

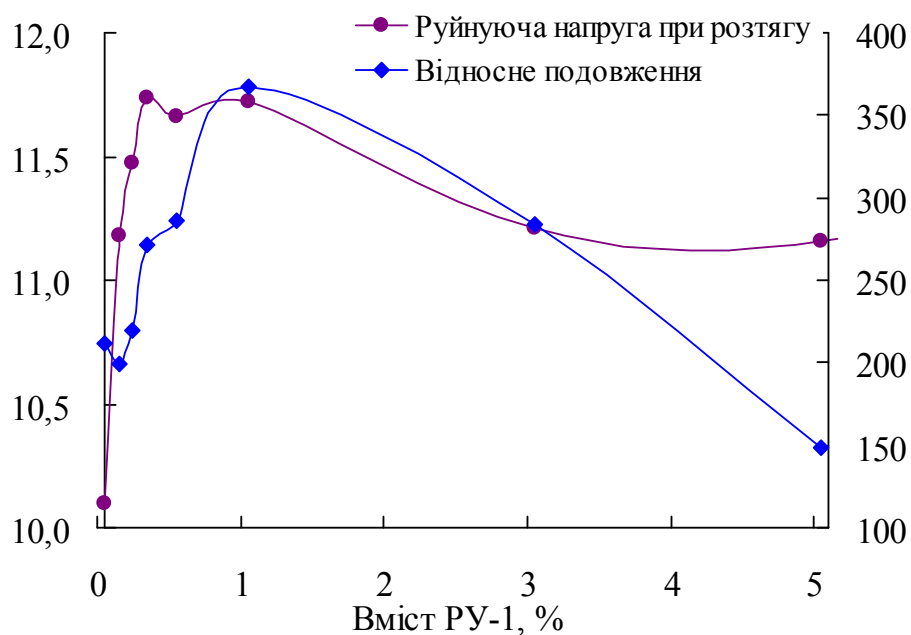


Рис. 3.18. Залежність руйнуючої напружки та відносного подовження при розтягу композицій ВПЕ від вмісту модифікуючої добавки РУ.

Очевидно, що екстремальний прояв фізико-механічних властивостей модифікованого ВПЕ пов'язаний, як і з впливом малих добавок (0,3-1,0 % мас.), коли добавка впливає на структуру надмолекулярних утворень і сприяє утворенню досконалих за формою та густиною надмолекулярних структур, так і з процесами структурування, тобто утворення просторово-сітчастих структур, при зростанні їх вмісту більше 3 % мас., що ведуть до зростання частки

поперечних зшивок в композиціях, які протидіють деформаціям на розтяг [166]. Це цілком співпадає з висновками ІЧ-спектроскопічних досліджень вказаних полімерних композицій.

Таким чином, методами ІЧ-спектроскопії, вимірюванням вмісту гель-фракції та показника текучості розтопу, проведено дослідження модифікувальної дії хімічно активної сполуки РУ на властивості ВПЕ. Отримані результати досліджень можуть бути використані для практичного застосування при створенні наповнених композитів на основі ВПЕ.

3.4. Полімерні композити на основі вторинного поліетилену, модифікованого кополімерами етилену з вінілацетатом

Полімер-полімерні суміші завжди були цікавими об'єктами для дослідників, оскільки на їх основі можуть бути створені нові матеріали з комплексом цінних властивостей [44]. Властивості сумішей полімерів визначаються не тільки властивостями вихідних компонентів, їх об'ємного співвідношення в суміші, але і структурою композиції, яка залежить від таких її чинників, як склад, характер розподілу компонентів одного в іншому, взаємодії між ними, співвідношення їх в'язкостей, природи, методу змішування та ін.

3.4.1. Дослідження хімічної будови вторинного поліетилену модифікованого кополімерами етилену з вінілацетатом. Для вивчення впливу модифікуючої дії КЕВА з різним вмістом вінілацетатних груп (13, 28, 33%) на структурні властивості композитів на основі ВПЕ формували зразки композицій з вмістом КЕВА від 1 до 20 % мас. [167].

Зразки КЕВА різних марок були досліджені методом ІЧ-спектроскопії. Як видно з поданих спектрів (рис. 3.19), вони подібні за будовою і мають подібні за частотою і інтенсивністю характерні піки валентних коливань СН-груп в області 720, 2850, 2918 см^{-1} . Разом з тим, із наведених спектрів видно відмінності в інтенсивностях смуг при 1736 і 1370 см^{-1} , що відповідають за валентні коливання С=О естерних груп $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ і деформаційні коливання CH_3 - груп у

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$, коливання етерних груп $\text{C}-\text{O}$ в $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$ в області 1237 см^{-1} і валентних коливань $\text{C}-\text{O}$ в $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ і $-\text{C}-\text{OH}$ в області 1019 см^{-1} .

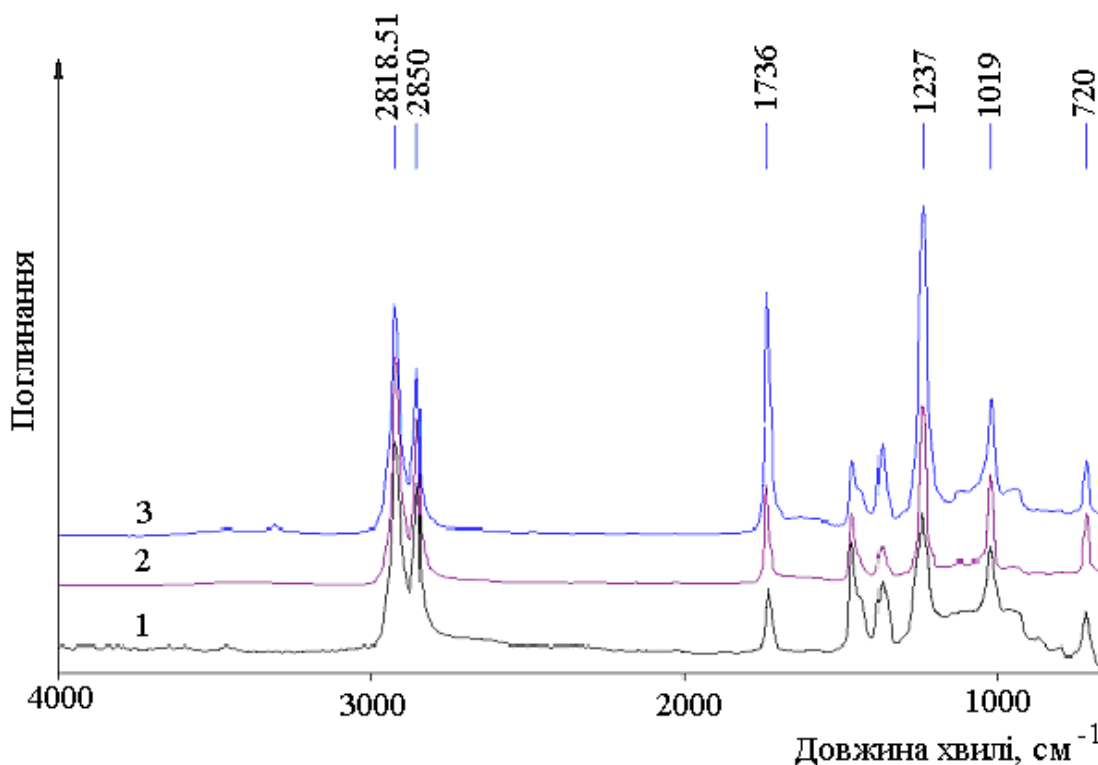


Рис. 3.19. Спектри поглинання кополімерів марки КЕВА 11306 (крива 1), КЕВА 28150 (крива 2) та КЕВА 3345 (крива 3)

Інтенсивність смуг валентних і деформаційних коливань характерних груп залежить від вмісту ВА-груп у кополімері і зростає в ряді КЕВА 11306→КЕВА 28150→КЕВА 3345.

Використання в якості полімерної матриці ВПЕ, який містить на своїй поверхні різні функціональні реакційноздатні групи може сприяти виникненню специфічних фізичних взаємодій з функціональними групами КЕВА при одержанні полімерних сумішей.

З представлених на рис. 3.20 ІЧ – спектрів КЕВА (крива 1), ВПЕ (крива 2) та композицій на їх основі (криві 3, 4) видно, що спектри кополімерів та їх композицій характеризується складним набором піків. В ІЧ-спектрі ВПЕ є дублетна полоса з максимумом 1742 см^{-1} та більшим по інтенсивності 1717 см^{-1} складноетерних груп.

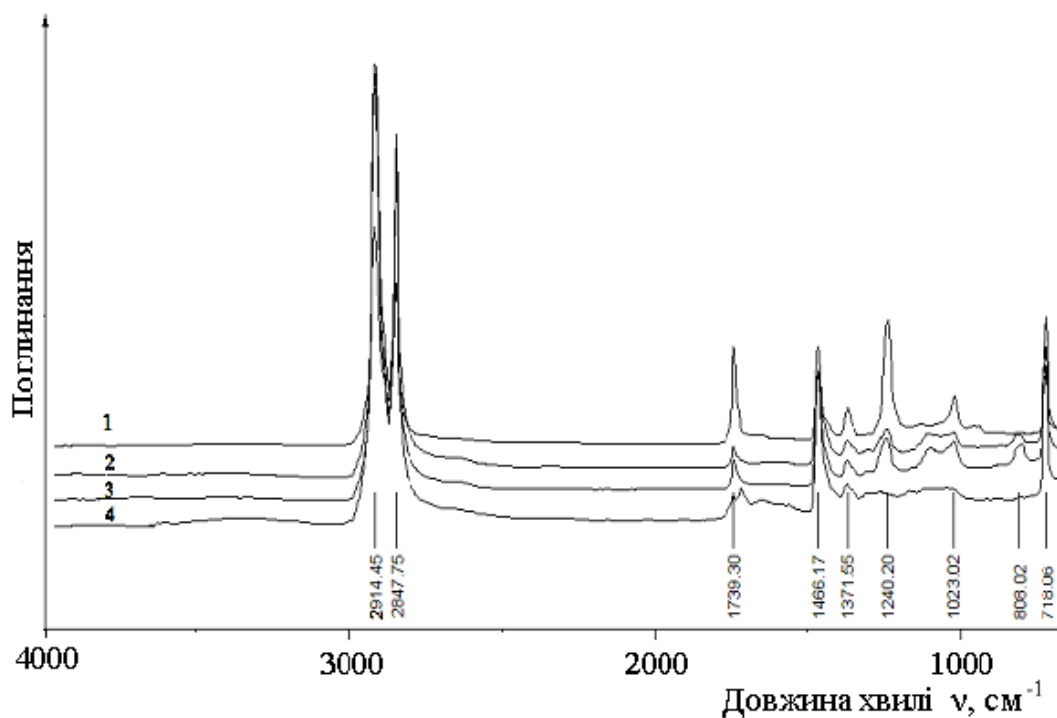


Рис. 3.20. ІЧ – спектри КЕВА (крива 1), ВПЕ (крива 2) та композицій на їх основі: 90% ВПЕ + 10% КЕВА 3345 (крива 3) і 90 % ВПЕ + 10 % КЕВА 11306 (крива 4).

ІЧ-спектр КЕВА має інтенсивну смугу 1739cm^{-1} і тому в композиції маємо інтенсивну полосу 1742cm^{-1} та меншою по інтенсивності полосу 1717cm^{-1} , як наслідок перерозподілу інтенсивності дублетної полоси. Інтенсивна смуга КЕВА 1240cm^{-1} привела до появи в композиції аналогічної смуги валентних коливань С-О 1240cm^{-1} і невеликої смуги 1260cm^{-1} , тобто складноестерна група стала дублетною. Також з'явилась нова смуга 1106cm^{-1} валентних коливань С-О-С зв'язків, це пов'язано з окислювальним процесом при термообробці.

3.4.2. Вплив різних марок кополімеру етилену з вінілацетатом на деформаційно-міцнісні характеристики композитів на основі вторинного поліетилену. Композиційні матеріали на основі ВПЕ і КЕВА різних марок отримували за описаною вище методикою (розд. 2.2.5). Склад полімерних композиційних матеріалів та механічні властивості (σ_p , $\Delta\epsilon$) наведений в табл. 3.8.

Введення у полімерну матрицю ВПЕ 1% КЕВА приводить до зменшення σ_p полімеру-матриці - до 10% у випадку КЕВА-11306, до 25% у випадку КЕВА-28150 і до 70% у випадку КЕВА-3345 та суттєвого зниження $\Delta\epsilon$ - на 25-65% усіх

трьох композицій. При збільшенні вмісту кополімеру від 5 до 20% мас. σ_p стає близькою до показника міцності полімеру – матриці, а $\Delta\epsilon$ складає 101,2%.

Збільшення вмісту вінілацетатних ланок у кополімері з 13 до 28 і 33%, імовірно, повинне підвищувати ефективність суміщення кополімеру із полімером – матрицею, який містить різні функціональні групи на своїй поверхні. Разом з тим, з наведених даних (табл. 3.6) зростання вмісту вінілацетатних ланок не веде до суттєвого покращення механічних і деформаційних характеристик композицій і носить подібний характер і для кополімеру з вмістом 13% вінілацетатних ланок. Очевидно, що падіння показників - σ_p і $\Delta\epsilon$ пов'язане зі структурними процесами, які проходять при модифікації полімеру.

Таблиця 3.6.

Вплив добавок КЕВА на деформаційно – міцнісні та адгезійні властивості полімерних композицій на основі ВПЕ

Склад полімерних композицій, % мас.				Властивості		
КЕВА 11306	КЕВА 28150	КЕВА 3345	ВПЕ	σ_p , МПа	$\Delta\epsilon$, %	Адгезія до алюмінію, МПа
0		-	100	10,38	175,5	2,6
1	-	-	99	9,39	57,2	8,67
3	-	-	97	9,32	66,36	11,2
5	-	-	95	9,8	82,4	14
10	-	-	90	10,0	81,5	20,9
20	-	-	80	9,6	101,2	11,1
100	-	-	0	13,1	745,4	29,6
-	100	-	0	2,61	697,1	14,5
-	1	-	99	7,95	130,4	17,8
-	3	-	97	9,36	90,41	25,3
-	5	-	95	9,68	75,55	33,2
-	10	-	90	9,46	54,0	32,9
-	20	-	80	8,76	130,5	18,5
-	-	1	99	3,17	51,3	2,5
-	-	3	97	7,37	26,8	2,7
-	-	5	95	8,76	56,76	6,4
-	-	10	90	9,6	93,9	33,2
-	-	20	80	8,77	71,6	9,4
-	-	100	0	2,24	833,3	11,3

При дослідженні адгезійної здатності до алюмінію отриманих композицій, спостерігається суттєве покращення показників. Як видно з табл. 3.6, додавання вже 1 % мас. КЕВА в 3-7 разів підвищує адгезійну міцність ВПЕ до металу. Максимум адгезійних властивостей проявляється при вмісті КЕВА 10 мас.% - в 8 разів для КЕВА 11306, та в 12,5 раз – для КЕВА 28150 і КЕВА 3345. При подальшому додаванні КЕВА до 20 мас.% адгезійна міцність має нижчі показники, але вони в 3,5-7 разів вищі за показники адгезійної міцності немодифікованого ВПЕ.

Як відомо, ефективність структурної модифікації ВПЕ залежить від природи добавки, що вводиться, її будови, молекулярних характеристик, ступеня розгалуженості [23]. Зростання вмісту вінілацетатних груп у компатибілізаторі з 13% до 33% носить більш чітко виражений вплив на показники міцності і деформаційні властивості, для полімерної суміші, що містить 33% вінілацетатних ланок, спостерігається найбільше падіння показників міцності і відносного подовження, що може бути пов'язане зі значним зростанням ступеня розгалуженості КЕВА 3345 і він менше сприяє підвищенню щільності пакування макромолекул ПЕ в порівнянні з кополімером, який містить 13% вінілацетатних ланок і більш близький за структурою полімерного ланцюга з полімером – матрицею. Імовірно, що при вмісті добавки 1 – 3% мас. КЕВА не сприяє зростанню щільності пакування макромолекул ПЕ в його аморфній частині, зважаючи на те, що температура плавлення КЕВА значно нижча від такої для ВПЕ.

3.4.3. Дослідження впливу добавок кополімерів етилену з вінілацетатом на реологічні властивості полімерних композитів. Відомо, що КЕВА відносяться до класу поліолефінів, перевершують поліетилен по показникам еластичності за низьких температур, мають підвищену адгезію до різних матеріалів, а їх властивості залежать, головним чином, від вмісту вінілацетатних груп. З підвищенням змісту вінілацетату кристалічність, руйнівне напруження при розтязі, твердість, теплостійкість зменшуються, у той час як щільність, еластичність, прозорість, адгезія збільшуються. Виходячи із цього

цікавим є встановлення впливу вмісту вінілацетатних груп КЕВА на реологічні характеристики полімерних композицій на основі ВПЕ. [168, 169].

Ефект впливу модифікувальної дії добавок КЕВА на реологічні властивості композицій ВПЕ-КЕВА (в'язкість, напруга зсуву, модулі пружності та втрат) можливо оцінити розглядаючи результати випробувань композицій представлених на рис. 3.21 а,б.

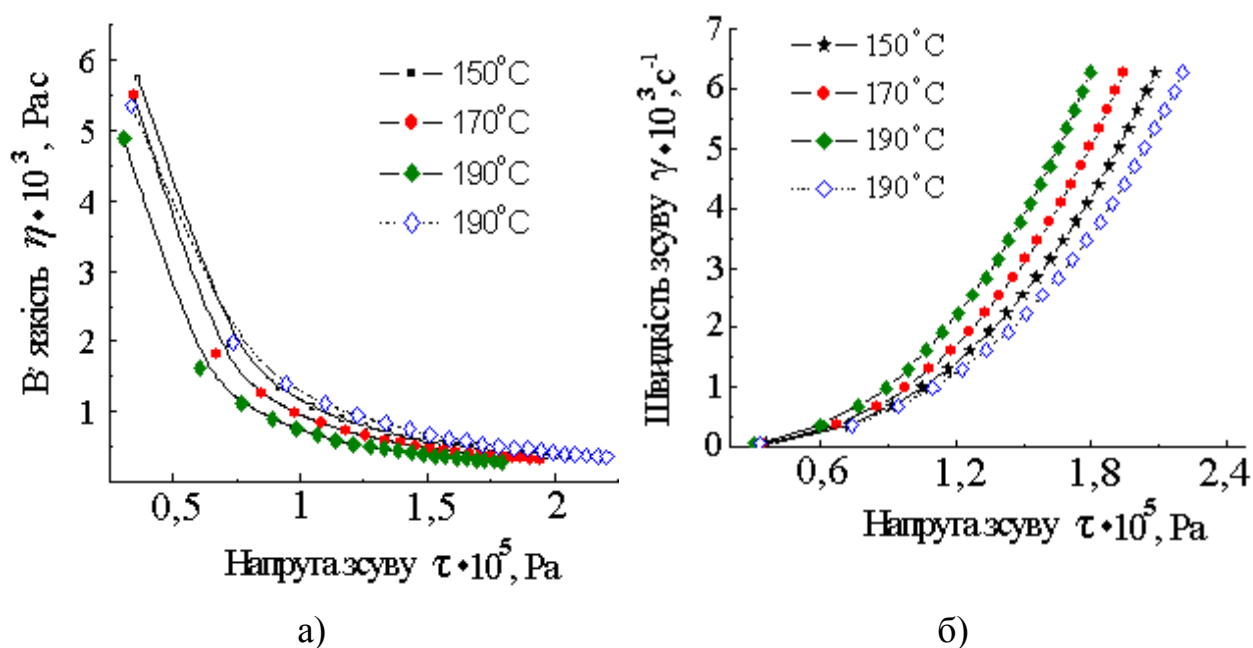


Рис 3.21. Вплив добавок КЕВА марки 11306 на в'язкість(а) і криві течії (б) композицій на основі ВПЕ за температур 150, 170, 190°C. Пунктирні криві - немодифікований ВПЕ за Т 190°C.

Характер температурних кривих в'язкості (рис. 3.21 а) та течії (рис. 3.21 б) зразків композицій ВПЕ, що містять 3 % мас. КЕВА 11306, подібні кривим немодифікованого ВПЕ (пунктирні криві), проте співставляючи одержані результати видно, що введення модифікуючої добавки КЕВА 11306 сприяє зниженню в'язкості композицій при зростанні температури від 150 до 190°C, особливо це помітно в області невисоких напруг зсуву $0,2\text{--}0,6 \cdot 10^5 \text{Pa}$, в порівнянні з не модифікованим полімером (пунктирна лінія, рис. 3.21 а). В області високих напруг зсуву ($1,2\text{--}2,2 \cdot 10^5 \text{Pa}$) залежність в'язкості менше виражена, всі три композиції характеризуються нижчою в'язкістю в порівнянні з чистим ВПЕ, у всьому інтервалі температур, окрім областей невисоких напруг

зсуву ($0,4-0,6 \times 10^5 \text{ Па}$), що можна розцінювати як ефективний прояв дії добавки КЕВА 11306 на в'язкість ВПЕ. З представлених на рис. 3.21 б залежностей швидкостей зсуву від напруг зсуву можна відмітити різницю у взаємному розміщенні кривих течії. Для модифікованого ВПЕ, що містить 3 % мас. КЕВА 11306 відмічаються більш низькі значення напруг зсуву, при певній швидкості зсуву ніж для немодифікованого ВПЕ (пунктирна крива) для всіх трьох температурних режимів вимірювань.

При зростанні вмісту КЕВА 11306 в композиції ВПЕ до 20 % мас. характер температурних залежностей кривих течії не змінюється, вони як і у випадку концентрації 3% мас. знаходяться значно лівіше відповідних кривих немодифікованого ВПЕ. Ефективна в'язкість композиції наприклад за 190°C і швидкості зсуву $192,9 \text{ с}^{-1}$ знижується з $741,9 \text{ Па}\cdot\text{с}$ для немодифікованого ВПЕ до $592,2$ та $553,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$ для композицій ВПЕ з вмістом 3 і 20 % мас. КЕВА 11306 відповідно, тобто зниження в'язкості композиції складає 75% від в'язкості вихідного ВПЕ.

Проведені експериментальні дослідження температурної залежності в'язкості від швидкості зсуву та визначення залежностей швидкостей зсуву від напруг зсуву в широкому інтервалі швидкостей зсуву, включаючи область ньютонівської течії при значеннях трьох температур (150 , 170 і 190°C) дозволяє визначити енергію активації течії розтопу композицій для кожного температурного інтервалу $[170]$ і порівнюючи одержані дані для немодифікованого ВПЕ можна оцінити вклад дії модифікуючої добавки – КЕВА досліджуваних марок на процес течії розтопу композицій.

В таблиці 3.7 наведені дані розрахунків енергії активації течії розтопу ВПЕ, вихідних КЕВА та композицій для кожного температурного інтервалу. Визначення енергії активації E_γ проводили при постійній швидкості зсуву у температурних інтервалах $T_{150} - T_{170}$ і $T_{170} - T_{190}$ згідно рівнянь (3.1) і (3.2) [27]:

$$E_{\gamma(T1-T2)} = 2,3 R [(\log \eta_{T2} - \log \eta_{T1}) / (10^3 / T_2 - 10^3 / T_1)]; \quad (3.1)$$

$$E_{\gamma(T2-T3)} = 2,3 R [(\log \eta_{T3} - \log \eta_{T2}) / (10^3 / T_3 - 10^3 / T_2)]. \quad (3.2)$$

Таблиця 3.7.

Вплив добавок кополімерів етилену з вінілацетатом на деякі реологічні характеристики композитів на основі ВПЕ

Композиція	η , Па·с, 190°C	E_{T1-T2} , кДж/моль	E_{T2-T3} , кДж/моль	$E_{ср}$, кДж/моль
ВПЕ	741,9	3,89	9,52	6,70
КЕВА 11306	532,4	11,73	13,05	12,39
КЕВА 28150	107,5	27,67	26,37	27,02
КЕВА 3345	243,5	19,07	23,56	21,32
ВПЕ + 3 % КЕВА 11306	592,2	5,88	8,24	7,02
ВПЕ + 20 % КЕВА 11306	553,8	4,04	10,14	7,09
ВПЕ + 3 % КЕВА 3345	603,4	7,25	7,33	7,29
ВПЕ + 20 % КЕВА 3345	551,4	7,09	11,17	9,13
ВПЕ + 3 % КЕВА 28150	489,0	5,62	13,49	9,55
ВПЕ + 20 % КЕВА 28150	548,1	6,84	10,33	8,59

Як видно з даних таблиці, введення модифікуючих добавок КЕВА з різним вмістом вінілацетатних груп в матрицю ВПЕ впливає на енергію активації течії розтопу, вона має тенденцію до зростання як від вмісту вінілацетатних груп в кополімері, так і зростання вмісту самого кополімеру в композиціях з 3 до 20 % мас., в порівнянні з енергією активації немодифікованого полімеру.

Вивчено характер кривих течії та в'язкості для композицій з добавками КЕВА 11306, 28150 і 3345. З наведених кривих течії видно, що за вмісту КЕВА у композиціях 3 % мас. (рис. 3.22 а) вони подібні за своїм характером, проте вміст вінілацетатних груп у відповідному кополімері впливає на положення кривої на графіку. Бачимо, що всі три криві розміщені значно лівіше кривої течії чистого немодифікованого ВПЕ, що вказує на ефективність дії добавки кополімеру на в'язкість та відповідно криві течії, оскільки знижуються енергетичні затрати на переробку таких композицій.

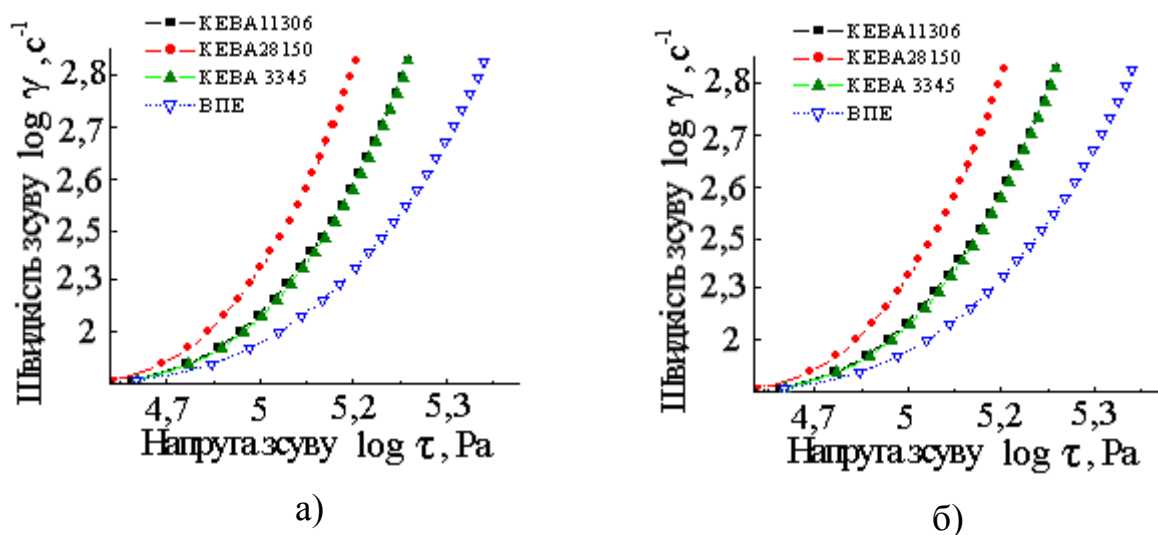


Рис. 3.22. Вплив добавок різних марок КЕВА (а – вміст КЕВА 3 мас.%, б – вміст КЕВА 20 мас.%) на криві течії композицій на основі ВПЕ (за 190°C).

Встановлено, що найбільш ефективною добавкою для композиції ВПЕ є КЕВА 28150, з вмістом вінілацетатних груп 28% (ефективна в'язкість композиції знижується до 489 Па·с, в порівнянні з в'язкістю 741,9 Па·с немодифікованого ВПЕ відповідно), оскільки крива течії цієї композиції знаходиться значно лівіше від всіх інших, в тому числі і кривої течії композиції, яка містить КЕВА 3345, з вмістом вінілацетатних груп 33%. За логікою, вона мала міститися на графіку лівіше кривої для композиції, яка містить КЕВА 28150, пояснення цьому явищу було знайдено при дослідженні реологічних характеристик індивідуальних полімерів та встановлено, що КЕВА 28150 має нижчу від інших КЕВА в'язкість і згідно паспортних даних молекулярну масу.

При зростанні вмісту добавки КЕВА в композиціях до 20% мас. (рис. 3.22 б), характер кривих течії не змінюється, проте вміст вінілацетатних груп у кополімері не впливає на їх положення на графіку. Всі три криві течії композицій знаходяться поряд одна з одною, але значно лівіше кривої течії вихідного ВПЕ, тобто добавки КЕВА у склад ВПЕ в кількості 20% мас. не втрачають своєї ролі модифікуючого компонента, але вміст вінілацетатних груп у кополімері не є визначальним для процесу течії розплаву. Імовірно, основним фактором, у цьому випадку, виступає морфологія полімерної суміші (структурні особливості).

РОЗДІЛ 4

СИНТЕЗ, ХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ РІДКИХ КАУЧУКІВ І КОПОЛІМЕРІВ ЕТИЛЕНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ

Хімічна модифікація каучуків є поширеним і ефективним способом одержання нових еластомерів з різнобічними властивостями [171, 172]. Метод модифікації особливо важливий для низькомолекулярних дієнових полімерів (рідких каучуків) з функціональними групами, які можна замінити на інші, не використовуючи дорогі ініціатори з функціональними групами [110]. З іншого боку, можлива модифікація рідких каучуків (РК) шляхом введення функціональних груп в безфункціональні каучуки, які отримують властивості каучуків з функціональними групами, до складу каучуку може бути введена необхідна функціональна група (гідроксильна, карбоксильна, епоксидна, амідна та ін.). В цьому випадку використовують такі реакційноздатні ділянки полідієнового ланцюгу як подвійний зв'язок та слабкий С-Н зв'язок в α -метилєнових групах по відношенню до подвійного зв'язку. Таким чином можна отримувати дешеві каучуки спеціального призначення, наприклад, для використання їх як компатибілізаторів гумонаповнених полімерних композитів. Їх переваги визначаються, в першу чергу, їх вуглеводневою природою, яка сприяє гарній сумісності з гумовою складовою композицій і відповідно утворює адгезійне з'єднання між наповнювачем і полімерною матрицею [109, 110], забезпечуючи, тим самим, високі експлуатаційні характеристики композитів.

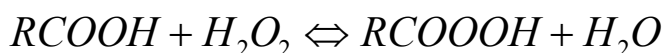
4.1. Хімічна модифікація безфункціональних каучуків для отримання олігодієнів з епоксидними функціональними групами

Одним з напрямків функціоналізації РК є їх епоксидування. Наявність епоксидної групи в полімерній молекулі надає широкі можливості для хімічних перетворень в потрібному напрямку, як з метою отримання нової сполуки, так і

для модифікації полімерних матеріалів і дисперсних систем.

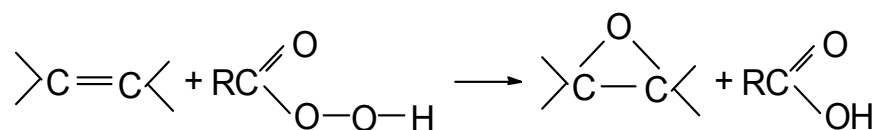
Епоксидування полідієнів різними органічними надкислотами було вивчено багатьма авторами [173-175], які досліджували кінетику реакції, реакційноздатність подвійних зв'язків та вплив деяких параметрів реакції на кількість епоксидних груп, що введені в ланцюг полімеру. В окисненому полібутадієні з надкислотами подвійні зв'язки вінілових груп, як виявилось, були менш реакційноздатні, ніж подвійні зв'язки в основному ланцюгу [176-181].

Для епоксидування каучуків практичне значення мають лише реакції з аліфатичними та ароматичними надкислотами. Отримання полягає у взаємодії карбонової кислоти з перекисом водню (ПВ) за схемою:



При використанні мурашиної кислоти, рівновага у суміші з ПВ встановлюється швидко та немає необхідності додатково вводити каталізатор.

Взаємодія олефінів з органічними надкислотами, що відкрита М. Прилежаєвим у 1909 р., може бути представлена наступним виглядом:



Реакція протікає в м'яких умовах та зазвичай проводиться в інертному розчиннику, наприклад хлороформі, етері, бензолі тощо. Оскільки надкислоти є нестійкими сполуками, їх зазвичай використовують одразу після отримання чи навіть *in situ*.

Як епоксидуючі агенти найбільше розповсюдження отримали надмурашина кислота *in situ*, надоцтова, надбензойна, мононадфталева кислоти.

Окиснення подвійних зв'язків в каучуках системою ПВ – мурашина кислота відбувається через утворення епоксидних груп [129]. При дії надкислот утворюються епоксисполуки, які при певних умовах можливо виділити.

4.1.1. Встановлення закономірностей та особливостей проходження реакції епоксидування. Як компатибілізатори гумонаповнених композитів в роботі використовувались промислові безфункціональні рідкі каучуки марок СКДН-Н і ПБН, а також епоксидовані їх аналоги. Функціоналізацію каучуків

розчиннику, значно збільшилася в'язкість, що може бути пов'язано з тим, що при підвищених температурах деяка кількість епоксидних груп розкривається, з утворенням гідроксильних груп, які реагують між собою. Слід зазначити, що проведення реакції без розчинника веде до утворення зшитого продукту. Результати модифікації РК ПБН надмурашииною кислотою *in situ* наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Характеристики модифікованого ПБН

№	Температура реакції, °С	Час реакції, год.	Епоксидні групи	
			Вміст, мас. %	Функціональність
1	20	2,5	5,54	2,58
2	20	1	6,99	3,25
3	20	4	15,5	7,20
4	60	4	3,43	1,60
5	25	4	4,69	2,18

Аналіз даних таблиці 4.2 показує, що за кімнатної температури, навіть при нетривалій реакції (1 година), утворюється значна кількість епоксидних груп (близько 7%), збільшення тривалості реакції до 4 годин веде до значного підвищення вмісту епоксидних груп в продукті (15,5%). Підвищення температури реакції до 60°C і часу її проходження до 4 годин, веде до зниження вмісту кількості епоксидних груп в каучуку, що може бути пов'язано, як і у випадку каучуку СКДН-Н, з розкриттям циклу і утворенням в ньому інших кисневмісних груп. Для каучуку ПБН за підвищених температур також спостерігалось значне збільшення в'язкості, аналогічно каучуку СКДН-Н.

4.1.2. Дослідження впливу введених епоксидних груп на структуру каучуків методом ІЧ-спектроскопії. Хімічну будову зразків каучуку СКДН-Н, вихідного та функціоналізованого, а також для підтвердження справедливості наведеної схеми реакції епоксидування, досліджували методом ІЧ- спектроскопії на рис. 4.1.

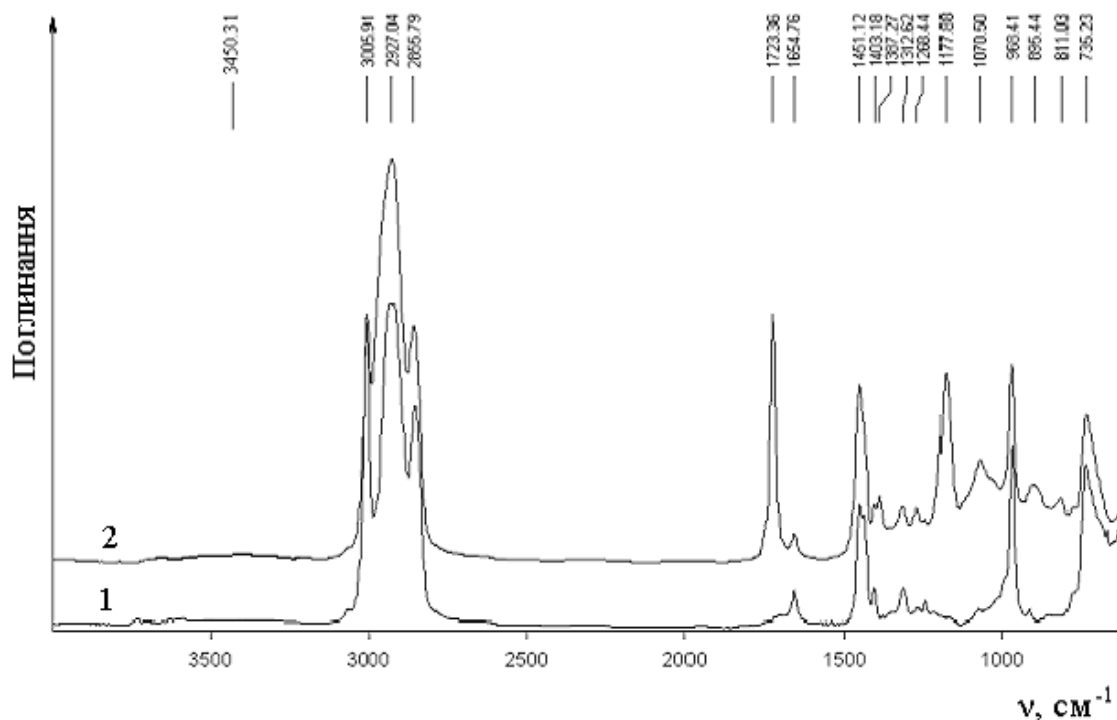


Рис. 4.1. ІЧ-спектри вихідного каучуку СКДН-Н - крива 1, та епоксидованого СКДН-Неп - крива 2.

Представлені на рис. 4.1 ІЧ-спектри зразків каучуку СКДН-Н - вихідного (крива 1) і функціоналізованого реакцією епоксидування (крива 2) бачимо, що спектр зразка функціоналізованого каучуку (2) істотно відрізняється від спектру вихідного зразка (1) наявністю додаткових характеристичних смуг поглинання кисневмісних груп. На утворення епоксидної групи в каучуку вказує наявність в спектрі триплетної смуги в області $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$, дві з яких відносяться до валентних коливань зв'язку С-О епоксидного кільця, (максимуми 811 cm^{-1} , 895 cm^{-1}) [186]. Крім епоксидних груп, продукт реакції містить невелику кількість інших кисневмісних груп, на що вказує наявність смуг естерової групи (1723 , 1178 cm^{-1}), гідроксильних груп (1070 , 3450 cm^{-1}).

Результати досліджень зразків вихідного та епоксидованого ПБН каучуків методом ІЧ- спектроскопії представлені на рис.4.2 Як і у випадку каучуку СКДН-Н, зразок епоксидованого ПБН каучуку (крива 2) істотно відрізняється від спектру вихідного зразка (крива 1) наявністю додаткових характеристичних смуг поглинання кисневмісних груп. Аналіз спектра епоксидованого ПБН каучуку

показав, що в результаті хімічної реакції мурашиної надкислоти з неграничними зв'язками каучуку утворюється епоксидна група, на що вказує утворення плеча 908 см^{-1} на максимумі 912 см^{-1} (смуга валентних коливань С-О зв'язку епоксидного кільця) [11, 186], яке слабо проглядається, так як перекривається плечем триплету деформаційних коливань ($=\text{C}-\text{H}$) зв'язків при подвійному зв'язку в області $900-1000\text{ см}^{-1}$. Наявність на кривій 2 інтенсивних смуг поглинання в області $1724, 1179, 1069\text{ см}^{-1}$ вказує на утворення деякої частки складноетерних COO- груп (смуги $1724, 1179\text{ см}^{-1}$), гідроксильних груп (полоси $1069, 3450\text{ см}^{-1}$).

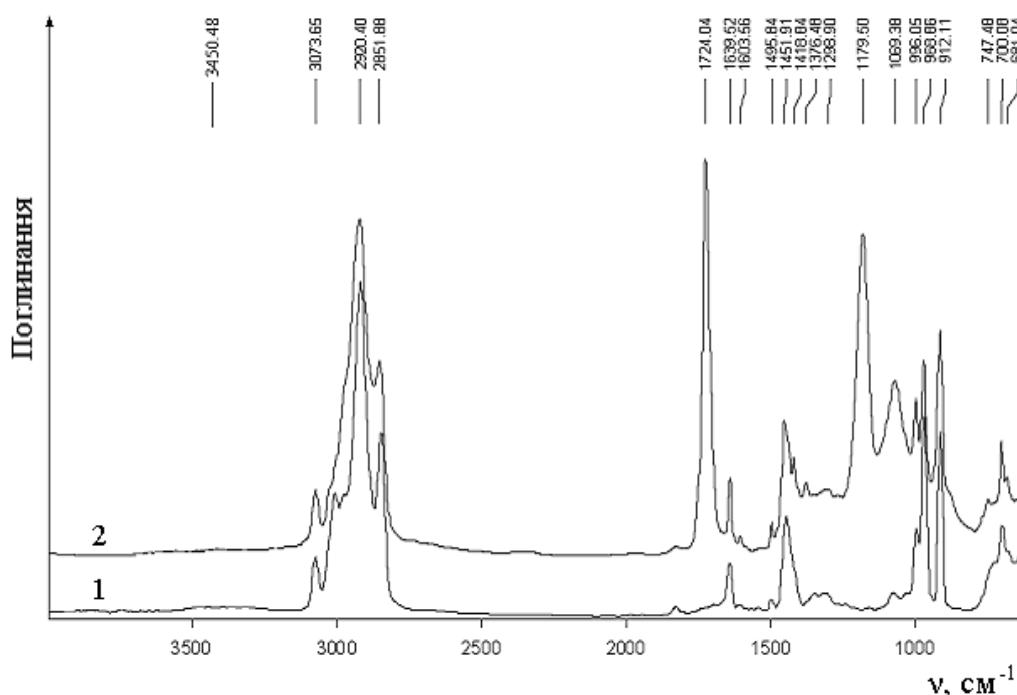


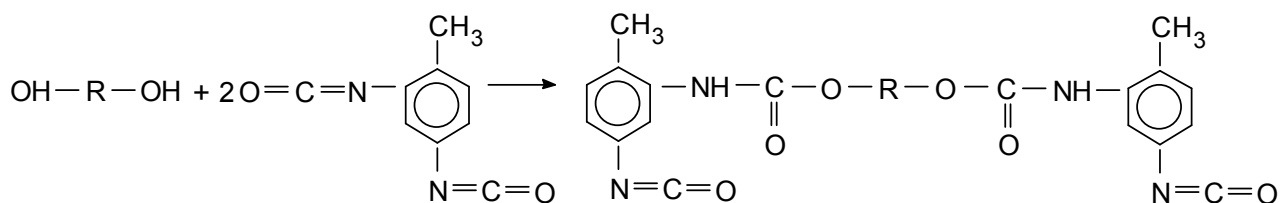
Рис. 4.2. ІЧ-спектри вихідного каучуку ПБН - крива 1, та епоксидованого ПБН - крива 2.

Таким чином, методом титрування і методом ІЧ-спектроскопії підтверджено утворення в каучуках СКДН-Н і ПБН епоксидних груп.

4.2. Синтез і структурні особливості макродіізоціанату низькомолекулярного каучуку

Для модифікації гумопластів в роботі були використані МДІ та блоковані МДІ, котрі були синтезовані на основі низькомолекулярного дієнового каучуку. МДІ одержували шляхом взаємодії олігодієнового каучуку з кінцевими

гідроксильними групами "Krasol LBH-3000" та 2,4-толуїлендіізоціанату, за мольного співвідношення $\text{OH:NCO}=1:2$ [18]. Схема синтезу МДІ має наступний вигляд:



де $\text{R} = [-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$.

Хімічну будову МДІ досліджували методом спектрального аналізу. На рис. 4.3 подані спектри вихідного гідроксилвмісного низькомолекулярного каучуку Krasol LBH-3000 (крива 1) і МДІ на його основі (крива 2).

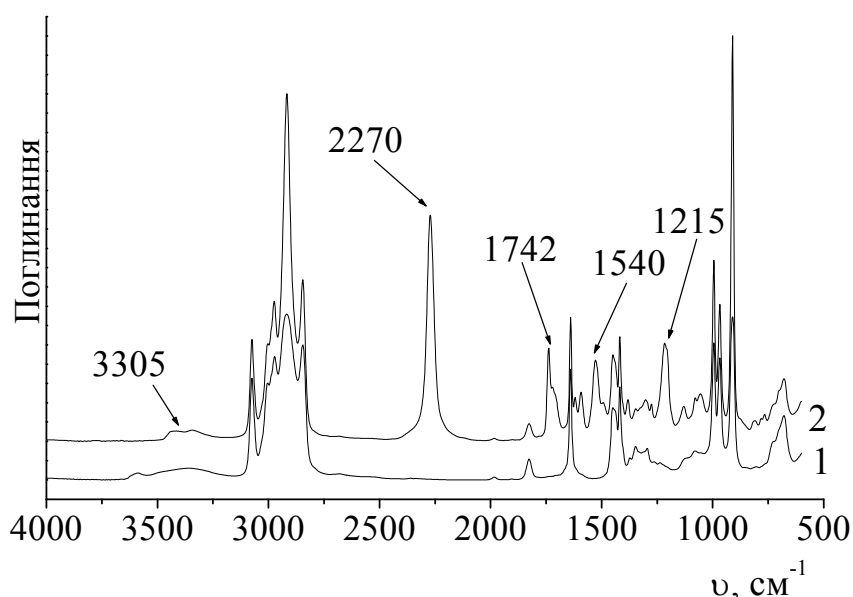


Рис. 4.3. ІЧ-спектри: 1- каучуку Krasol LBH-3000; 2 – МДІ.

Видно, що утворений МДІ (крива 2) характеризується появою інтенсивної смуги з максимумом при 2270 см^{-1} , яка вказує на наявність NCO -груп. З'являються характерні для МДІ смуги деформаційних і валентних коливань NH -груп з максимумами при $1540, 3305\text{ см}^{-1}$ відповідно (крива 2), та зникає широка смуга в області $3300\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ в спектрі НСК (крива 1), яка відповідає за валентні коливання OH -груп, що підтверджує перебіг реакції уретаноутворення. На спектрі МДІ (крива 2), у порівнянні зі спектром вихідного НСК (крива 1),

з'являються також інтенсивні максимуми при 1742 та 1215 см^{-1} , що відповідають за валентні коливання зв'язків $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}$ уретанової групи відповідно.

Кінетику реакції синтезу МДІ (конверсії NCO -груп та утворення уретанових) досліджували методом ІЧ-спектроскопії (рис. 4.4).

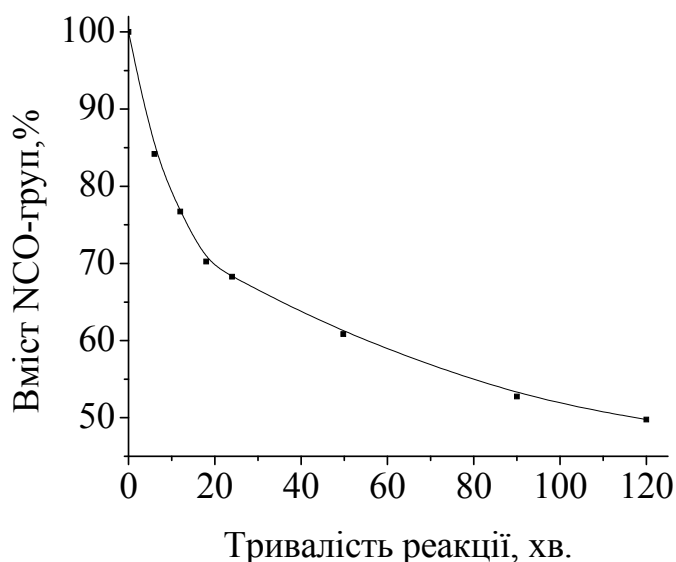


Рис. 4.4. Кінетика утворення МДІ.

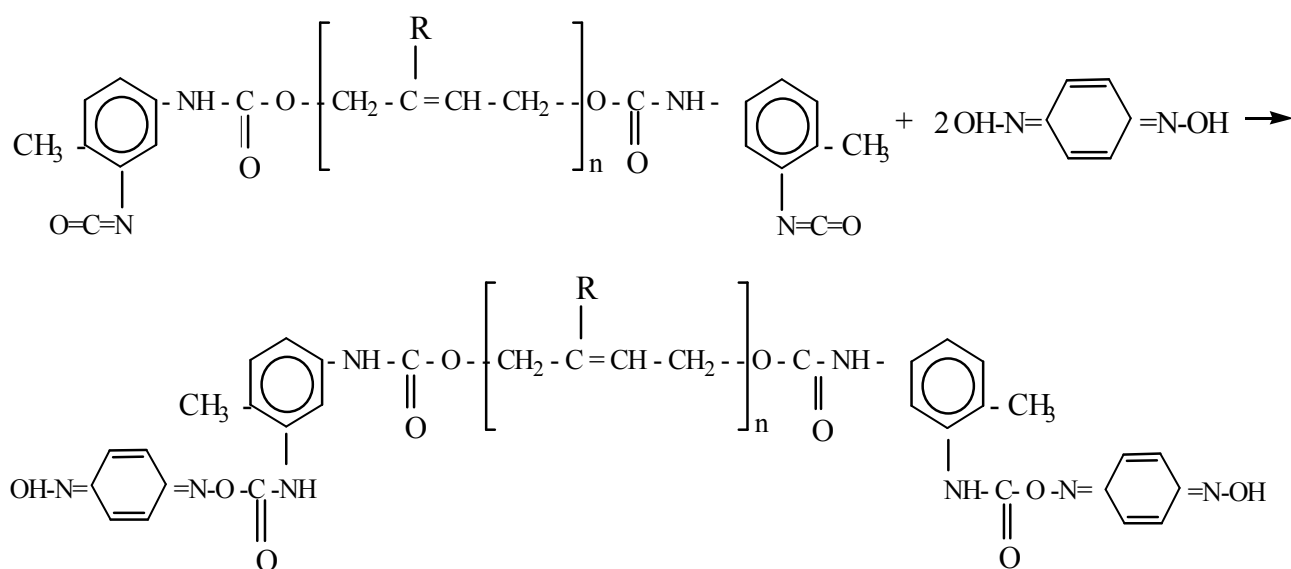
За отриманими під час реакції спектрами визначали зміну інтенсивності максимуму при 2270 см^{-1} , яку відносять до коливань NCO -груп, кількість яких зменшується в результаті реакції уретаноутворення. За внутрішній стандарт було прийнято максимум інтенсивності смуги при 2947 см^{-1} в спектрі вихідного полімеру, який відповідає за валентні коливання CH -групи. Для кожної точки вимірювань розраховували відношення інтенсивності коливань стандартного максимуму CH -груп (з врахуванням фону) до інтенсивності коливань максимуму NCO -груп і шляхом математичної обробки цих результатів визначали відсоток NCO -груп, що залишилися в реакційній суміші, який в подальшому використовували для побудови кінетичної кривої залежності вмісту NCO -груп від часу проведення реакції (рис. 4.4).

З отриманої залежності видно, що кінетична крива має дві характерні області. Перша, тривалістю 20 хв., характеризується крутим нахилом, що вказує на високу швидкість перебігу реакції уретаноутворення (протягом 20 хв. NCO -групи ТДІ прореагували на 30%). Друга, тривалістю 100 хв., характеризується

більш пологим нахилом і вказує на зниження швидкості реакції, що, на нашу думку, можна пояснити підвищенням в'язкості системи. Загальна тривалість процесу синтезу МДІ становить 120 хв. Концентрація NCO-груп у результаті синтезу зменшується до 50%. Отриманий МДІ був використаний для модифікації гумопластів.

4.3. Синтез блокованого макродіізоціанату низькомолекулярного каучуку та вивчення його властивостей

Для унеможливлення взаємодії модифікатора з вологою повітря під час підготовки гумопластачної композиції, були синтезовані блоковані МДІ на основі олігодієндіізоціанату та *n*-хінондіоксиму за схемою:



де R – H, CH₃

Кінетичні закономірності взаємодії олігодієндіізоціанату та *n*-хінондіоксиму досліджували методом ІЧ-спектроскопії по зменшенню інтенсивності смуги поглинання NCO-груп (2274 см⁻¹) відносно смуги поглинання CH-груп (2930 см⁻¹), інтенсивність якої в процесі реакції не змінюється (рис. 4.5). Дослідження кінетики реакції (рис. 4.6) за температури 20°C реакція практично не відбувається, за температури 80°C реакція закінчується за 10-11 годин.

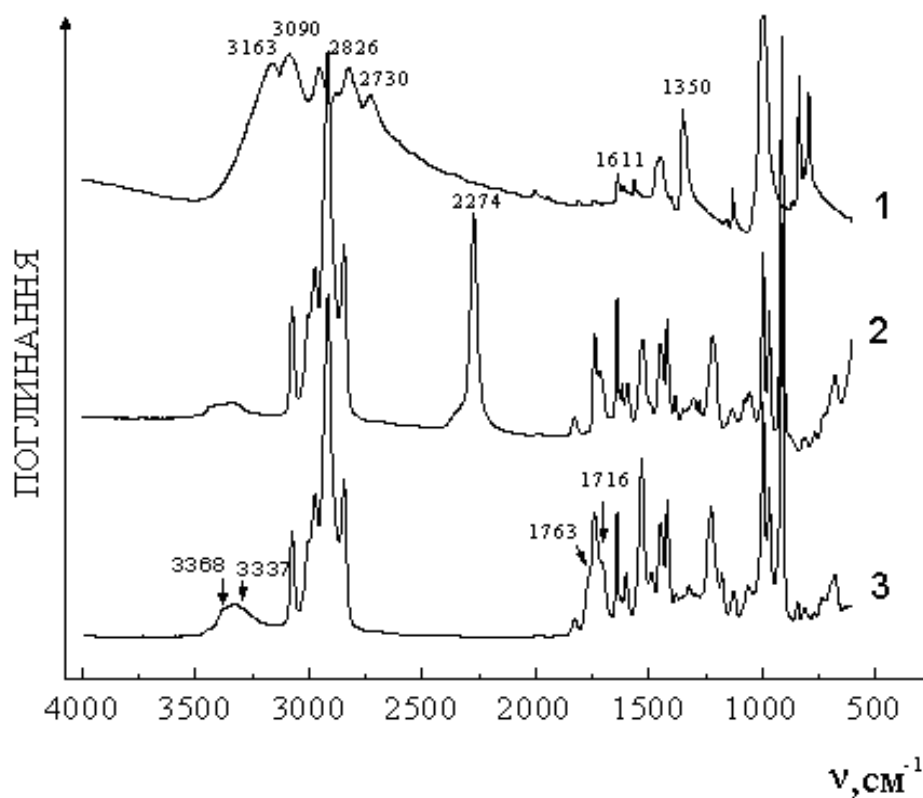


Рис. 4.5. ІЧ-спектри: 1- *n*-хінондіоксиму, 2 – МДІ, 3 - блокований МДІ на основі 1 та 2.

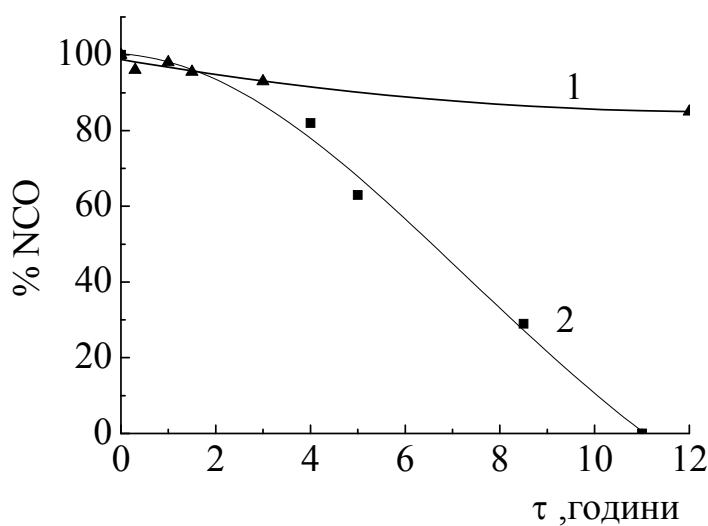


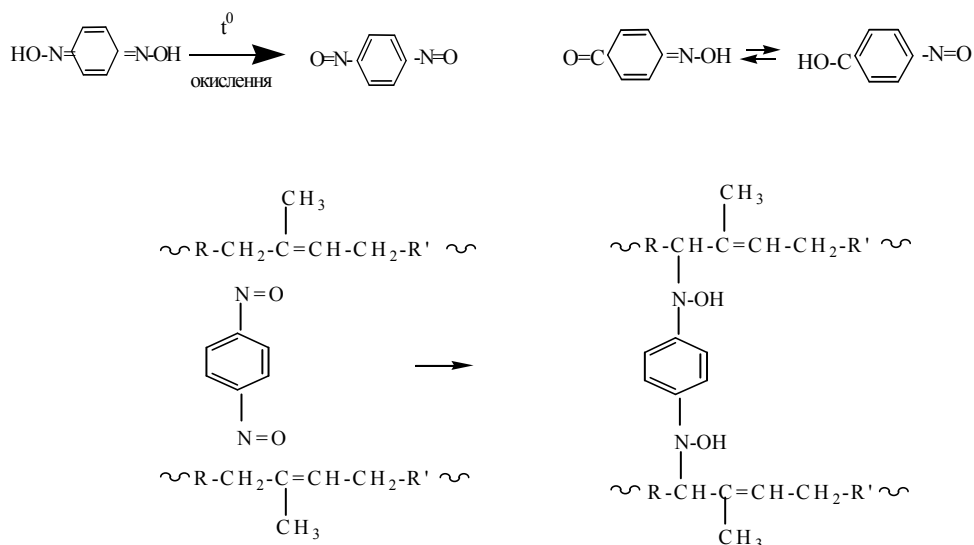
Рис. 4.6. Кінетика реакції олігодієнуретандіізоціаната з *n*-хінондіоксимом: 1- температура 20°C, 2- температура 80°C.

З представлених ІЧ-спектрів *n*-хінондіоксиму (крива 1), макродієндіізоціанату (крива 2) та продукту їх взаємодії (крива 3) видно, що

спектр *n*-хінондіоксиму характеризується складним набором піків в області 3160 і 2730 cm^{-1} з підвищеним фоном, що свідчить про сильні водневі зв'язки в молекулі. Смугу при 3163 cm^{-1} можна віднести до валентних коливань гідроксильних груп зв'язаних водневими зв'язками, смугу 2731 cm^{-1} - до валентних коливань гідроксильних груп зв'язаних в комплекси. Наявність смуг поглинання в області 1742 cm^{-1} свідчить про присутність валентних коливань C=O, 1809 cm^{-1} – валентних N=O, 1350 cm^{-1} – C=N-O груп. Ці дані свідчать, в цьому матеріалі крім *n*-хінондіоксиму присутні хінондіосим і *n*-динітрозобензол. В спектрі МДІ присутні смуги поглинання: валентних -3343 cm^{-1} , деформаційних - 1529 cm^{-1} коливань NH груп; валентних коливань -1738 cm^{-1} C=O груп; валентних коливань -1640 cm^{-1} C=C груп ; коливання -N=C=O груп- 2274 cm^{-1} . В спектрі присутні також смуги поглинання вуглеводневого ланцюгу валентних коливань -2974, 2918, 2846 cm^{-1} CH та CH₂ груп; деформаційних коливань – 1440-1460 cm^{-1} CH та CH₂ груп і скелетних коливань CH груп вуглеводневого ланцюгу - 994, 968, 910 cm^{-1} [11, 18, 132].

При порівнянні спектрів *n*-хінондіоксиму (крива 1), МДІ (крива 2) та продукту їх взаємодії (крива 3), спостерігається зникнення смуг поглинання ізоціанатної групи (2274 cm^{-1}), появу смуги валентних коливань NH (3368 cm^{-1}) та C=O (1763 cm^{-1}) уретанової групи, перерозподіл інтенсивності деформаційних коливань NH груп в області 1500-1531 cm^{-1} , зменшення інтенсивності поглинання C=N - (1620 cm^{-1}), що свідчить про утворення продукту реакції - олігодієндіуретаноксиму.

За температури 120°C відбувається розблокування олігодієндіуретаноксиму, в результаті чого утворюються макродієндіізоціанат та *n*-хінондіоксим. При введенні в гумопласти макродієндіізоціанат реагує з функціональними групами, що присутні у вторинних ГК та ПЕ, в результаті чого утворюються додаткові хімічні зв'язки, які сприяють структуруванню гумопласту. В свою чергу, *n*-хінондіоксим окислюється до *n*-динітрозобензолу, який реагує з вуглеводневим ланцюгом ГК чи ВПЕ за схемою [187]:



Проходження реакцій підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.

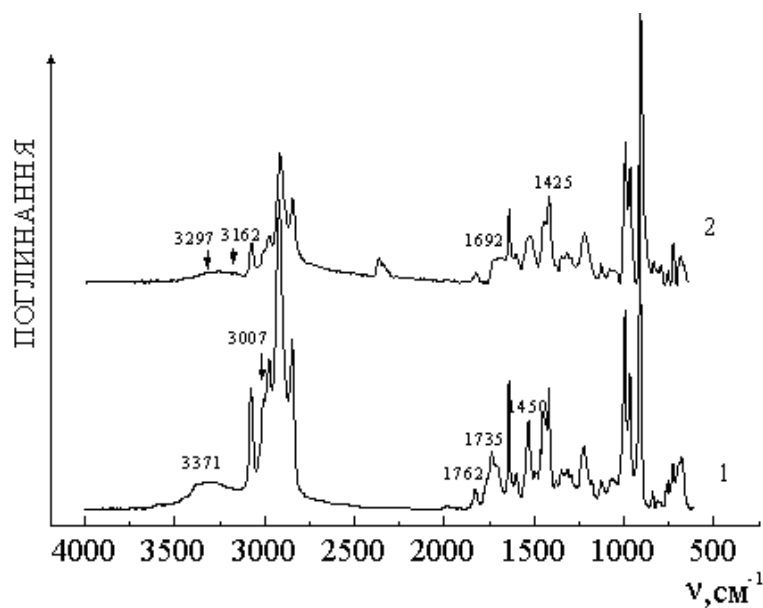


Рис. 4.7. ІЧ-спектри: 1 - олігомер на основі блокованого МДІ та олігодієндіолу; 2 - вулканізований олігомер на основі блокованого МДІ та олігодієндіолу (100°C, 18 годин).

При порівняння ІЧ-спектрів (рис.4.7) суміші блокованого МДІ та рідкого каучуку з кінцевими гідроксильними групами та продуктами їх взаємодії, можна відмітити: зникнення смуги поглинання валентних коливань гідроксильної групи та утворення більш складної смуги валентних коливань NH уретанових груп. Відповідні зміни відбуваються в області валентних коливань C=O (1710-

1762 cm^{-1}) та деформаційних коливань NH-груп (1710-1750 cm^{-1}). Про проходження реакції свідчать також зміни, що відбуваються в області валентних 2800-3010 cm^{-1} , деформаційних 1400-1450 cm^{-1} та скелетних 920-1050 cm^{-1} коливань CH та CH_2 -груп.

Вивчено термічні властивості блокованого МДІ (рис. 3.8).

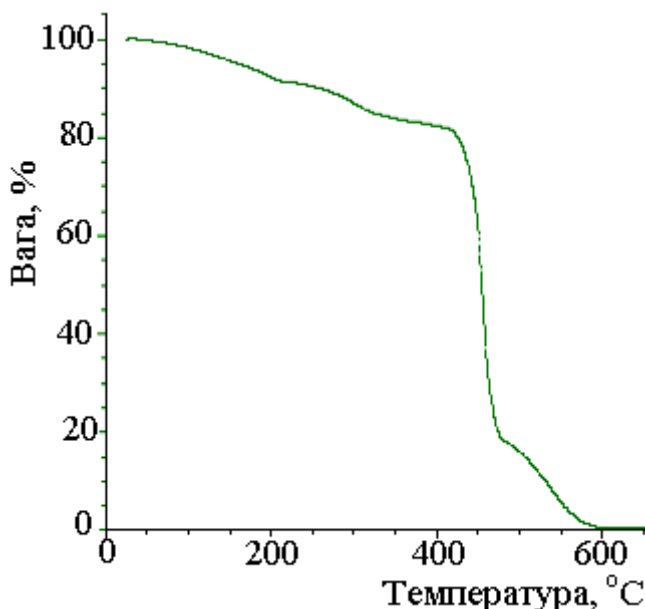


Рис. 4.8 Крива ТГА блокованого макродіізоціанату на основі олігодієндіолу та *n*-хінондіоксиму.

Характер кривої ТГА на відрізку від 100 до 200°C, де втрачається до 10% маси олігомеру може відображати процес розблокування з виділенням діізоціанату. На відрізку від 200 до 400°C відображено втрату ще 10 % маси, що може свідчити про процес виділення летких низькомолекулярних сполук з олігомеру, 50% втрати маси відбувається за температури 480°C, а повна втрата маси за 600°C, що свідчить про стійкість продукту до підвищених температур.

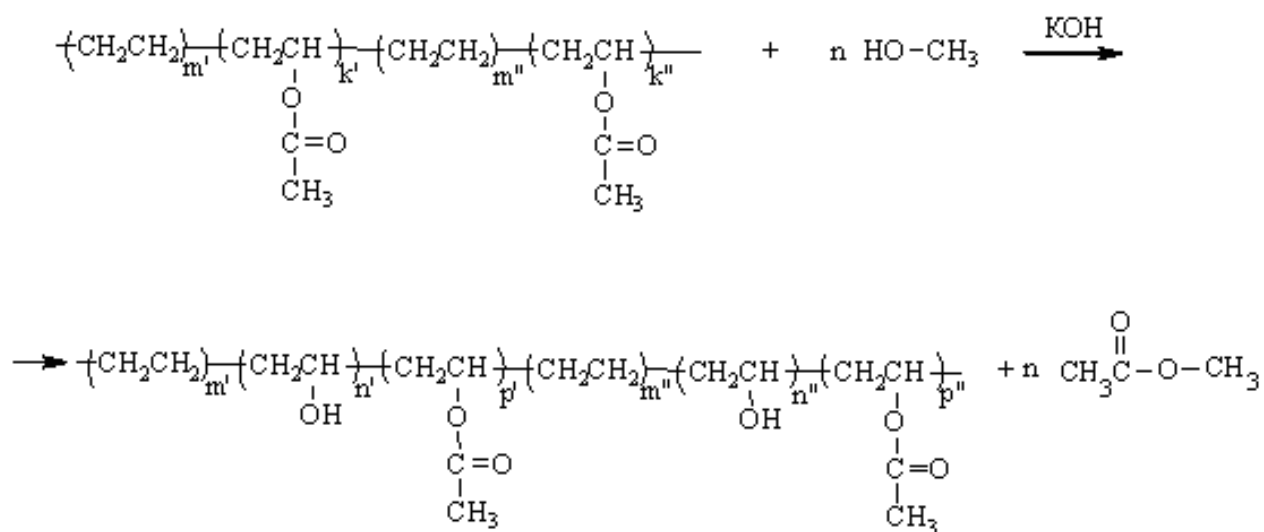
4.4. Синтез гідроксилвмісних кополімерів етилену з вінілацетатом

Перспективними сполуками для отримання модифікованих кополімерів є функціоналізовані термопласти. Функціоналізація відкриває можливості введення в структуру термопласту ланок, близьких за хімічною структурою до ГК та створення нових модифікованих кополімерів, які матимуть у своєму складі

фрагменти, близькі за хімічною будовою як термопластам, так і еластомерам. Функціоналізовані полімери можуть застосовуватись як матриця для одержання наповнених композитів [118], так і як компонент при створенні компатибілізаторів для полімерних систем.

У ході роботи було проведено функціоналізацію КЕВА, що містить в своєму складі вінілацетатні (ВА) групи, які є реакційноздатними. Це дозволяє вводити в структуру полімеру інші функціональні групи, зокрема гідроксильні. В роботах [130, 188-190] автори вивчали гідроліз та алкоголіз полівінілацетату та кополімерів етилену з вінілацетатом за наявності кислих та лужних каталізаторів. Метод лужного алкоголізу дає найкращий результат з точки зору, як економії виробництва, так і можливості отримання продукту високої якості з регульованим вмістом неомилених ацетатних груп.

У результаті алкоголізу відбувається заміщення частини ацетатних груп на гідроксильні групи. Схема реакції алкоголізу КЕВА:



де $k'=n'+p'$, $k''=n''+p''$, $n=n'+n''$.

4.4.1. Дослідження особливостей проходження реакції алкоголізу кополімерів з різним вмістом вінілацетатних груп. Для встановлення особливостей проходження реакції алкоголізу кополімерів та вплив вмісту ВА ланок у вихідному КЕВА на ступінь перетворення ацетатних груп було

проведено алкоголіз кополімерів з різним вмістом вінілацетатних груп: КЕВА 11306, КЕВА 28150 та КЕВА 3345 з вмістом ВА груп 13, 28 та 33% відповідно [191-193].

На рис. 4.9 наведені спектри вихідного (крива 1) і гідроксилвмісного (крива 2) кополімерів марки КЕВА 28150 видно, що гідроксилвмісний кополімер відрізняється від вихідного за інтенсивністю характеристичних смуг в області 1019, 1237, 1370 і 1736 см^{-1} . В результаті реакції алкоголізу відбувається функціоналізація кополімеру з утворенням у ньому ОН-групи, про що свідчить наявність широкої полоси області 3300-3500 см^{-1} (крива 3), яка відноситься до валентних коливань-ОН групи.

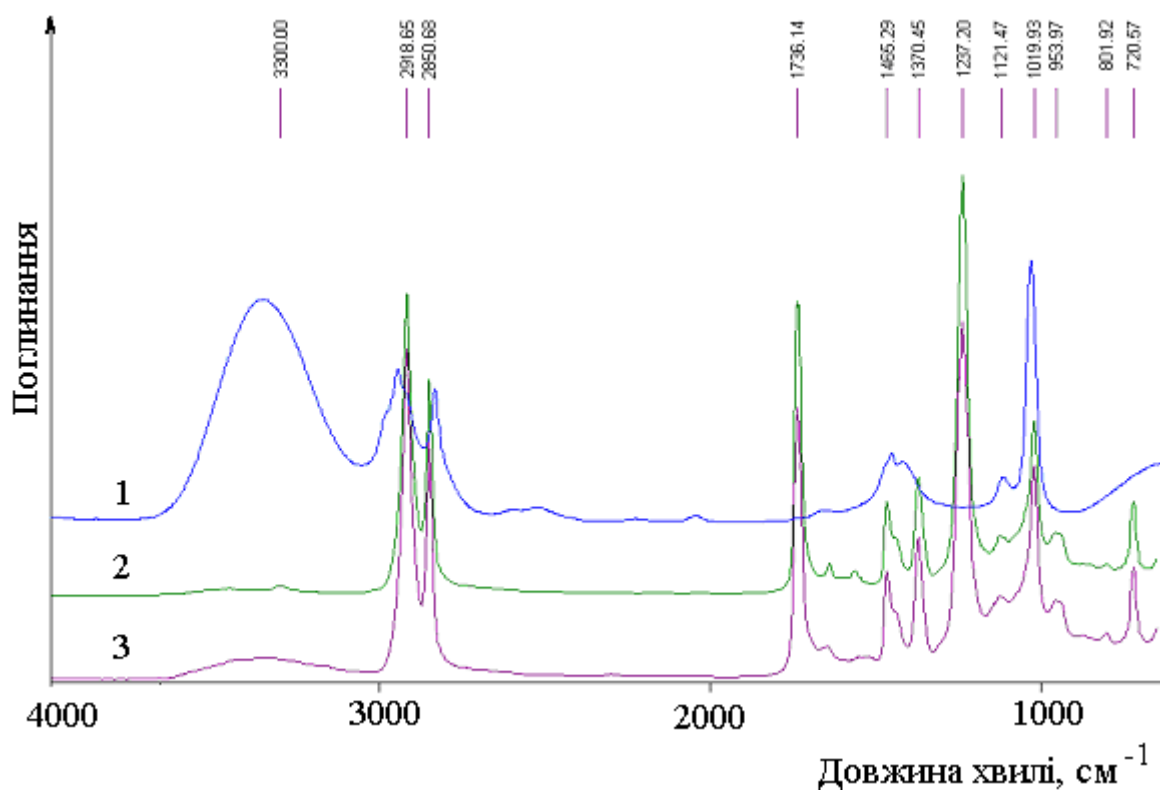


Рис. 4.9. Спектр поглинання метанолу (крива 1), вихідного КЕВА 28150 (крива 2), та КЕВА 28150 після проведення алкоголізу (крива 3).

Для вивчення та визначення найбільш оптимальних умов проведення реакції алкоголізу (час реакції, температурний режим, ступінь перетворення та ін.) була проведена функціоналізація кополімеру марки КЕВА 3345 за різних температур. Виходячи з літературних даних [189, 194] і наших досліджень для

функціоналізації КЕВА 3345 були обрані два температурні режими: 25°C і 70°C. На рис. 3.10 наведені ІЧ-спектри вихідного (крива 1) і функціоналізованого кополімеру за двох різних температур - 70°C (крива 2) і 25°C (крива 3).

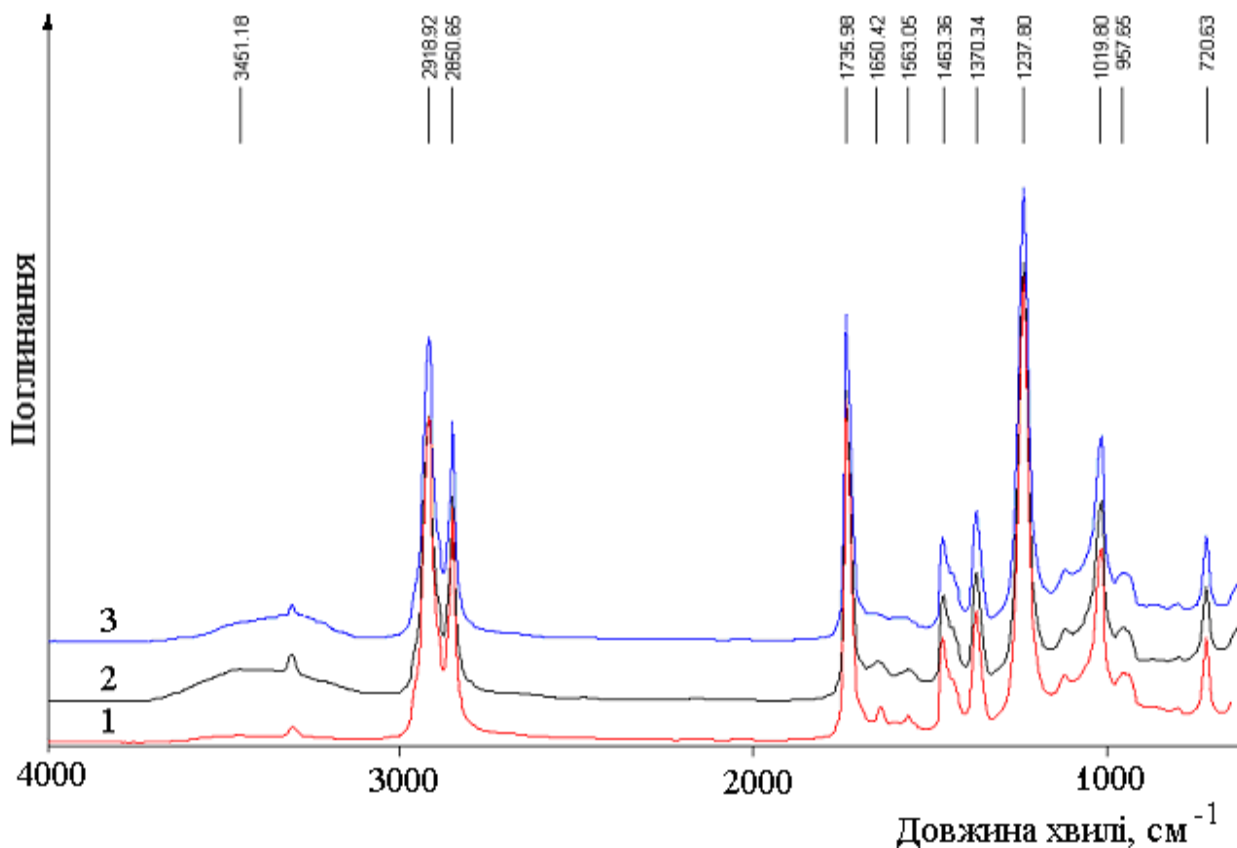


Рис. 4.10. ІЧ -спектр КЕВА 3345: 1 - вихідного; 2 - функціоналізованого за температури 70°C; 3 - функціоналізованого за температури 25°C.

Як видно з наведених спектрів функціоналізованих кополімерів (криві 2, 3) вони відрізняються від вихідного полімеру за інтенсивністю характеристичних смуг в області 1237, 1019, 1370 і 1735 см⁻¹ і появою нових характеристичних смуг в області 3451 см⁻¹ - валентні коливання ОН груп. У результаті реакції алкоголізу відбувається заміщення частини ацетатних груп в поверхневих шарах гранул полімеру на гідроксильні, про що свідчить зниження інтенсивності коливань характеристичної смуги ацетатної групи в області 1735 см⁻¹. Про появу ОН груп свідчить наявність коливань характеристичних смуг в області 3300-3500 см⁻¹, а підвищення температури синтезу з 25 до 70°C сприяє процесу алкоголіза і веде до зростання вмісту ОН груп в кополімері [133].

Про вплив вмісту ВА груп у кополімері на реакцію алкоголізу можна

судити за результатами ІЧ-спектроскопії та спектрами відповідних кополімерів: КЕВА 11306 (вміст ВА груп - 13 %), КЕВА 28150 (вміст ВА груп - 28%) і КЕВА 3345 (вміст ВА груп - 33%), наведених на рис. 3.11.

З наведених спектрів видно, що при зростанні вмісту ВА груп у кополімері від 13 до 33%, в результаті реакції алкоголізу ступінь заміщення ацетатних груп і утворення ОН груп в полімерах збільшується, про що свідчить зростання інтенсивності коливань характеристичної смуги ОН групи в області 3300-3500 см^{-1} (крива 3, порівняно з кривою 1 або 2).

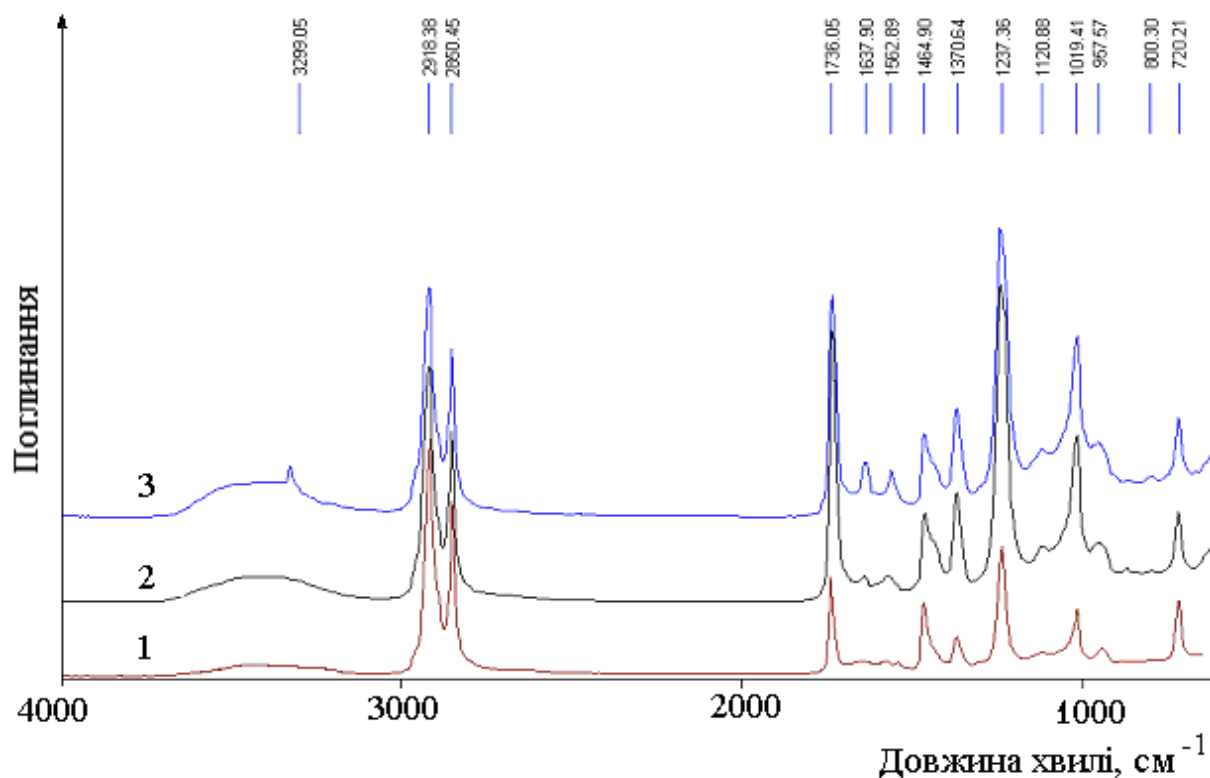


Рис. 4.11. ІЧ- спектри функціоналізованих: 1 - КЕВА 11306, 2 – КЕВА 28150, 3 - КЕВА 3345.

У результаті реакції алкоголізу ВА груп, що знаходяться на поверхні гранул кополімеру і утворення ОН груп знижується інтенсивність валентних коливань С-О і С=О груп естерової групи ВА кополімеру в області 1237 і 1736 см^{-1} , відповідно. Інтенсивність коливань С-О і С=О груп естерової групи ВА зменшується зі збільшенням вмісту ВА груп у кополімерах.

При дослідженні кінетики процесу алкоголіза (конверсії ацетатних груп) КЕВА 3345 і утворення гідроксильних груп (рис. 4.12) встановлено, що крива

має дві характерні області - перша (тривалість реакції – 2 години) характеризується високою кривизною, що вказує на високу швидкість реакції алкоголізу ацетатних груп і утворення гідроксильних груп і друга (тривалість реакції - 2 - 26,5 годин) характеризується пологим нахилом, що вказує на зниження швидкості реакції алкоголізу, яке пов'язане із зменшенням кількості доступних для алкоголізу ацетатних груп. Очевидно, що на процес алкоголізу КЕВА впливає співвідношення швидкостей дифузії метанолу з поверхні гранули полімеру в приповерхневі шари і швидкості хімічної реакції його з ВА групою кополімеру.

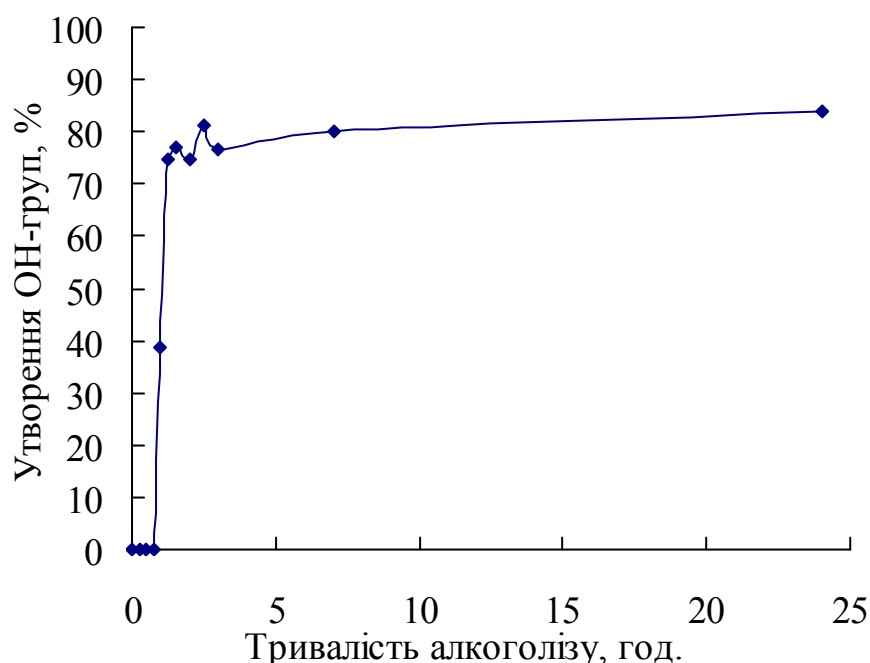


Рис. 4.12. Залежність конверсії ацетатних груп/утворення гідроксильних груп від тривалості реакції.

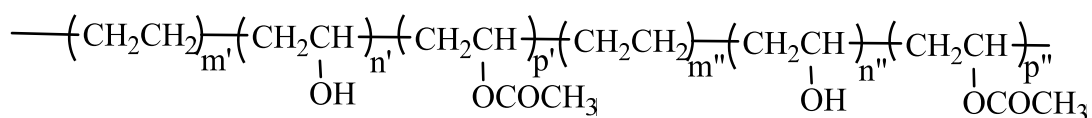
4.4.2. Встановлення складу гідроксилвмісних кополімерів. Визначення вмісту ОН груп в функціоналізованих зразках КЕВА, після завершення реакції алкоголізу, проводили шляхом ацетилювання, за стандартною методикою. У таблиці 4.3 наведені властивості поверхневих шарів трьох функціоналізованих марок КЕВА. При проведенні розрахунків зроблені припущення, що склад поверхневого шару такий же, як і в об'ємі кополімеру.

Характеристика поверхневого шару функціоналізованих КЕВА

№	Параметр	Марки			Формула
		КЕВА 11306	КЕВА 28150	КЕВА 3345	
1	Площа поверхні гранул S , $\text{см}^2/\text{г}$	16,1	15,934	18,523	$S = \frac{s \cdot n}{g}$
2	Вміст ацетатних груп a_{BA} , мас. %	13	28	33	дані постачальника
3	Вміст ацетатних груп n_{BA} , мол. %	4,64	11,24	13,72	$n_{BA} = \frac{a_{BA} / M_{BA}}{a_{BA} / M_{BA} + a_{ET} / M_{ET}} = \frac{a_{BA} / 86,09}{a_{BA} / 86,09 + a_{ET} / 28,05}$
4	Вміст гідроксильних груп за результатами аналізу %ОН, мас. % (E , екв/г)	0,84 ($4,938 \cdot 10^{-4}$)	1,055 ($6,202 \cdot 10^{-4}$)	1,265 ($7,437 \cdot 10^{-4}$)	Дані аналізу $\left(E = \frac{\% \text{ОН}}{1701} \right)$
5	Вміст гідроксильних груп за результатами аналізу на 1 см^2 E_s , екв.	$3,067 \cdot 10^{-5}$	$3,892 \cdot 10^{-5}$	$4,372 \cdot 10^{-5}$	$E_s = \frac{E}{S}$
6	Вміст гідроксильних груп за результатами аналізу на 1 см^2 , штук	$1,847 \cdot 10^{19}$	$2,344 \cdot 10^{19}$	$2,633 \cdot 10^{19}$	$n_1 = E_s \cdot N_A$
6	Вміст гідролізованих ацетатних груп, мас. %	4,251	5,34	6,402	$\%BA_r = \%OH \cdot \frac{E_{OH}}{E_{BA}} = \%OH \cdot \frac{17,01}{86,09}$
7	Ступінь заміщення ацетатних груп α	0,327	0,191	0,142	$\alpha = \frac{\%BA_r}{a_{BA}}$
8	Число заміщених гідроксилом ацетатних ланок	1,517	2,15	1,95	$\beta = \alpha \cdot n_{BA}$
9	Число не заміщених ацетатних ланок на 100 атомів вуглецю	3,12	9,09	11,77	$\gamma = (1 - \alpha) \cdot n_{BA}$
10	Склад кополімеру $m:n:p$	95,36:1,517:3,12	88,76:2,15:9,09	86,28:1,95:11,77	—

Позначення: S – загальна площа поверхні гранул КЕВА, які були взяті для аналізу, s – площа поверхні однієї гранули, n – кількість гранул, які були взяті для аналізу, g – маса КЕВА, взятого для аналізу, n_{BA} – мольна частка ланок вінілацетату, a_{BA} , a_{ET} – масова частка ланок вінілацетату та етилену в КЕВА, M_{BA} , M_{ET} – мольні маси вінілацетату та етилену, E – вміст гідроксильних груп, екв/г, E_s – вміст гідроксильних груп, екв/см², N_A – число Авогадро, 17,01 и 86,09 – еквівалентні маси гідроксильної групи та вінілацетату, α – ступінь заміщення ацетатних груп, β – число заміщених гідроксилом ацетатних груп, γ – число непрореагованих ацетатних груп.

Склад макромолекул функціоналізованих КЕВА можна подати таким чином (розподіл ланок в полімерному ланцюзі статистичний):



де $m=m'+m''$, $n=n'+n''$, $p=p'+p''$.

Оскільки число метиленових (метильних) груп в основному ланцюзі однакове для всіх ланок (по 2), то вміст кожної групи відповідає мольному вмісту ланок (табл. 4.3, рядок 10). Це значить, що число ОН груп в складі КЕВА становить 1,517, 2,15 і 2,989 відповідно. Так як алкоголіз вели на поверхні КЕВА, оцінимо кількість прореагованих груп, виходячи з площі поверхні гранул. Приймаючи площу ланки полівінілового спирту рівною $2 \cdot 0,1 + 0,03 = 0,23 \text{ нм}^2$, де 0,1 – площа метиленової групи, а 0,03 – гідроксильної групи відповідно [195], знаходимо загальну площу, яку займають ланки з гідроксильними групами: $1,847 \cdot 10^{19} \cdot 0,23 = 4,25 \cdot 10^{18} \text{ нм}^2$. Порівнюючи цю величину з площею $1 \text{ см}^2 = 10^{14} \text{ нм}^2$ (або $5 \cdot 10^{14}$ атомів вуглецю на 1 см^2), бачимо, що вона більша. Це означає тільки те, що алкоголіз ацетатних груп відбувається не тільки на поверхні, а й в об'ємі гранул КЕВА до глибини 50 нм [196], а візуально спостерігається збільшення поверхні гранул.

4.4.3. Вплив введених гідроксильних груп на фізико-механічні характеристики кополімерів. Порівняння фізико-механічних характеристик вихідних і функціоналізованих КЕВА показало, що структурні зміни, яких зазнають в процесі алкоголізу вихідні кополімери, впливають на показники міцності (σ_p і $\Delta \epsilon$). Як видно з діаграм на рис. 4.13 і 4.14, для всіх трьох КЕВА спостерігається значне підвищення руйнуючої напруги (на 13,5 % для КЕВА 11306 і на 367 % для КЕВА 3345), відносного подовження (на 85 % для КЕВА 11306 і на 215 % для КЕВА 3345). При цьому, із зростанням вмісту ВА груп у відповідних кополімерах, зростає частка утворених гідроксильних груп в результаті алкоголізу, які впливають на процес структурування кополімерів і, як бачимо, на їх міцність при розтягу і відносне подовження.

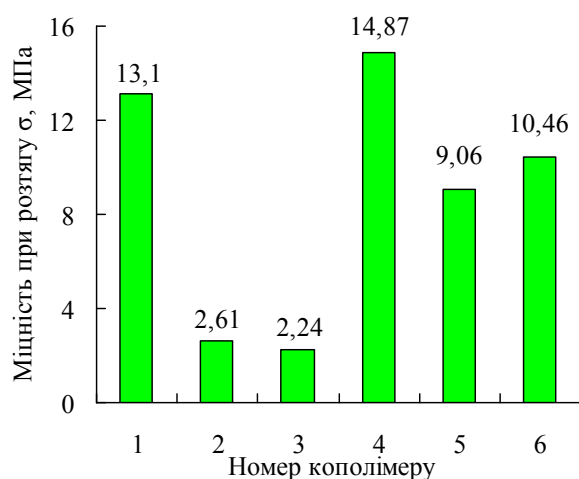


Рис. 4.13. Міцність при розтягу вихідних та функціоналізованих КЕВА.

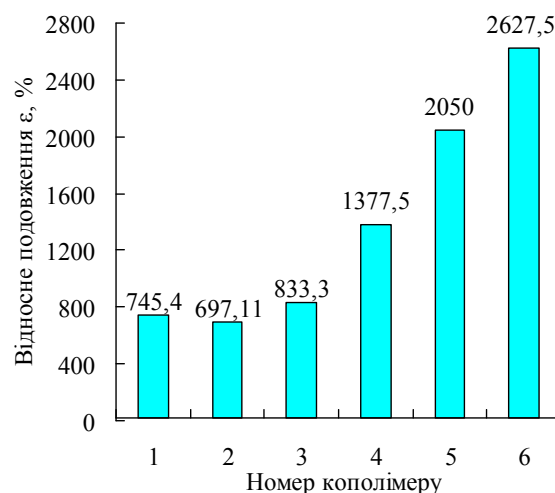


Рис. 4.14. Відносне видовження вихідних та функціоналізованих КЕВА.

Де: 1 - КЕВА 11306, 2 – КЕВА 28150, 3 – КЕВА 3345, 4 – КЕВА 11306 функціоналізований, 5 – КЕВА 28150 функціоналізований, 6 – КЕВА 3345 функціоналізований.

Зростання міцності при розтягу та відносного подовження може бути пов'язане, як із структуруванням, зниженням дефектності полімеру, підвищенням його щільності, так і з утворенням сітки водневих зв'язків гідроксильних груп, що утворилися в процесі алкоголізу, між ланцюгами макромолекул кополімерів.

Таким чином, за результатами проведених досліджень реакції лужного алкоголізу кополімерів етилену з вінілацетату з різним вмістом ВА груп встановлено закономірності та особливості проходження реакції алкоголізу. Показано, що в результаті реакції ступінь перетворення ацетатних груп падає, із зростанням їх змісту у КЕВА, при цьому вміст ОН груп і число заміщених гідроксилом ацетатних ланок зростає. Дослідження фізико-механічних характеристик вихідних і функціоналізованих КЕВА показали, що наявність функціональних гідроксильних груп в кополімерах сприяє поліпшенню їх характеристик міцності - руйнуючої напруги при розтязі і відносного подовження. Отримані функціоналізовані КЕВА використовували в роботі як компатибілізатори для отримання полімерних композитів на основі ВПЕ та ГК.

РОЗДІЛ 5

ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ ТА ГУМОВОЇ КРИХТИ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ

Нагальні проблеми захисту довкілля, проблеми накопичення промислових та побутових відходів полімерних матеріалів і пластмас сприяють зростанню наукових досліджень, спрямованих на вирішення питань повторного використання полімерних відходів. Зважаючи на важливість проблеми рециклінгу полімерних відходів, актуальним є створення композитів з використанням вторинних термопластів і еластомерних відходів. Створення перспективних технологій по утилізації та переробці відпрацьованих шин в нові матеріали є дуже важливим. На сьогодні основними напрямками переробки зношених шин є одержання регенерату і крихти. Найбільш економічно обґрунтованим та перспективним методом переробки відпрацьованих шин і гумових відходів і є їх подрібнення, з одержанням дисперсного вулканізату (крихти), який можна використати як наповнювач при створенні полімерних композиційних матеріалів, що можуть використовуватися при виготовленні різних виробів технічного призначення, виготовленні покриттів для ігрових спортивних майданчиків, стоянок транспорту, покрівель на об'єктах цивільного призначення, оскільки затрати на виробництво крихти на 30-50% нижче, ніж регенерату.

Проведення наукових досліджень по розробці композиційних матеріалів на основі вторинної сировини відкриває широкі можливості в створенні технологічних процесів одержання нових матеріалів. Значна кількість робіт присвячена одержанню гумопластів - полімерних композитів, в яких як полімерну матрицю використовують як первинні, так і вторинні термопласти, а як наповнювач - дрібнодисперсну гуму з відпрацьованих автомобільних шин. Як правило, просте введення гумового наповнювача у термопластичний полімер приводить до низьких фізико-механічних показників у зв'язку з низькою

адгезією між компонентами композиції. Для покращення сумісності між компонентами, покращення властивостей композитів використовують методи функціоналізації поверхні компонентів, шляхом прищеплення функціональних груп для забезпечення їх хімічної чи фізичної взаємодії або до складу полімерної суміші вводять компатибілізатори. Зазвичай, як компатибілізатори застосовують кополімери або полімери, які містять функціональні групи, споріднені одному або обома полімерним компонентам суміші [197].

5.1. Властивості гумопластів на основі поліетилену

Відпрацьовані шини являють собою вулканізовані каучуки з трьохмірною структурою. Використання різних методів (фізичних, хімічних) подрібнення гум до дрібнодисперсної крихти дає можливість утилізувати відходи гумотехнічних виробів, в тому числі шин [24, 68-71]. При цьому, властивості гумової крихти, в залежності від методу подрібнення, суттєво відрізняються, а отже впливають на властивості композиційних матеріалів на їх основі [72-75]. Одним з промислових методів утилізації відпрацьованих шин і гумових відходів є їх подрібнення до низькодисперсної крихти в промислових роторних диспергаторах типу „Декчер”, в яких проходить, в умовах інтенсивного стискування і дії високих зсувних та температурних полів, подрібнення гуми до частинок з розміром від 10 до 3000 мкм, з розвиненою активною поверхнею ($0,5-5,0 \text{ м}^2/\text{г}$). Найбільшу цінність і застосування в технологічних процесах мають фракції з розмірами частинок крихти від 50 до 250 мкм, більші фракції повторно направляються на подрібнення. Поряд з подрібненням гумових відходів проходить девулканізація гуми.

Хімічну будову ГК вивчали методом спектрального аналізу. ІЧ – спектри ГК (рис. 5.1) містять валентні коливання CH , CH_2 , $=\text{CH}$ груп, деформаційні коливання CH , CH_2 , $=\text{CH}$ груп, коливання CH , CH_2 груп вуглеводневого ланцюгу. Відомо [71-74], що ГК, в залежності від методу її отримання, може містити на своїй поверхні різні активні групи, адже в процесі подрібнення проходять

процеси деструкції з девулканізацією та окисненням.

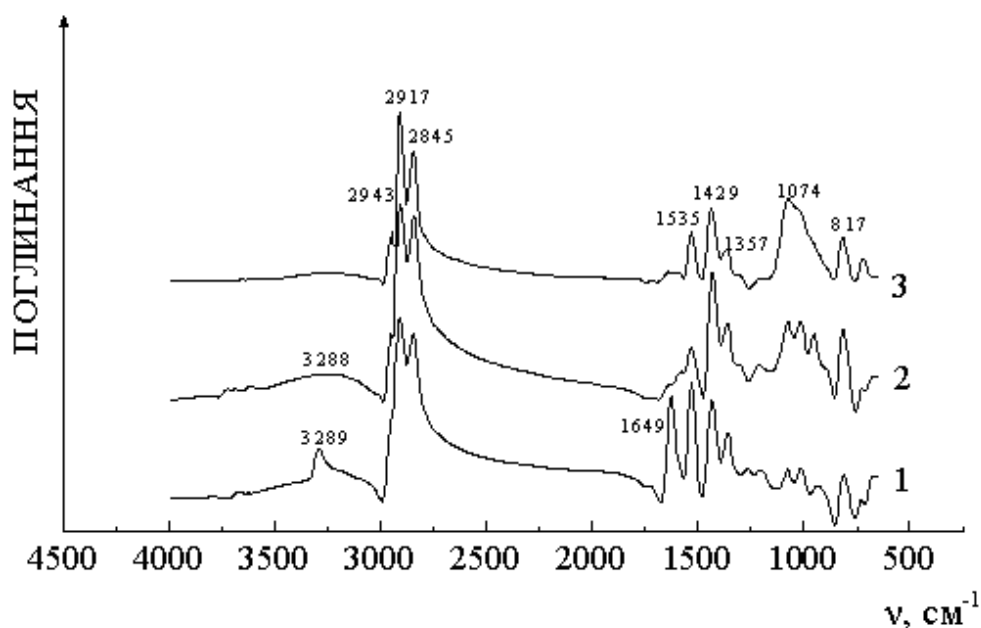


Рис. 5.1. ІЧ – спектри гумової шинної крихти, одержаної: 1 – методом високотемпературного зсувного подрібнення; 2 - методом криогенного подрібнення; 3 – методом швидкісного різку.

Як видно з ІЧ-спектрів гум, одержаних: методом високотемпературного зсувного подрібнення (крива 1); методом криогенного подрібнення (крива 2); методом швидкісного різку (крива 3), поверхня крихти містить ряд характеристичних смуг, що вказують на присутність полярних NH, OH, C=O, етерних (C-O-C), естерних R-(C=O)-O- та інших функціональних груп, що утворюються в результаті хімічних процесів окислення гум, які можуть вступати в хімічні та міжмолекулярні взаємодії з функціональними групами полімеру матриці - ВПЕ. Всі три типи крихти містять набір валентних коливань зв'язаних OH-груп, що характеризуються широкою смугою в області 3100-3500 см⁻¹ та наявністю характерних смуг поглинання -CH=, -CH₂ груп у різних областях спектра ($\nu_{\text{CH=}}$ - 2950-2970 см⁻¹, $\delta_{\text{CH=}}$ - 968-972 см⁻¹), валентних коливань груп C=C – в області 1640 см⁻¹. Можна відмітити також, що крихта, отримана методом високотемпературного зсувного подрібнення містить залишки амідного корду, про що свідчить наявність смуг поглинання валентних - в області 3300 см⁻¹ та деформаційних коливань NH-груп в області 1530 см⁻¹, валентних коливань C=O

(амід II) [11, 132]. Для крихти отриманої методами криогенного подрібнення (крива 2) і високошвидкісного різу (крива 3) характерний набір смуг поглинання етерних та естерних груп у різному співвідношенні в області $1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$.

Вибір ПЕ і ВПЕ обумовлений метою проведення досліджень по створенню композитів на основі вторинної полімерної сировини та відповідної оцінки характеристик одержаних композитів, з аналогічними композитами на основі ПЕ. Масову долю крихти в композиціях змінювали від 5 до 80 мас. %.

Хімічна будова полімеру матриці підтверджена також методом ІЧ-спектроскопії (рис. 5.2).

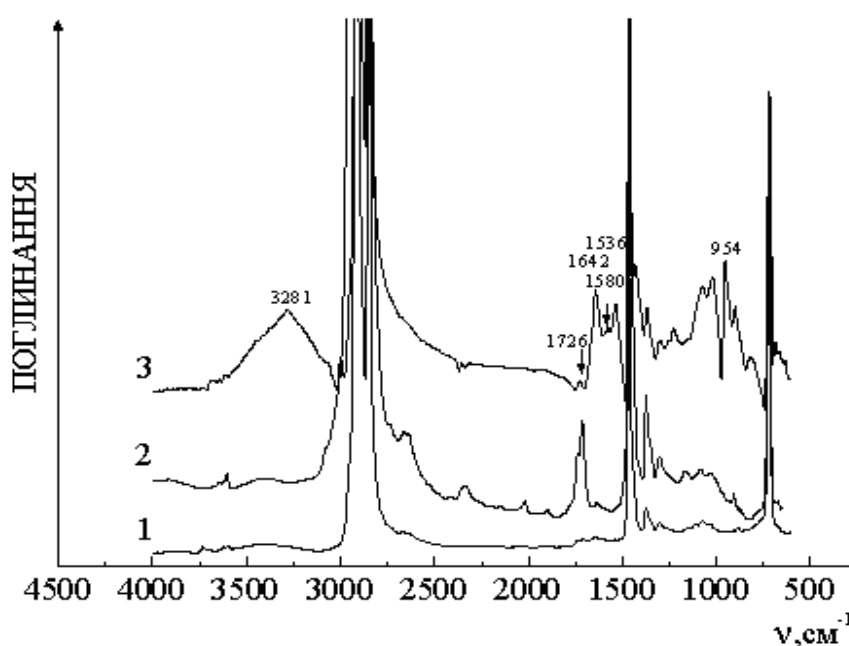


Рис. 5.2. ІЧ- спектри : 1 - ПЕ, 2 - ВПЕ (плівка) через рік експлуатації, 3 – композиція ВПЕ : ГК (50:50 мас. %).

Представлені на рис. 5.2 ІЧ-спектри мають типові смуги поглинання для ПЕ. Порівняльний аналіз спектрів ПЕ і ВПЕ представлений в п. 3.1. Про наявність міжмолекулярних взаємодій між ВПЕ і ГК можна судити по зміні характеристичних смуг поглинання. Смуга валентних коливань зв'язаних ОН груп при 3350 см^{-1} поліетиленової матриці, при введенні в неї ГК стає більш інтенсивною, змінює свій профіль з максимумом в області 3281 см^{-1} за рахунок НН груп ГК. Разом з тим, в спектрі з'являються смуги валентних коливань карбонільної груп (1726 см^{-1}), смуга деформаційних коливань НН груп в області

1580 см^{-1} , їх поява може бути пов'язана з реакціями взаємодії функціональних груп ВПЕ та ГК. Раніше такого роду взаємодії були встановлені між ВПЕ і деревиною [96], що приводять до поліпшення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей композитного матеріалу.

З представлених діаграм розтягу (рис. 5.3) видно, що наповнення поліетилену дисперсними частинками вулканізованої гуми приводить до зміни його поведінки при розтягу.

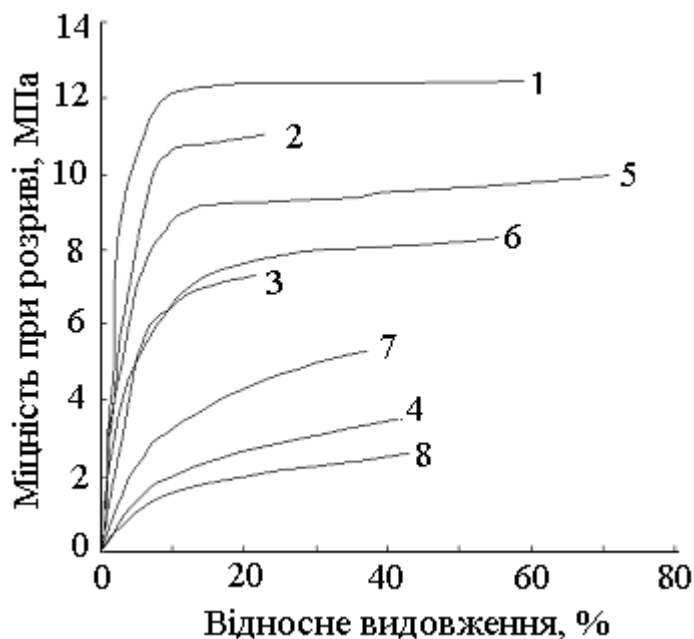


Рис. 5.3. Криві розтягу гумопластів на основі ВПЕ (криві 1-4) та ПЕ (криві 5-8). Вміст крихти в композиціях: криві 1,5- 5%; криві 2,6- 20% мас.; криві 3,7 – 50% мас.; криві 4,8 – 80 % мас.

Полімерні композити деформуються без утворення шийки, характерної для ненаповненого полімеру [152]. Відмінності між досліджуваними композиціями на основі ПЕ і ВПЕ полягають в різних значеннях величин міцності і деформації при розтязі зразків композицій, при різному вмісті наповнювача. Видно, що збільшення вмісту ГК від 5 до 50 мас.% приводить до зміни вигляду кривої залежності міцності від деформації. На кривих 1, 5 (вміст крихти - 5 %) видно, що в композиціях на основі ПЕ і ВПЕ, після пружної деформації розвивається значна пластична деформація, але матеріал не зміцнюється і границя текучості композиції дорівнює границі її міцності. Подальше збільшення вмісту крихти в

композиціях веде до зниження текучості та деформації композицій.

З діаграми залежності міцності від деформації видно, що розташування кривих (1-4) для композицій на основі ВПЕ є вищим в порівнянні з кривими (5-8) для композицій на основі ПЕ. Це свідчить, що реакційноспроможні групи, які є у ВПЕ і на поверхні ГК сприяють підвищенню міцності та пружності композицій, в порівнянні з такими ж композиціями на основі ПЕ.

Проведені дослідження показали, що визначальний вплив на властивості композицій має співвідношення між полімерною матрицею та дисперсним гумовим наповнювачем - σ_p знижується від 12,4 до 2,7 МПа при збільшенні крихти в композиції від 5 до 80% мас., при цьому спостерігається різке зниження σ_p вже за 5-10 % мас. вмісту крихти, по відношенню до σ_p чистих, не наповнених ПЕ та ВПЕ, відповідно (рис. 5.4). При цьому, важливим є те, що композити на основі ВПЕ мають більшу міцність у великому інтервалі концентрацій гумового наповнювача (10-60 % мас.), в порівнянні з композитами на основі ПЕ, що може свідчити про вплив вище згаданих факторів на процес структуроутворення та міцність матеріалу.

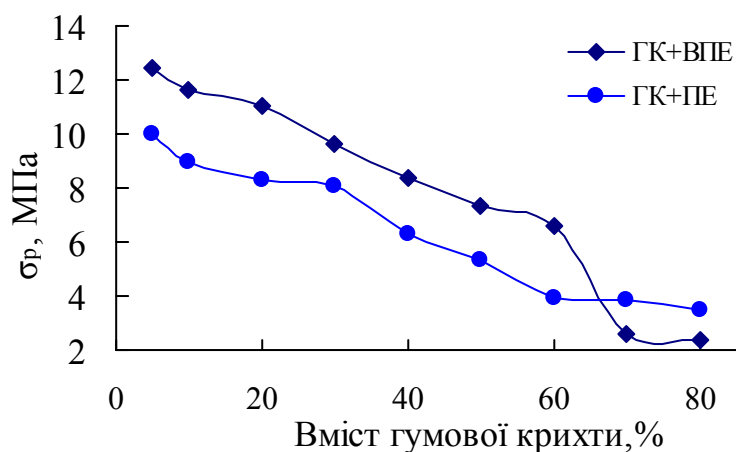


Рис. 5.4. Залежність міцності при розриві гумопластів від вмісту ГК.

Для залежності відносного видовження ($\Delta\epsilon$) від концентрації наповнювача (рис. 5.5) характерне різке зниження $\Delta\epsilon$ в області вмісту крихти в композиційному матеріалі до 10%, в області середніх концентрацій $\Delta\epsilon$ майже не залежить від вмісту наповнювача, а для концентрацій більше 50% вмісту крихти

спостерігається збільшення $\Delta\epsilon$, що може бути пов'язано зі структурними ефектами в композитах.

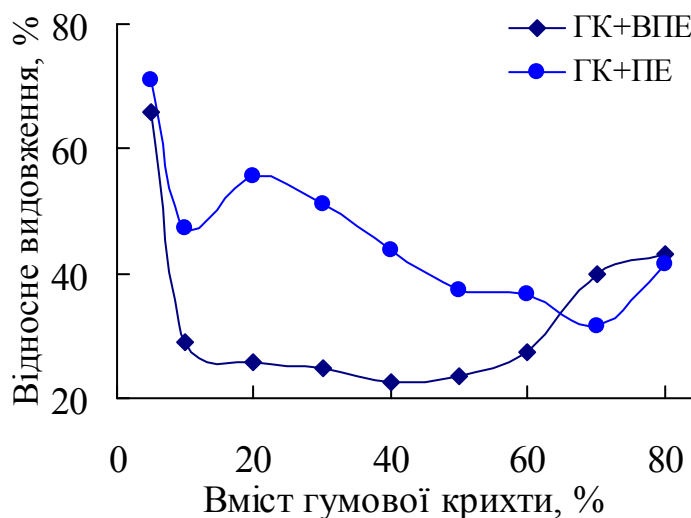


Рис. 5.5. Залежність відносного видовження гумопластів від вмісту ГК.

Порівняння $\Delta\epsilon$ композицій на основі ПЕ та ВПЕ показує, що вони є більш високими у зразків на основі ПЕ, що є цілком логічним, оскільки під час випробувань на видовження проходить орієнтація макромолекул, які для ПЕ є практично бездефектними, в порівнянні з ВПЕ, впливає на цей показник і молекулярно-масовий розподіл, довжина макроланцюгів [9]. Для σ_p спостерігається протилежна залежність, що може бути обумовлено структурно-хімічними процесами в полімерній матриці, взаємодією реакційноспроможних груп, що є на поверхні ГК та у ВПЕ.

5.2. Модифікація гумонаповнених полімерних композитів рідкими каучуками, що містять різні функціональні групи

Вагомим фактором, який впливає на фізико-механічні властивості полімерних композитів, що містять гумовий дисперсний наповнювач є адгезія і взаємодія на межі розподілу фаз поліетилен-гума. Як відомо, адгезія між компонентами матриці і їх взаємодія залежать від спорідненості компонентів і здатності до суміщення та визначаються їх хімічною будовою, наявністю функціональних і реакційно здатних груп на поверхні [50]. При отриманні

гумопластів, значну роль відіграють модифікатори, які виконують роль пластифікаторів, компатибілізаторів, а також можуть утворювати додаткові хімічні чи фізичні зв'язки з функціональними групами компонентів композиційних матеріалів [107, 108].

5.2.1. Модифікація гумопластів ізоціанатвмісними низькомолекулярними каучуками. Завдяки наявності в складі синтезованих каучуків реакційно здатних функціональних груп, вони можуть бути використані, як компатибілізатори композиційних полімерних матеріалів на основі ВПЕ та ГК. Для визначення ефективності їх використання, були створені композити та оцінені їх властивості.

Одержані олігодієнідіізоціанати були використані як компатибілізатори для модифікації сумішей на основі ВПЕ і дисперсної ГК при створенні композиційних матеріалів (КМ) [18]. Для модифікації була обрана суміш ВПЕ та ГК за масового співвідношення 50:50. Компатибілізатор МДІ (розділ 4, п.4.2) брали в масовому відношенні до маси ГК в кількості 3, 7, 15, 20 % мас. Результати фізико-механічних досліджень отриманих матеріалів наведені на рис. 5.6 та 5.7.

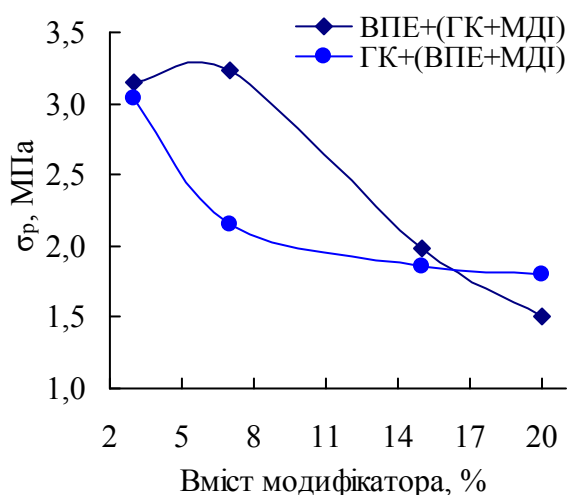


Рис. 5.6. Залежність міцності при розриві композитів від вмісту МДІ.

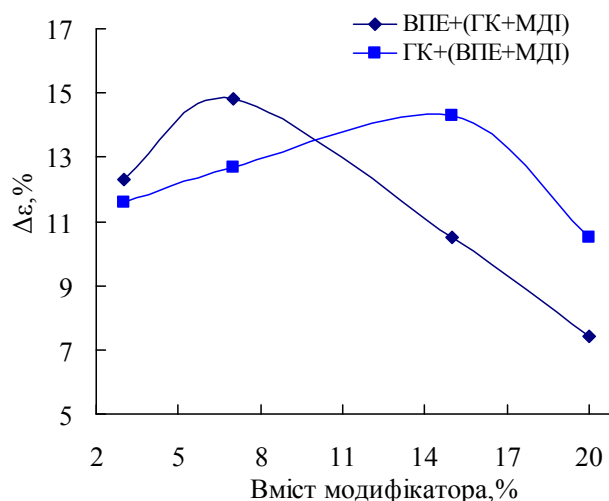


Рис. 5.7. Залежність відносного видовження композитів від вмісту МДІ.

Встановлено, що фізико-механічні властивості також залежать від порядку змішування модифікатора з компонентами гумопластичної композиції. Так, при

змішуванні модифікатора з гумовою крихтою σ_p та $\Delta\varepsilon$ вищі, ніж при змішуванні з ВПЕ, що можна пояснити подібною природою каучуку та гуми і, відповідно, кращою сумісністю компатибілізатора з ГК та можливістю хімічних взаємодій між ними.

Приймаючи до уваги, що отримані результати фізико-механічних випробувань виявилися не досить високими, було зроблено припущення, що частка ізоціанатних груп компатибілізатора прореагувала з вологою повітря, а не з функціональними групами ГК та ВПЕ, оскільки перша реакція проходить за кімнатної температури, а друга – за температури 160°C.

5.2.2. Модифікація гумопластів блокуванням ізоціанатвмісним низькомолекулярним каучуком. Перспективними матеріалами для модифікації гумопластів є блоковані макродіізоціанати, котрі не взаємодіють з вологою, а починають реагувати з компонентами при високих температурах, після розблокування ізоціанатних груп. Враховуючи отриманий вище результат, для модифікації суміші 50% ГК та 50% ВПЕ, було використано компатибілізатор - блокований МДІ (розділ 4, п. 4.3) в масовому відношенні до маси ГК в кількості 3, 7, 15, 20 % мас.

Методом оптичної мікроскопії вивчено морфологічні особливості отриманих гумонаповнених композитів.

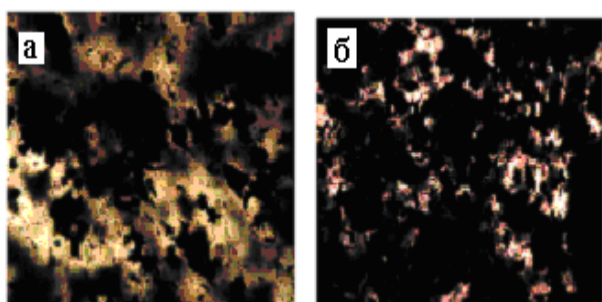


Рис.5.8. Мікрофотографії композитів: а - вихідного, б - модифікованого.

З наведених мікрофотографій видно, що в композиті, який містить як модифікатор блокований МДІ (рис.5.8, б), в порівнянні з вихідним композитом (рис.5.8,а), спостерігається більш однорідна структура.

Введення блокованого МДІ до складу композиції сприяє більш рівномірному розподілу наповнювача в матриці ВПЕ та суміщенню компонентів, що приводить до покращення фізико-механічних характеристик композицій.

Отримані дані впливу модифікуючої дії блокованого МДІ на міцність при розриві і відносне видовження зразків композицій вказують на те (рис. 5.9), що властивості полімерних композицій залежать від співвідношення між ВПЕ, ГК і компатибілізатором, максимум σ_p спостерігається за вмісту блокованого МДІ 3% мас. і у 2 рази перевищує показники σ_p зразків з використанням як компатибілізатора МДІ та в порівнянні з контрольним зразком без компатибілізатора. Максимум для $\Delta\varepsilon$ проявляється за вмісту 7% мас. блокованого МДІ, що на 150 % перевищує показник $\Delta\varepsilon$ немодифікованого композиту.

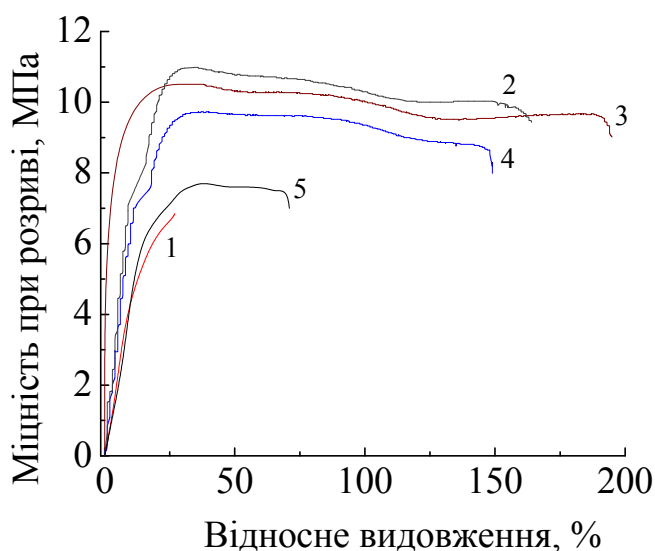


Рис. 5.9. Криві розтягу: 1 - гумопласт вихідний; 2 - 3% блокованого МДІ; 3 - 7% блокованого МДІ; 4 - 15% блокованого МДІ; 5 - 20% блокованого МДІ.

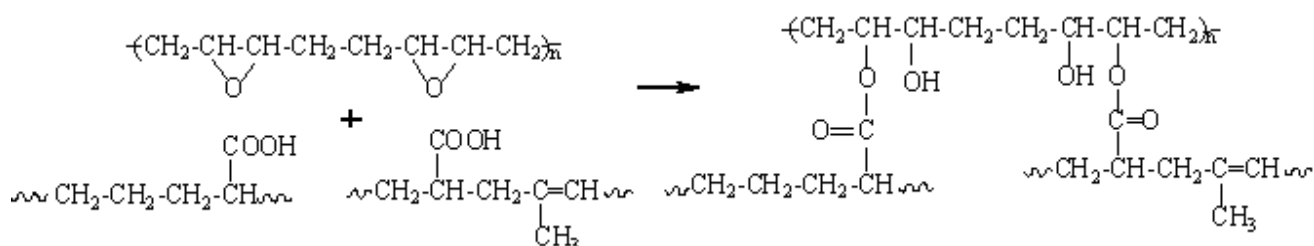
Одержані результати фізико-механічних випробувань показують перспективність використання блокованих МДІ як компатибілізаторів гумопластичних матеріалів, вони активно впливають на властивості гумопластів і можуть бути використані в практичних процесах, пов'язаних зі створенням нових технологій по утилізації і рециклінгу ГК та ВПЕ.

5.2.3. Модифікація гумопластів безфункціональними, епоксидвмісними та гідроксилвмісними низькомолекулярними каучуками. Отримані каучуки СКДН-Н і ПБН, які містять в своєму складі епоксидні групи, а також, гідроксилвмісний каучук марки Krasol LBH-3000 (для порівняння та

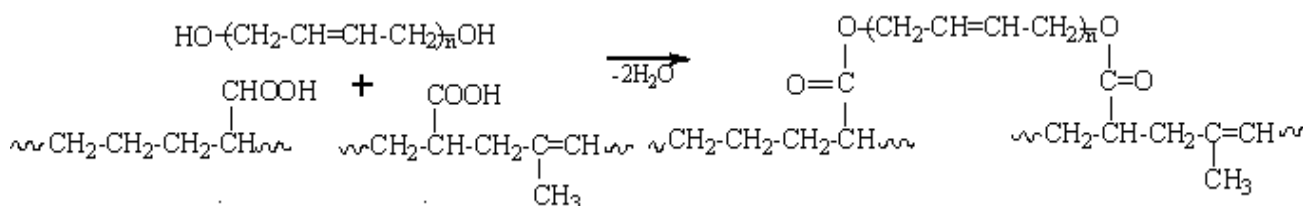
визначення впливу природи функціональної групи на властивості гумопластів), були використані, в якості компатибілізаторів, для модифікації сумішей на основі ВПЕ і дисперсної ГК при створенні композиційних матеріалів (КМ). Для модифікації була обрана суміш ВПЕ та ГК при масовому співвідношенні 50:50. Компатибілізатори (вихідні та функціоналізовані каучуки СКДН-Н і ПБН, а також Krasol LBH-3000) бралися в масовому відношенні до маси ГК в кількості 1, 2, 5, 10 мас. %.

При введенні до складу композицій на основі вторинної сировини - ВПЕ та ГК, компатибілізаторів у вигляді вихідних або функціоналізованих РК, які містять хімічно активні епоксидні або гідроксильні групи, здатні до взаємодії з функціональними групами, які містяться на поверхні ВПЕ і ГК, можна очікувати поліпшення сумісності компонентів, підвищення адгезії між ними та фізико-механічних властивостей КМ. Схеми можливих взаємодій представлені нижче:

а) при використанні епоксидованого каучуку:



б) при використанні гідроксилвмісного каучуку марки Krasol LBH-3000:



Ефективність використання синтезованих компатибілізаторів оцінювали за показниками фізико-механічних характеристик.

5.2.3.1. Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих гумопластів. З метою визначення ефективності використання вихідних та функціоналізованих каучуків як компатибілізаторів, були створені композити. Для встановлення міцнісних властивостей отриманих модифікованих ПКМ були проведені їх фізико-механічні випробування.

Результати досліджень (табл. 5.1) показали, що фізико-механічні характеристики ПКМ залежать від типу функціональної групи, її реакційноздатності та кількості каучуку в суміші.

Таблиця 5.1

Результати фізико-механічних випробувань ПКМ

Композиція	σ_p , МПа	$\Delta\varepsilon$, %
ВПЕ – ГК (50:50)	6,7	15,5
ВПЕ – (ГК+1% СКДН-Н)	6,3	18,7
ВПЕ – (ГК+2% СКДН-Н)	5,1	18,4
ВПЕ – (ГК+5% СКДН-Н)	5,8	19,0
ВПЕ – (ГК+10% СКДН-Н)	6,0	24,7
ВПЕ – (ГК+1% СКДН-Неп)	7,2	27,1
ВПЕ – (ГК+2% СКДН-Неп)	6,3	18,7
ВПЕ – (ГК+5% СКДН-Неп)	5,6	23,0
ВПЕ – (ГК+10% СКДН-Неп)	5,1	27,8
ВПЕ – (ГК+1% ПБН)	5,6	19,7
ВПЕ – (ГК+2% ПБН)	5,8	21,2
ВПЕ – (ГК+5% ПБН)	5,9	21,9
ВПЕ – (ГК+10% ПБН)	5,6	21,9
ВПЕ – (ГК+1% ПБНеп)	5,9	23,9
ВПЕ – (ГК+2% ПБНеп)	5,5	23,4
ВПЕ – (ГК+5% ПБНеп)	5,4	23,8
ВПЕ – (ГК+10% ПБНеп)	4,5	25,2
ВПЕ – (ГК + 1 % LBH)	6,7	47,0
ВПЕ – (ГК + 2 % LBH)	5,5	37,0
ВПЕ – (ГК + 5 % LBH)	4,3	38,3
ВПЕ – (ГК + 10 % LBH)	3,9	75,0

Порівняння показників σ_p зразків ПКМ у присутності компатибілізаторів, у вигляді каучуку СКДН-Н вихідного і функціоналізованого, що містить епоксидну групу в кількості 1 % мас. показало, що наявність функціональної епоксигрупи в олігомері приводить до підвищення σ_p на 14,3%. Збільшення вмісту каучуку СКДН-Н з 1 до 10 % мас. в ПКМ не призводить до подальшого підвищення σ_p . Аналогічні залежності σ_p спостерігаються і для зразків ПКМ, в яких, в якості компатибілізатора використані каучуки ПБН, вихідний та функціоналізований, що містить епоксидну групу, а також каучук Krasol LBH-3000, що містить гідроксильну групу. Як видно з даних таблиці, оптимальна кількість каучуку з функціональними групами в ПКМ має бути в межах 1 мас. %, Оскільки збільшення його вмісту в композиціях до 10 мас. % веде до зниження σ_p , що може бути пов'язано з виділенням каучуку в окрему фазу. Збільшення вмісту компатибілізатора в ПКМ, як у вигляді вихідних каучуків, так і тих, що містять функціональні епоксидну або гідроксильну групи з 1 до 10 % мас. приводить до подальшого підвищення $\Delta\epsilon$, що свідчить про внесок у значення цього показника певної частки безперервної каучукової фази, яка утворюється і має більш високе подовження [76, 182].

5.2.3.2. Визначення вмісту гель-фракції в гумопластах. Важливі інформаційні данні про стан компонентів в гумопластах можна одержати із золь-гель аналізу [198]. При покращенні властивостей гумопластів слід вважати, що між компонентами системи пройшла хімічна взаємодія, доля гель-фракції при цьому повинна зрости. ВПЕ має низьке значення гель-фракції, ГК, навпаки, має високий вміст гелю, як і повинно бути у вулканізованому продукті. Для оцінки ступеню зшивання в гумопластах розраховували адитивну величину гель-фракції, пропорційну масовим долям обох компонентів. При цьому вважалось, що каучук-модифікатор повністю входить в гель-фракцію, підшиваючись своїми подвійними зв'язками до сітки зшитого полімеру. При відсутності хімічної взаємодії фаз каучуку і термопласту гель-фракція повинна зростати відповідно з підвищенням долі більш зшитої ГК.

Деякі результати вмісту гель-фракції наведені в табл. 5.2.

Вміст гель-фракції в гумопластах, модифікованих каучуками

Склад гумопласту, мас. %			Вміст гель-фракції, мас. %	
ВПЕ	ГК	Модифікатор 1%	експеримент	розрахунок
100	-	-	1,93	-
-	100	-	83,9	-
50	50	-	48,0	-
50	49	ЛВН	61,4	56,7
50	49	ПБН	51,6	57,2
50	49	ПБН епокс.	63,7	59,6
50	49	СКДН-Н	58,1	56,7
50	49	СКДН-Н епокс.	73,6	58,0

Зростання гель-фракції свідчить про взаємодію компонентів, а падіння – про деструкцію зв'язків в одній чи в обох фазах. Оптимальна добавка модифікатора СКДН-Н епоксидованого (1% мас.), як було визначено при дослідженні фізико-механічних характеристик, відповідає максимальному вмісту гель-фракції. Перевищення вмісту гель-фракції в експерименті над розрахованим свідчить про ефективність модифікаторів.

В той же час безфункціональний каучук ПБН має розраховані значення більш високі, ніж експериментальні, що певною мірою корелює з його низькою активністю як модифікатора.

5.2.3.3. Дослідження кристалічної структури гумопластів. Виявлений вплив типу і концентрації модифікуючих добавок на кристалічну структуру ВПЕ може мати прояв і в структурі цих полімерів на нанорозмірному рівні. Так, із аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразків композитів, представлених як у вигляді залежності $\tilde{I}$ від q (рис. 5.10), так і $s^3\tilde{I}$ від s^3 згідно з роботами Руланда [155, 156], де $\tilde{I}$ – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а s і q – пряме і наведене

значення хвильового вектору у просторі зворотної ґратки ($s=\lambda^{-1}2\sin\theta$, при цьому $q=2\pi s$), витікає, що як вихідний композит (ВПЕ:РК=50:50), так і модифікований різними низькомолекулярними каучуками характеризуються гетерогенністю структури зі стохастичним розподілом у об'ємі останніх мікрообластей гетерогенності, про що свідчить відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності цих композитів. Останнє означає, що у об'ємі композитів має місце контраст електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho=\rho-\langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини у об'ємі псевдодвохфазової системи). Проведена за методом авторів роботи [156] оцінка ефективного розміру мікрообластей гетерогенності l_p показала, що у об'ємі всіх композитів існують два типи мікрообластей.

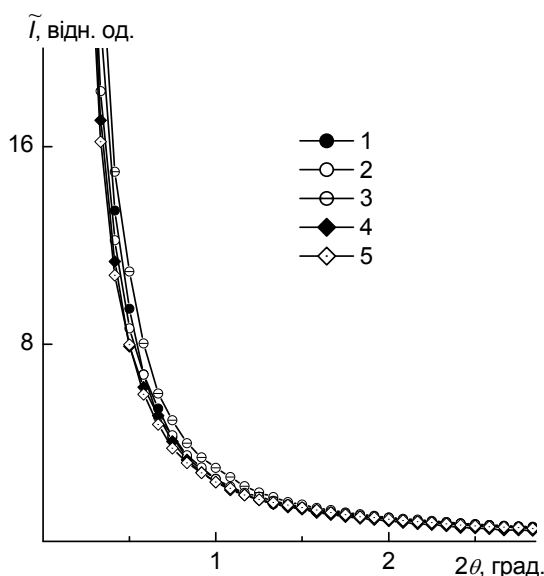


Рис. 5.10. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідного (1) та модифікованого різними каучуками композитів: 1% ПБН (2), 1% ПБН епокс. (3), 1% СКДН-Н (4), 1% СКДН-Н епокс. (5).

Із аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків вихідного та модифікованих різними низькомолекулярними каучуками композитів (рис. 5.11) витікає, що всі композити є аморфно–кристалічними системами зі структурою ВПЕ високого тиску. Залежно від типу модифікуючого каучуку кристалічна структура ВПЕ дещо змінюється (зразки 3,5), що знаходить прояв у зміні кутового положення ($2\theta_{max}$) дифракційного максимуму із $2\theta_{max}\approx 18,8^\circ$

(зразки 1, 2) до $2\theta_{max}=21,1^\circ$ (зразки 3,5) при додаванні функціоналізованих каучуків, а також у зміні співвідношення інтенсивностей даного максимуму і максимуму при $2\theta_{max}=23,5^\circ$.

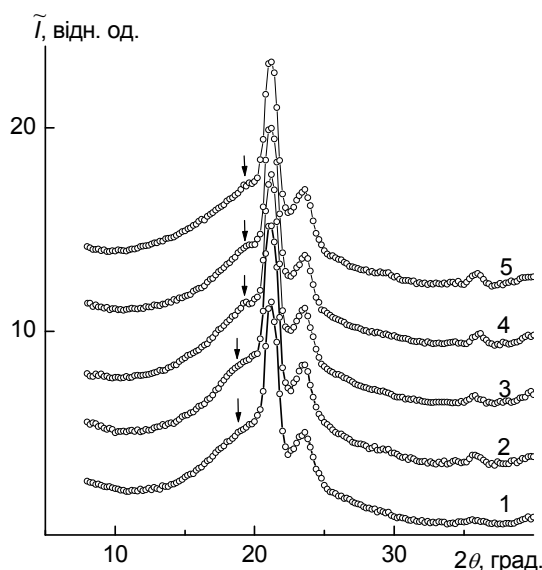


Рис. 5.11. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідного (1) та модифікованого різними ПБН композитів: 1% ПБН (2), 1% ПБН епокс. (3), 1% СКДН-Н (4), 1% СКДН-Н епокс. (5).

Оцінка ефективного розміру кристалітів ВПЕ у композитах, проведена за методом Шерера [199]:

$$L = K\lambda(\beta \cos \theta_{max})^{-1},$$

де K – постійна, при невідомій формі кристалітів $K=0,9$, λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α $\lambda \approx 0,154$ нм), β – кутова напівширина найбільш чітких дифракційних максимумів, показала, що в межах похибки вимірювань, $L \approx 7,5$ нм для всіх композитів (для розрахунків використовували дифракційний максимум при $2\theta_{max}=21,1^\circ$).

5.2.3.4. Визначення термостійкості гумопластів модифікованих рідкими каучуками. Методом ТГА була досліджена термічна стійкість вихідного та модифікованих зразків отриманих гумопластів. Результати цих досліджень подані на рис. 5.12. Згідно даних ТГА, стійкість отриманих композитів до термоокиснювальної деструкції визначається хімічною природою введеного модифікатора. Температура початку деструкції вихідної композиції

(ВПЕ+ГК), що відповідає 5% втрати маси (T_d), становить 258°C (крива 1).

Згідно даних ТГА введення в склад композита ВПЕ-ГК 1 % мас. вихідних рідких каучуків ПБН та СКДН-Н підвищує значення температури початку деструкції (T_d) на 30°C (крива 2 та 3 відповідно) порівняно з вихідною композицією, однак при введенні в гумопласт 1 % мас. епоксидованих каучуків ПБН та СКДН-Н значення T_d зростає на 44°C (крива 4 та 5 відповідно).

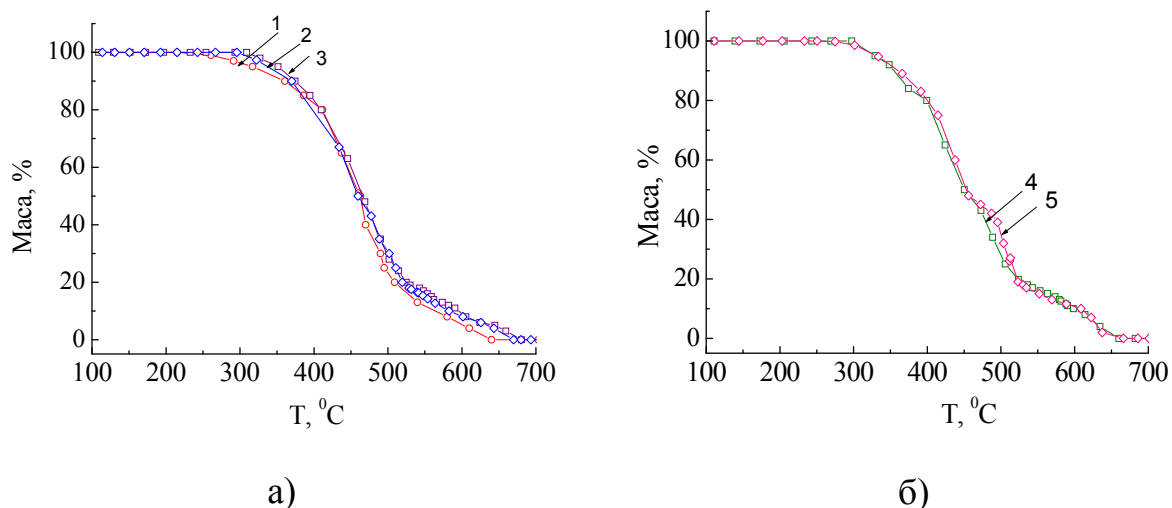


Рис. 5.12. Криві залежності втрати маси від температури для вихідної композиції крива 1, ПБН – крива 2, СКДН-Н – крива 3, ПБН епокс.– крива 4, СКДН-Н епокс.– крива 5.

Серія зразків має однакову природу – однаковий вид кривих ТГ та ДТА. В основному термостійкість зразків, що деструктували (криві 2-5) мало відрізняються від вихідного (крива 1), однак спостерігається збільшення термостійкості. Характерні температурні піки близькі. Найбільша швидкість розкладання зразків спостерігається в межах температур 360-500°C.

Таким чином, проведені дослідження показали, що використання РК з функціональними групами, в якості компатибілізаторів, на основі ВПЕ та ГК дозволяє поліпшити процес їх змішування, гомогенізації, сприяє сумісності та хімічній взаємодії компонентів полімерної матриці і підвищує їх фізико-механічні характеристики, термостійкість. Механічні властивості розроблених гумопластів залежать від хімічної природи компатибілізатора. Створені на основі

вторинної поліолефінової сировини і дисперсної гумової крихти термопластичні композити можуть знайти широке застосування в різних галузях народного господарства.

5.3. Компатибілізація гумопластів кополімерами етилену з вінілацетатом.

Вагомим фактором, який впливає на фізико-механічні властивості полімерних композитів, що містять гумовий дисперсний наповнювач є адгезія і взаємодія на межі розподілу фаз поліетилен-гума. Як відомо, адгезія між компонентами матриці і їх взаємодія залежать від спорідненості компонентів і здатності до суміщення та визначаються їх хімічною будовою, наявністю функціональних і реакційноздатних груп на поверхні [200]. Кополімери етилену з вінілацетатом, завдяки наявності в їх складі ланок близьких за будовою термопластам та еластомерам, можуть бути використані як компатибілізатори композиційних полімерних матеріалів на основі вторинних поліолефінів та ГК.

5.3.1. Використання кополімерів етилену з вінілацетатом для компатибілізації полімерних композитів на основі вторинного поліетилену та гумової крихти. Зважаючи на результати досліджень і ефективність впливу добавок КЕВА на властивості полімерних сумішей на основі ВПЕ, були проведені дослідження по вивченню їх впливу як компатибілізаторів при створенні композитів на основі ВПЕ і ГК. Оскільки кополімер належить до класу поліолефінів і має подібну структуру вуглеводневого ланцюгу, можна передбачити, що це має забезпечити сумісність цих компонентів, а наявність активних функціональних груп - високу адгезійну міцність на межі розподілу компонентів і взаємодію з функціональними групами ВПЕ і ГК.

5.3.1.1. Дослідження фізико-механічних властивостей композитів. Отримано композиційні матеріали на основі КЕВА, ВПЕ і ГК. Вміст КЕВА в композиті складав 1-25мас.% [167]. В табл. 5.3 наведений склад та фізико-механічні властивості композитів.

Вплив добавок КЕВА на деформаційно-міцнісні властивості полімерних композицій на основі ВПЕ і ГК.

Склад полімерних композицій, мас.%				Властивості композицій	
КЕВА 11306	КЕВА 3345	ВПЕ	ГК	σ_p , МПа	$\Delta\epsilon$, %
-	-	50	50	6,85	15,3
1	-	49	50	5,61	61,3
3	-	47	50	5,4	64,9
5	-	45	50	6,06	102,4
10	-	40	50	6,5	164,9
20	-	30	50	8,2	73,9
-	1	49	50	4,9	20
-	3	47	50	5,13	37
-	5	45	50	4,86	49,2
-	10	40	50	4,58	52,6
-	20	30	50	4,21	58,1

Отримані значення міцності при розриві для всіх композицій, що містять як компатибілізатор КЕВА 3345, на 20-40 % мас. виявились нижчі в порівнянні з не модифікованою композицією. При зростанні вмісту кополімеру-добавки до 20 % мас. σ_p композиції складає 4,21 МПа. Відносне видовження для всіх композицій, що містять КЕВА 3345 характеризується більш високими значеннями по відношенню до цього показника для чистої композиції ВПЕ–ГК. Так, $\Delta\epsilon$ поступово зростає з 15,3% для чистої композиції до 58,1% (зростання в 3,8 рази), при вмісті КЕВА 3345 в композиції 20 % мас.

На рис. 5.13 наведені концентраційні залежності фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів на основі ВПЕ і ГК від вмісту КЕВА 11306. Одержані результати показали, високу ефективність використання КЕВА як компатибілізатора для композиції ВПЕ–ГК, особливо це проявляється на

деформаційних властивостях.

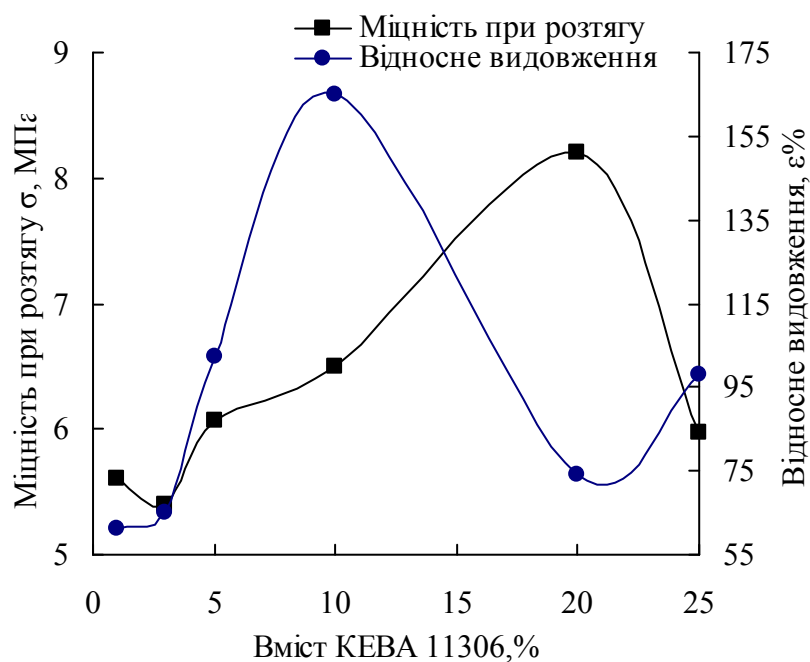


Рис. 5.13. Залежність міцності при розриві і відносного видовження композицій на основі ВПЕ і ГК від вмісту KEBA.

Відносне видовження для всіх композицій (рис. 5.13), що містять компатибілізатор характеризується більш високими значеннями по відношенню до цього показника для чистої композиції ВПЕ–ГК і носить не лінійний характер. Так, $\Delta\epsilon$ зростає з 15,3% для чистої композиції до 61,4% (зростання в чотири рази), при вмісті KEBA в композиції 1%, і відповідно 164,9 % - за вмісту KEBA 11306 в композиції 10%. На залежності розривної міцності від вмісту компатибілізатору спостерігається не лінійна залежність і її зростання при зміні вмісту полімеру-добавки від 1 до 20% мас., при цьому σ_p не суттєво знижується для композиції, що містить 1 % мас. компатибілізатора в порівнянні з не модифікованою композицією. При зростанні вмісту кополімеру-добавки до 20 мас.% σ_p композиції складає 8,2 МПа, що на 30% перевищує розривну міцність не модифікованої композиції, що свідчить про ефективність використання KEBA 11306 в якості компатибілізатору і його модифікуючу дію для композитів на основі ВПЕ і ГК. Підвищення деформаційних характеристик і розривної міцності композицій в присутності KEBA пов'язане зі зростанням адгезійної

міцності на межі розподілу фаз і взаємодією функціональних груп ВПЕ, гуми з полярними вінілацетатними групами компатибілізатору. На ефективність використання КЕВА як модифікуючої полімерної добавки для гумопластів на основі сумішей поліолефінів, вказують результати роботи авторів [76, 201, 202].

Проведені дослідження показують ефективність модифікуючої дії КЕВА з різним вмістом полярних вінілацетатних груп при створенні композитів на основі ВПЕ та наповнених ГК композитів. Модифікуюча дія КЕВА проявляється в покращенні механічних і деформаційних характеристик композитів. Ефективність КЕВА безпосередньо залежить від вмісту вінілацетатних груп. Встановлено залежність механізму руйнування композитів від вмісту добавки.

5.3.1.2. Дослідження реологічних властивостей гумопластів модифікованих кополімерами етилену з вінілацетатом. Про вплив еластомерного наповнювача, у вигляді дисперсної ГК, на здатність наповнених композицій на основі ВПЕ до течії та їх реологічні характеристики та його композицій, модифікованих 20 % мас. КЕВА 11306 та КЕВА 3345 можливо судити за даними представленими на рис. 5.14.

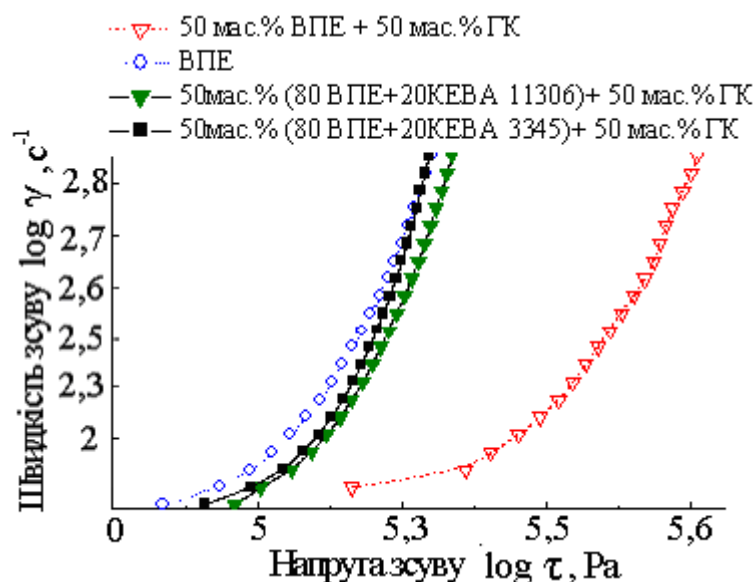


Рис. 5.14. Залежність швидкості зсуву від напруг зсуву ВПЕ та його композицій, модифікованих 20 % КЕВА 11306 та КЕВА 3345, в присутності 50 мас.% ГК, за температури 190 °С.

З наведених на рис. 5.14 залежностей швидкості зсуву від напруг зсуву композицій чітко прослідковується висновок про значний вплив модифікуючої дії обох КЕВА (11306 та 3345) на криві течії. Бачимо, що крива течії композиції 50 % ВПЕ - 50 % ГК знаходиться значно правіше від кривих течії композицій на основі чистого ВПЕ та композицій, модифікованих КЕВА, при цьому вміст ВА груп у відповідному кополімері також впливає на характер течії композицій. Крива течії композиції ВПЕ, модифікованої КЕВА 3345, з вмістом вінілацетатних груп 33 % має більш стрімкий кут нахилу, ніж відповідна крива течії композиції ВПЕ, модифікованої КЕВА 11306, з вмістом ВА груп 13 %. Відомо [203, 204], що зміна куту нахилу кривих течії при підвищенні швидкості зсуву обумовлено проявом аномалії в'язкості. Стосовно нашого випадку, то бачимо, що чим більший вміст вінілацетатних груп у кополімері, тим більший прояв аномалії в'язкості спостерігається. Зокрема, при швидкості зсуву $5 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$ напруга зсуву композиції ВПЕ, модифікованої КЕВА 3345 дорівнює $206 \cdot 10^3 \text{ Па}$ і співпадає з такою для ненаповненого ВПЕ, в той час як напруга зсуву не модифікованої системи ВПЕ-ГК, за цієї ж швидкості зсуву, становить майже вдвічі більшу величину ($383 \cdot 10^3 \text{ Па}$), а композиції, модифікованої КЕВА 11306 відповідно $220 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Відомо [204], що наповнені еластичним наповнювачем термопластичні полімери є складними об'єктами для реологічних досліджень у зв'язку з тим, що ці матеріали характеризуються високою в'язкістю при температурах і швидкостях деформацій, відповідних до режимів переробки та характеризуються проявами аномалії в'язкості і вискоеластичної складової. Пояснення поведінки кривих течії наповнених ГК композицій ВПЕ та відповідно модифікованих 20% мас. КЕВА 11306 та КЕВА 3345, слід шукати в особливостях їх структуроутворення, в порівнянні з не модифікованою композицією та наявністю функціональних груп у ВПЕ, ГК та модифікуючої добавки КЕВА, їх взаємодією, а також їх впливом на процес утворення композиційного матеріалу, його деформаційно-міцнісні характеристики, що було показано ІЧ-спектроскопічними та фізико-механічними дослідженнями [168, 169].

Отже, проведені дослідження реологічної поведінки полімерних композицій на основі ВПЕ, модифікованих КЕВА, з різним вмістом вінілацетатних груп і які наповнені еластичним наповнювачем у вигляді ГК показали, що температурні залежності в'язкості, криві течії залежать від вмісту модифікуючих добавок КЕВА та вмісту в них вінілацетатних груп.

5.3.2. Отримання композитів на основі вторинної сировини з використанням функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом та вивчення їх властивостей. Використання гідроксилвмісних КЕВА для отримання композитів, наповнених еластомерними відходами у вигляді подрібненої ГК із відпрацьованих автомобільних шин, є перспективним шляхом використання відходів, оскільки є можливість отримувати функціональні матеріали з підвищеними характеристиками за рахунок взаємодії функціональних груп полімеру-матриці з реакційноздатними групами, які є на поверхні гумової крихти.

Досліджено вплив функціоналізації КЕВА марки 3345 ОН-групами на фізико-механічні випробування зразків композитів на основі ВПЕ та ГК. Неоднозначний характер зміни властивостей композицій при певних концентраціях компатибілізуючої добавки вказує на складність процесів, які протікають в системі при формуванні її структури. Одержані дані вказують, що наявність реакційноздатних груп у ВПЕ та ГК і функціональних ОН-груп у полімерному компатибілізаторі може приводити до взаємодії між компонентами суміші і є фактором, який впливає на міжмолекулярні взаємодії функціональної ОН-групи КЕВА 3345 з реакційноздатними групами ВПЕ та ГК [205]. Зменшення σ_p може свідчити про механізм впливу компатибілізуючої добавки, який пов'язаний із змінами міжфазної енергії в композиті, а також про складний механізм взаємодії між компонентами полімерної суміші, або відсутність такої в цілому Використання як компатибілізатора функціоналізованого КЕВА 3345 (табл. 5.4) дає можливість покращити суміщення компонентів суміші ВПЕ-ГК, що як наслідок і підвищує відносне подовження на 150 % за вмісту компатибілізатора 20 % мас. [206].

Склад та деформаційні властивості полімерних композитів

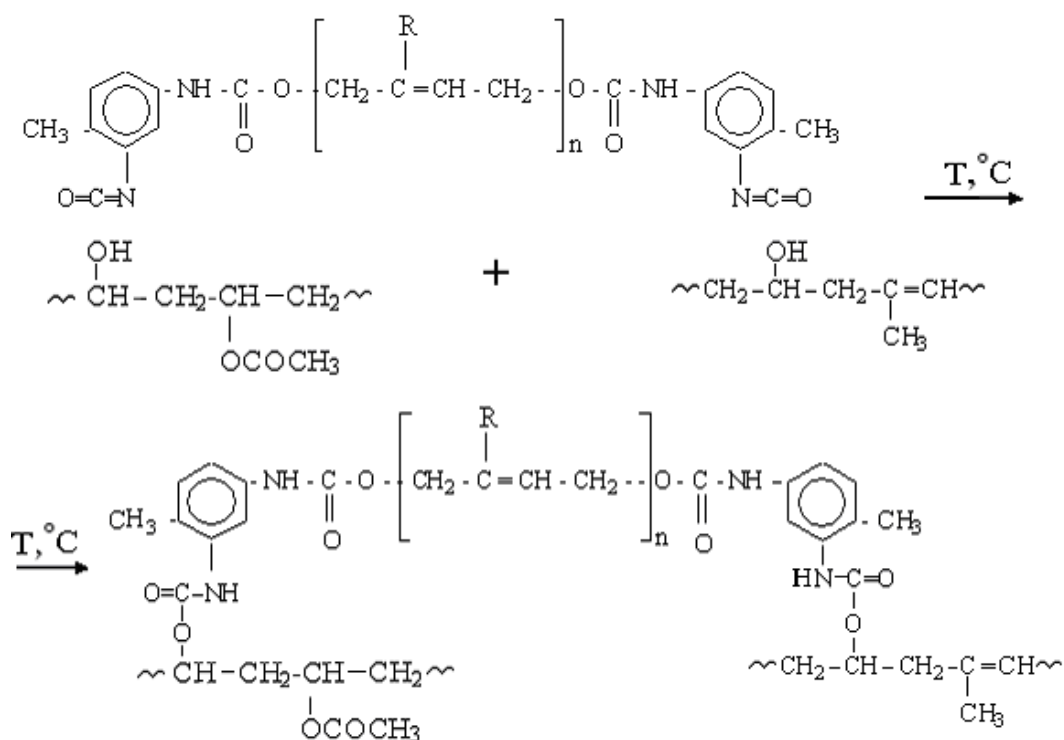
Склад полімерних композицій, мас.%			Властивості композицій	
КЕВА 3345 функціоналізований	ВПЕ	ГК	σ_p , МПа	$\Delta\epsilon$, %
1	99	-	9,95	91
3	97	-	9,9	155
5	95	-	9,2	133
10	90	-	8,83	125
20	80	-	8,8	159
30	-	70	5,5	256
40	-	60	4,8	180,3
50	-	50	3,16	113,1
60	-	40	6,17	104,9
-	50	50	6,85	15,3
1	49	50	4,63	41,83
3	47	50	4,26	47,25
5	45	50	4,14	42,2
10	40	50	3,32	52,6
20	30	50	3,45	176,65

Застосування компатибілізаторів, які являють собою кополімери, споріднені за хімічною будовою з одним із компонентів полімерної суміші (чи обома), або полімери, які містять функціональні групи, покращує сумісність компонентів полімерних сумішей і є ефективним засобом, який дозволяє регулювати властивості гумопластів.

5.3.3. Дослідження властивостей модифікованих блокованими макродізоціанатами композиційних матеріалів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом та гумової крихти. При отриманні гумопластів, значну роль відіграють модифікатори, які виконують роль пластифікаторів,

компатибілізаторів, а також можуть утворювати додаткові хімічні чи фізичні зв'язки з функціональними групами компонентів композиційних матеріалів. Створено композиційні матеріали на основі 50% мас. функціоналізованого КЕВА 3345, 50% ГК та модифікатора - блокованого МДІ. Вміст модифікуючої добавки складав 3, 7, 15, 20 мас. %. З одержаної суміші отримували зразки для фізико-механічних випробувань [207, 208].

В процесі екструзування, відбувається розблокування олігодієндіуретаноксиму, утворюються МДІ та *n*-хінондіоксим, які далі реагують з функціональними групами, що присутні у гумовій крихті та функціоналізованому гідроксильними групами КЕВА, в результаті чого утворюються додаткові хімічні зв'язки, які сприяють структуруванню гумопласту. Можлива схема реакції між МДІ, гідроксилвмісним КЕВА та ГК:



Процес одержання композиту контролювали методом ІЧ-спектроскопії по зникненню валентних коливань NH зв'язку (3305 см^{-1}) уретанової групи блокованого МДІ та OH-груп (3361 см^{-1}) функціоналізованого КЕВА та появі деформаційних коливань NH-групи (1466 см^{-1}), валентних коливань зв'язків C=O (1702 см^{-1}) уретанової групи в модифікованому композиті (рис. 5.15).

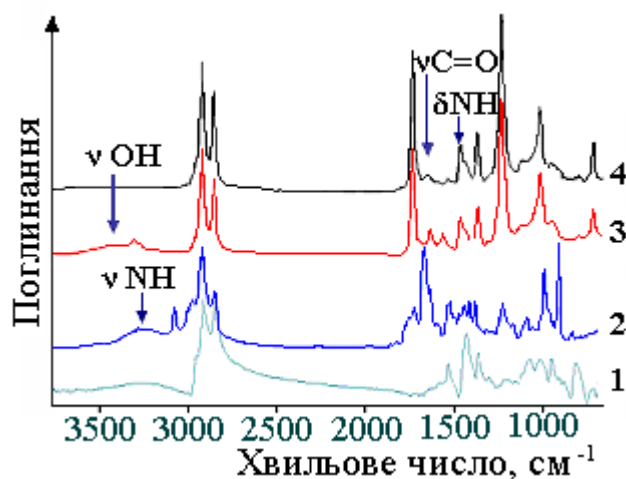


Рис. 5.15. ІЧ-спектри: 1- гумова крихта, 2 – блокований МДІ, 3 - функціоналізований КЕВА, 4 - модифікований композит.

На рис. 5.16 наведені концентраційні залежності фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів на основі КЕВА і ГК від вмісту блокованого МДІ.

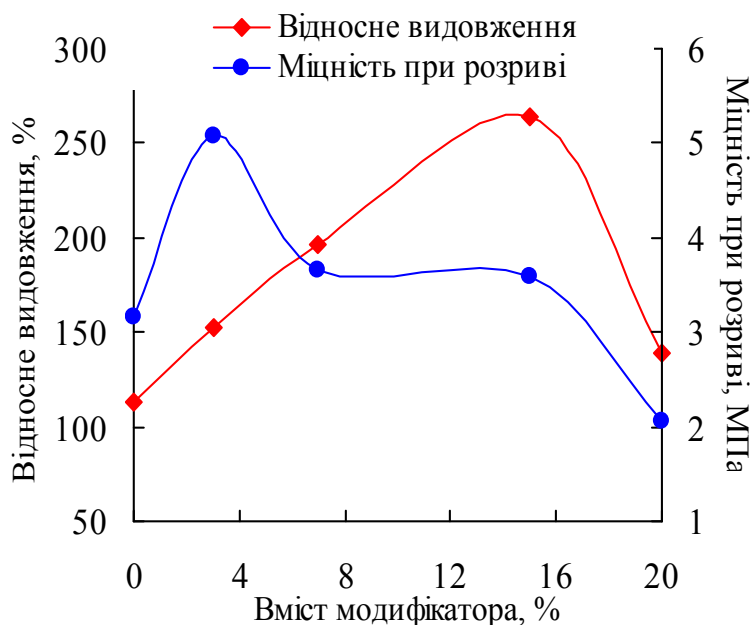


Рис. 5.16. Залежність міцності при розриві та відносного видовження гумопластів від вмісту блокованого макродіізоціаната

Отримані дані впливу модифікуючої дії блокованого МДІ на міцність при розриві і відносне видовження зразків композицій вказують на те, що властивості полімерних композицій залежать від співвідношення між КЕВА, ГК і

модифікатором, максимум σ_p спостерігається за вмісту блокованого МДІ 3 % мас., і на 62% перевищує показники σ_p в порівнянні з контрольним зразком без модифікатора. Максимум для $\Delta\epsilon$ проявляється за вмісту 15 % мас. блокованого МДІ, що на 234% перевищує показник $\Delta\epsilon$ зразка не модифікованого гумопласту.

Таким чином, проведені дослідження показують ефективність модифікуючої дії блокованого МДІ при створенні композитів на основі функціоналізованого КЕВА 3345 та ГК. Модифікуюча дія проявляється в покращенні механічних і деформаційних характеристик композитів. Введення блокованих макродіізоціанатів в суміш 50% ГК та 50% КЕВА 3345 з гідроксильними групами, привело до підвищення руйнуючої напруги при розтягу та відносного подовження у 1,6-2,3 рази, що може бути обумовлено структурно-хімічними процесами, взаємодією реакційноспроможних груп, що є на поверхні крихти та у КЕВА. Таким чином, використання скритих макродіізоціанатів показує перспективність їх використання як модифікаторів гумопластичних матеріалів і дає можливість створювати термопластичні композити з високими механічними показниками.

ВИСНОВКИ

Зважаючи на невинне збільшення відходів поліолефінів, насамперед поліетилену, зростаючу актуальність набуває розроблення способів їх вторинної переробки, модифікації, створення ПКМ на їх основі, в тому числі з залученням як наповнювачів також вторинних полімерних матеріалів. Супроводжуючим рішенням цієї проблеми є створення ефективних технологічних прийомів здійснення цих процесів. Результати проведених досліджень з розробки методів модифікації ВПЕ і створення на його основі нових гумонаповнених композитів, з використанням екструзійного методу переробки, встановлення особливостей протікання процесів, структури отримуваних матеріалів і їх властивостей дозволяють зробити такі основні висновки:

1. Розроблено метод механо-хімічної модифікації ВПЕ з використанням ГМТА та його адукту з резорцином (РУ) та показано, що в процесі їх спільної екструзії, під дією зсувних деформацій та температурних полів відбувається розпад ГМТА та РУ на активні фрагменти різної хімічної будови, які ініціюють структурування ВПЕ. За оптимальних концентрацій модифікатора (0,1 – 1,0 %) і умов модифікування (140°C) утворюється полімер з частково зшитою структурою з вмістом гель-фракції, що досягає 38% (ГМТА) і 59% (РУ), та відповідно зниження показника текучості розтопу на 40% і 30%.

2. Встановлено, що хімічна модифікації ВПЕ вказаними сполуками приводить до зміни його аморфно-кристалічної структури, яка супроводжується дефектизацією кристалітів ВПЕ та поступовим зменшенням розміру мікрообластей гетерогенності. Структурно-хімічні перетворення ВПЕ під дією ГМТА та РУ приводять до приблизно однакових показників підвищення фізико-механічних характеристик – на 17-33% для міцності при розриві (до 13,4 МПа), на 150-200% для відносного видовження (до 434 %), суттєвого підвищення адгезійної міцності в 2-3 рази до сталі та алюмінію (відповідно до 5,2 МПа і 11,7 МПа) в порівнянні з немодифікованим ВПЕ.

3. Розроблено метод фізико-хімічної модифікації ВПЕ за допомогою КЕВА. Введення у матрицю ВПЕ 3-10% КЕВА викликає зростання енергії

активації течії розтопу даної полімер-полімерної композиції майже на 3 кДж/моль (до 9,55 кДж/моль), ефективна в'язкість композиції знижується в 1,5 рази (до 489 Па*с); адгезійна міцність до алюмінію зростає в 8–12 раз (до 33,2 МПа), в порівнянні з немодифікованим ВПЕ.

4. Для створення ПКМ на основі системи ВПЕ-ГК були вибрані компатибілізатори на основі олігодієнів (молекулярної маси 2000-3000) з кінцевими реакційноздатними групами різної хімічної природи. Розроблено методи синтезу олігодієнів з кінцевими епоксидними та блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами. З цією ж метою були використані також олігодієни з кінцевими гідроксильними та ізоціанатними групами. Показано, що ефективність дії компатибілізатора на властивості отримуваних ПКМ залежить від хімічної природи кінцевої групи і її реакційної здатності, які визначають оптимальну кількість введення компатибілізатора в систему.

5. Встановлено, що наявність у складі ПКМ 10% олігодієна з кінцевими гідроксильними групами як компатибілізатора, приводить до зростання відносного видовження майже в 5 раз (до 75%) в порівнянні з ПКМ без компатибілізатора, міцність при розриві складає 3,9 МПа. Використання як компатибілізатора більш реакційноздатного олігодієну з епоксидними групами при оптимальному вмісті 1% приводить до збільшення міцності при розриві на 14% (до 7,2 МПа), відносного видовження в 1,5-2 рази (до 27,1 %) в порівнянні з системою без компатибілізатора. Методом рентгененографії встановлено, що ці композити є аморфно – кристалічними системами, ефективний розмір кристалітів для отриманих ПКМ дорівнює приблизно 7,4 нм.

6. Встановлено, що найефективнішим компатибілізатором для системи ВПЕ-ГК є олігодієн з блокованими ізоціанатними групами. Визначено, що його введення в склад ПКМ в кількості 3-7 % приводить до суттєвого покращення їх фізико-механічних характеристик (міцність при розриві зростає в 2 рази (до 11,2 МПа), а відносне видовження - на 18 % (до 200 %)). В той же час олігодієн з найбільш реакційноздатними вільними ізоціанатними групами виявився набагато менш ефективним.

7. Ефективність використання олігодієну з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами як компатибілізатора і підтвердження хімізму процесу компатибілізації продемонстровано також при отриманні ПКМ на основі системи частково оміленого КЕВА з ГК. При оптимальному вмісті даного компатибілізатора 3-15% досягнуто зростання показників міцності при розриві створених ПКМ в 1,5 рази (до 5,1 МПа) та відносного видовження на 150 % (до 264 %) в порівнянні з ПКМ без компатибілізатора.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Компания ООО «Упаковано.ру». – 2005. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.upakovano.ru> (дата звернення: 15.05.2004).
2. Абдуллаев Р.А. Модификация вторичных полимеров для изготовления изделий различного функционального назначения: дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / Абдуллаев Равшан Амонуллаевич.- Саратов, 2007.- 130 с.
3. Екологічна ситуація у Черкаській області. // Державний комітет статистики України. Головне управління статистики у Черкаській області. – Черкаси.- 2008.
4. Пикалюк В.С. Особливості впливу продуктів термодеструкції поліетилену на організм / В.С. Пикалюк // Український медичний альманах. - 2000. – том 3. - № 4. - С. 166 - 169.
5. Пикалюк В.С. Особливості внутрішньоутробного остеогенезу щурів під експериментальним впливом продуктів термодеструкції поліетилену / В.С. Пикалюк // Український медичний альманах. - 2000. – Т. 3. - № 3. - С. 128 - 130.
6. Любешкина Е.Г. Вторичное использование полимерных материалов / Е.Г. Любешкина.- М.: Химия, 1985.- 192 с.
7. Гуль В.Е. Повышение эффективности использования вторичных полимерных материалов / В.Е. Гуль // Пластич. массы.- 1986.- №6.- С.8-10.
8. Стрелкова Л.Д. Фотохимическое старение жесткого ПВХ / Л.Д. Стрелкова, Г.Т. Федосеева, К.С. Минскер // Пластические массы.- 1976.- №7.- С.72-73.
9. Кирилова Э.И. Старение и стабилизация термопластиков. Кирилова Э.И., Э.С. Шульгина. - Л.: Химия, 1988. – 240с.
10. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык.- М.: Химия.- 1989.- 192 с.
11. Наканасі К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканасі.– М.: Мир, 1965. – 216 с.
12. Мингалеев М.С. Производство и переработка пластмасс и

синтетических смол / М.С. Мингалеев, В.С. Левин, В.В. Черников, Р.И. Ковалева.— М.: НИИТЭХИМ, НИИПМ, 1979 вып. 1.- С. 40-44.

13. Левин В.С. Вторичная переработка и использование полиамидов/ В.С.Левин, Г.П. Пишоха [и др.] // Рациональное использование материальных ресурсов.- М.: ЦНИИТЭМС, 1974. — С. 26.

14. Scaffaro R. Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber: mechanical and rheological analysis / R. Scaffaro, N.T. Dintcheva, M.A. Nocilla [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – Vol. 90. - P. 281–287.

15. Каган Д.Ф. Ориентация многослойных пленок / Д.Ф. Каган, Р.М. Тюлина, Н.М. Левина // Пластические массы.— 1981.- №9, С. 39-42.

16. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / Л. Штарке. - Л.: Химия, 1979.- 334 с.

17. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур.- М.: Высшая школа, 1981.- 656 с. - (3-е изд., перер. и доп.).

18. Мишак В.Д. Полімерні композити на основі термопластів та дисперсної гумової крихти / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедєв, В.В. Семиног [та ін.] // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, №3. – С. 246-254.

19. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / Анна Александровна Тагер.- М.: Химия, 1968.- 545 с.

20. Андрианов К.А. Термохимическое модифицирование полиолефинов полиорганосилоксановыми жидкостями / К.А. Андрианов, В.Я. Булгаков, Л.М. Хананашвили // Пластические массы. –1968. - №7. - С. 12-19.

21 Шибирин О.В. Вплив молекулярної та надмолекулярної структури на фотохімічну модифікацію поліолефінів і сумішей на їх основі: автореф. дис. на здобуття наук. ступ.канд. хім. наук: спец. 02.00.06 – “Хімія високомолекулярних сполук” / О.В. Шибирин – К., 1999. – 20 с.

22. Керча Ю.Ю. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю.Ю. Керча, З.В. Онищенко, В.С. Кутянина [и др.]. - Киев.: Наук. думка, 1989. – 232 с.

23. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов / А.Г. Сирота. - Л.: Химия, 1984. – 152 с.
24. Волков В.П. Механохимическая модификация полиэтилена винилтриалкоксисиланами / В.П. Волков, А.Н. Зеленецкий, М.С. Сизова [и др.] // Пластические массы. - 2004. - № 10. - С. 33-38.
25. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов / В.П. Гордиенко.- Киев.: Наукова думка, 1985.- 176 с.
26. Назаров В.Г. Поверхностные характеристики модифицированных полимерных материалов / В.Г. Назаров // Коллоидный журнал. -1997.- Т. 59, № 2.- С. 226-233.
27. Любешкина Е.Г. Принципы создания композиций улучшенного качества на основе вторичного полимерного сырья / Е.Г. Любешкина // Переработка использование полимерных отходов и охрана окружающей среды. - Л.: ЛДНТП, 1988.- С.14.
28. Мишак В.Д. Модифікація полімерних сумішей на основі вторинних полімерів / В.Д. Мишак, Є.П. Мамуня // IX Україн. конф. з високомол. сполук.: збірник тез.- Київ, 2000. – С. 212.
29. Mishak V.D. Influence of polymer compatibilizers on mechanical properties of secondary thermoplastic blends / V.D. Mishak, Ye.P. Mamunya, E.V. Lebedev // IY Seminarium naucowo-techniczne "Recycling Tworzyw Sztucznych". Poland, Szczecin, 2000.- P.126 –127.
30. Левин В.С. Модифицирование вторичного полиэтилена сшивающими агентами / В.С. Левин, С.И. Бухкало, А.С. Жилык [и др.] // Пластические массы.- 1978.-№ 11.-С.39-40.
31. Коваленко Н.Г. Пространственное структурирование полиолефинов с помощью органосиланов / Н.Г. Коваленко, Л.Б. Климанова, Е.Д. Сафроненко [и др.] // Пластические массы.-1978.-№ 11.-С.9-11.
32. Евдокимов Е.И. Композиционные материалы на основе сшивающихся полиолефинов / Е.И. Евдокимов. - М.: НИИТЭХИМ, 1976.-164с.

33. Патент України на корисну модель 88774 Україна МПК⁵¹ C 08 L 23/06. Полімерна композиція / В.В. Семиног, В.Д. Мишак, Є.В. Лебедєв, В.К. Грищенко – Опубл. 25.03.2014 . – Бюл. № 6.

34. Игонин Л.А. Исследование структуры новолачных смол отвержденных гексаметиленetetраминоm / Л.А. Игонин, Н.А. Красулина, В.А. Каргин // Коллоидный журнал. - 1955.- Т.17, № 4.- С. 295-298.

35. Карбоцепные волокна / [Под редакцией А.Б. Пакшвера].- М.:Химия, 1966.- 286 с.

36. Pat. 7309736 USA, C08L 53/00. Acrylic block copolymer and thermoplastic resin composition / Taniguchi, Akio, Kokubo, Tadashi Takesada, Kkentarо Kondo, Kozo Chiba, Takeshi Kumasaki, Atsushi Kaneda, Yutaka; Kaneka Corporation. - № EP1541595A1; pend. 31.07.2003; publ. 18.12.2007.

37. Энциклопедия полимеров в 3-х томах. М: Изд-во "Советская энциклопедия", 1977. - Т. 2.- 270 с.

38. А.с. № 1131210 СССР C08J 11/04, C08L 23/30. Полимерная композиция / В.С. Левин, А.П. Калитина, В.К. Ломакин, И.П. Неелов (СССР) - № 3671633/23; опубл. 30.10.1993, Бюл. № 39-40.

39. Пат. 2007428 Российская Федерация, МПК C08L 43/02, C08L 23/06, C08K5/14. Полимерная композиция на основе вторичного полиэтилена низкого давления / заявитель Г.К. Лобачева, М.В. Лысенко и др., патентообладатель Р.М. Грайф, И.А. Кочетков, Л.Н. Бочкарева; заявл. 25.06.1991; опубл. 15.02.1994.

40. Пат. 2286997 Российская Федерация, МПК C08J 11/04. Полимерная композиция / заявитель В.Б. Юрханов; патентообладатель Научно-производственное объединение по переработке пластмасс им. "Комсомольской правды"; заявл. 05.11.2004; опубл. 10.11.2006, Бюл. № 10.

41. Пат. 2177012 Российская Федерация, МПК C08L 23/12, C08K 5/16, C08K5/04. Полимерная композиция / заявитель В.П. Архиреев, А.М. Кочнев, С.С. Галибеев, Р.Р. Шкаликова; патентообладатель С.С. Галибеев; заявл. 28.08.2000; опубл. 20.12.2001, Бюл. № 11.

42. Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс /

[Под редакцией А.Г. Сироты].- Л.: ОНПО „Пластполимер”, 1981.- 149 с.

43. Шестопапов А.В. Изучение процессов старения полимеров с различной степенью неопределенности: автореф. дис. на получение науч. степени канд. тех. наук: спец. 05.17.06 „Технология и переработка полимеров и композитов” / А.В. Шестопапов. - Воронеж, 2011. – 20 с.

44. Пол Д. Полимерные смеси. Т.1 / Д. Пол, С. Ньюмен. – М.: Мир, 1981. – 548 с.

45. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. в 2-х т. / под ред. Ю.С. Липатова. - Киев: Наукова думка, 1986.

46.D.R. Paul. Polymer blends.- V.1, V.2 / D.R. Paul, C.B. Bucknall.- New York: John Willey & Sons Inc., 1999.- 603 p.

47. Zielinski J. Blendy i kompozyty / J. Zielinski //Polimery.- 2002.- Vol. 47, №5.- P. 305-309.

48. Folkes M.J. Polymer blends and alloys / M.J. Folkes, P.S. Hope. -London: Chapman&Hall, 1993.-260 p.

49. Лебедев Е.В. Межфазная область в полимер-полимерных системах / Евгений Викторович Лебедев // Физикохимия многокомпонентных полимерных систем: в 2 т. / под ред. Ю.С. Липатова. - К: Наук. думка, 1986. - С.74-101.

50. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. – Киев: Наук.думка.-1980.- 256 с.

51. Мясникова Ю.В. Кристаллизация полипропилена, модифицированного синтетическим этиленпропиленовым тройным каучуком / Ю.В. Мясникова, Л.С. Шибряева, Д.В. Болеева [и др.] // Пластические массы. – 2008. – №10. – С. 16-19.

52. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов / Г.М. Гуняев.- М.: Химия, 1981,- 232 с.

53. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977.- 256 с.

54. Справочник химика. Изд. 2-е, перер. и доп. Т.6. Сырье и продукты промышленности органических веществ. М.: Химия, 1967.- 284 с.

55. Пат. 2129133 Российская Федерация, МПК⁶ C08L23/02, C08J5/00,

E04D5/06. Материал для защитных покрытий строительных сооружений и конструкций и способ его получения / А.Н. Крючков, М.И. Кнунянц, А.А. Бурбелло, Г.П. Гончарук; заявитель и патентообладатель Институт синтетических полимерных материалов РАН. – № 96108551/63; заявл. 25.04.96; опубл. 20.04.99, Бюл. № 11.

56. Пат. 2002769 Российская Федерация, МПК C08L27/24, C08L23/06, C08K5/14, C08J11/04. Полимерная композиция / Г.К. Лобачева, С.Н. Бондаренко, В.А. Улицкий, Е.И. Меркулов, А.Е. Васильвицкий; заявитель и патентообладатель Волгоградский политехнический институт; заявл. 26.06.1991; опубл. 15.11.1993.

57. Recycled plastic compounds containing ground rubber tires as filler: Conference Proceedings Plastics Engineering: ANTEC'95, 7 – 11 of May, 1995, Boston / send. editors P.K. Pramanik, B. Dickson. – Boston: ANTEC, 1995. - P. 3738–3742.

58. Вигдорович А. И. Древесные прессовочные массы для изготовления деталей машин / А. И. Вигдорович // Пластические массы.- 1985.- №11.- С. 44-50.

59. Kokta B.V. Use of wood flour as filler in polypropilene: studies on mechanical properties / B.V. Kokta, R.G. Ray, C. Daneault // Polym. Plast. Technol. Eng. – 1998. - Vol. 28, № 3. – P. 247-259.

60. Вигдорович А.И. Параметры древесных наполнителей композиционных материалов / А.И. Вигдорович // В сб.: Наполнители полимерных материалов. – М.: МДНТП. - 1983, - 109 с.

61. Мамуня Е.П. Влияние фракционного состава наполнителя на свойства древесно-полимерных материалов / Е.П. Мамуня, Е.В. Лебедев, В.Д. Мышак, О.К. Прундар-Тудор // Лесной журнал. – 1990. - №5. - С. 92-97.

62. Тимофеев Ю.П. Новые методы исследования полимеров / Ю.П. Тимофеев.- Киев: Наукова Думка, 1975.- 200 с.

63. Мишак В.Д. Структура і властивості полімер-деревних матеріалів на основі аліфатичного кополіаміду і вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедєв, В.В. Семиног, М. Заноага, Ф. Танаса // Полімерний журнал. – 2006. –

Т 28, №1. – С. 30-41.

64. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров / В.Е. Гуль. М.: Химия, 1978.- 328 с.

65. Современные физические методы исследования полимеров / Под ред. Г.Л. Слонимского. М.: Химия, 1982.- 286 с.

66. Белый В.А. Переработка экструзией композиционных материалов на основе измельчённой древесины и термопластов / В.А. Белый, Б.И. Купчинов, В.Г. Барсуков, В.М. Шаповалов // Пластич. массы.- 1997.- № 11.- С. 42-46.

67. Пат. 2051986 Российская Федерация, МПК С23С4/04, В29С33/62. Способ получения антикоррозионного полимерного покрытия / заявитель Г.К. Лобачева, С.Н. Бондаренко, В.А. Улицкий, Е.И. Меркулов, А.Е. Васильвицкий; патентообладатель Улицкий В.А.; заявл. 22.04.1991; опубл. 10.01.1996.

68. Дроздовский В.Ф. Состояние и перспективы переработки и использования изношенных шин за рубежом / В.Ф. Дроздовский // Каучук и резина. – 1992. - № 4. – С. 23–29.

69. Мышак В.Д. Функционализированные жидкие каучуки, как модификаторы полимерных композиций / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), 24-27 июня 2013г.: тезисы докладов.- Гомель, 2013.- С.259.

70. Мамуня Е.П. Термические и физико-механические свойства термопластичных эластомеров на основе вторичного полиэтилена и резиновой крошки / Е.П. Мамуня, И.Н. Бей, А.Л. Толстов, А.М. Файнлейб // Полімерний журнал. – 2005.-№ 2.- С.117-122.

71. Шалыганов Э.Ф. Ресурсосберегающая и экологически безопасная технология утилизации изношенных шин / Э.Ф. Шалыганов, П.В. Анисимов, Е.М. Борисов и др. // Каучук и резина.-2005.-№ 1.- С.16-18.

72. Гончарук Г.П. Влияние удельной поверхности и формы резиновой крошки на механические свойства резинопластов / Г.П. Гончарук, М.И. Кнунянц,

А.Н. Крючков., Е.С. Оболонкова // Высокомол.соед. Сер. Б.- 1998.-Т.40, №5.- С.873-877.

73. Трофимова Г.М. Влияние метода измельчения на структуру резиновой крошки / Г.М. Трофимова, Д.Д. Новиков, Л.В. Компаниец и др. // Высокомол.соед. Сер. А.- 2000.-Т.42, № 7.-С.1238-1245.

74. Кузнецова О.П. Смесевые композиции на основе резиновой крошки / О.П. Кузнецова, Л.А. Жорина, Э.В. Прут // Высокомол.соед. Сер. А.- 2004.-Т.46, № 2.-С.275-284.

75. Kowalska E. Scrap rubber reused – a new process porous pipes from worn-out tires / E. Kowalska, Z. Wielgosz // Polymer Recycling.- 1996. – Vol.2, -№ 3.- P. 213-219.

76. Гончарук Г.П. Механические свойства модифицированных резинопластов на основе полиэтилена низкой плотности и порошков резин / Г.П. Гончарук, М.И. Кнунянц, О.А. Серенко // Каучук и резина. – 1999. - № 2. – С. 9-12.

77. Дубровский В.А. Некоторые области применения базальтового штапельного волокна / В.А. Дубровский, М.Ф. Махова, В.А. Рычко // Волокнистые материалы из базальтов Украины: Сб. статей. Киев, 1971. - С. 21-28.

78. Базальтовая вата: история и современность: Сборник материалов. / Под. ред. А.Н. Земцова. - Пермь, 2003. - 124 с.

79. Мишак В.Д. Бітумні композиції, що містять полімерний волокнистий наповнювач / В.Д. Мишак, В.К. Грищенко, В.В. Семиног [и др.]. Зб. тез. XI укр. конф. з хімії ВМС.- Дніпропетровськ, 1-5 жовтня 2007.-С.157.

80. Титорский И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Титорский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. - М.: Химия, 1993.- 304 с.

81. Недужий И.А. Экспериментальное исследование теплофизических свойств базальтовой ваты / И.А. Недужий, Л.З. Дерикот. // Теплофизические свойства веществ. Сборник статей.- Киев: 1966. - С. 98-106.

82. Mishak V.D. Rubber-plastic composites based on thermoplastic polymers /

V.D. Mishak, E.V. Lebedev, V.K. Gristchenko, E.P. Mamunya // II- Українсько-Польська наукова конференція “Полімери спеціального призначення”, Дніпропетровськ, 27-31 травня 2002, С.104

83. Серенко О.А. Течение высоконаполненных композиций термопластичный полимер-дисперсный эластичный наполнитель / О.А. Серенко, Г.П. Гончарук, М.И. Кнунянц, А.Н. Крючков // Высокомол. соедин. Сер. А.- 1998.- Т.40, №7.-С.1186-1190.

84. Трофимова Г.М. Модификация резиновой крошки / Г.М. Трофимова, Д.Д. Новиков, Л.В. Компаниец // Высокомол. Соед. Сер. А.- 2003.-Т.45, №6.- С. 912-920.

85. Пасько Н.І. Технологія та обладнання для переробки і повторного використання гумотехнічних відходів / Н.І. Пасько, Т.А Бойко, Л.П. Дребезова, Н.В. Савельєва // Матеріали III Міжн. конф. “Сотрудничество для решения проблемы отходов”. Харьков, Украина, -2006, С.176-178.

86. Вольфсон В.А. Вторичная переработка полимеров / Владимир Александрович Вольфсон // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 2000–2014.

87. Kowalska E. Heterophase thermoplastic polymer compositions modified with rubber wastes Text / E. Kowalska, M. Zubrowska, M. Borensztejn // Polimery. - 2003. - Vol.48, №9. P. 633 - 640.

88. Аббасов А.М. Структура и свойства полиолефиновых термопластичних еластомерних матеріалов / А.М. Аббасов, Л.М. Аббасов, Я.М. Билалов // Каучук и резина.-2005.-№6.- С. 25.

89. Створення полімерних композитів на основі термопластів та дисперсної гумової крихти: матеріали III-ї Міжн. наук.-техн. конф. [«Композиційні матеріали»], (Київ, 9-11 червня, 2004 р.) / НТУУ «КПІ», 2004. - С. 106.

90. Ondrusek A.A. Tyre Compounding for Improved Performance / A.A. Ondrusek // Tire Rev.-1990.- Vol.90, № 2. - P.70-78.

91. Шевляков А.А. Производство композиционных материалов с использованием вторичных отходов в качестве исходного сырья /

А.А. Шевляков, В.И. Панферов, С.А. Шевляков, А.П. Маркин // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. 2011.- № 5. - С. 79-84.

92. Термические и физико-механические свойства термопластичных эластомеров на основе вторичного полиэтилена и резиновой крошки // РЖ 19С. Химия высокомолекулярных соединений. 2006.- №18.- С. 232. ISSN:0203-5150.

93. Авинкин В.С. Механические свойства композиционных материалов на основе термопластов и частиц резины: дисс. канд. хим. наук. : 05.17.06 / Авинкин Владимир Сергеевич. - М., 2003.- 172 с.

94. Бойко В.П. Модификация резиновой крошки для использования в композициях резинопластов / В.П. Бойко, В.В. Семинов, В.Д. Мишак и др. // Полімерний журнал. – 2007. - № 2.- С.137-142

95. Мамуня Е.П. Влияние взаимодействия компонентов на свойства полимер-древесных композиций на основе вторичных термопластов / Е.П. Мамуня, В.Д. Мишак, Г.М. Семенович, Е.В. Лебедев // Высокомолек. соедин., сер. А.- 1994. - Т. 36, -№ 7. - С. 1358-1361.

96. Гончарук Г.П. Композиционные материалы на основе ПЭ и дисперсных вторичных резин: свойства, область применения / Г.П. Гончарук, А.Н. Крючков, М.И. Кнунянц // Научно-информационный сборник «Простор», НИИ шинной промышленности. 1997.- Вып. 11-12. - 195 с.

97. Табачник Л.Б. Свойства смесей ПЭНП с сополимерами этиленвинилцетат / Л.Б. Табачник, А.Б. Вайнштейн, В.П. Карливан // Пластические массы.- 1977.-№ 12.- С. 24-26.

98. Прут Э.В. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере реакторе / Э.В. Прут, А.Н. Зеленецкий // Успехи химии. - 2001. - Т. 70, №1. - С. 72-87.

99. Дубникова И.Л. Влияние добавки октаметилциклотетрасилоксана на деформационное поведение дисперсно-наполненных полиолефинов / И.Л. Дубникова, Е.В. Горохова, А.Я. Горенберг, В.А. Тополкараев // Высокомол. соединения.- Сер. А, 1995.-, Т.37, №9. – С. 1535-1544.

100. Pegoraro M. Polymer blends: Process, Morfology and properties / M. Pegoraro, A. Penaty, E. Cammarata, M. Aliverti // London:Plenum press. - 1984. - Vol.27. - P 3669-3674.

101. Баженов С.Л. Механические свойства однородно деформирующегося термопластичного полимера, наполненного частицами эластомера / С.Л. Баженов, Т.Е. Гроховская, Д.Г. Носова и др. // Высокомол. соединения. Сер. А. 2002.- Т.44, №11. – С. 1999-2007.

102. Кулезнёв В.Н. Многокомпонентные полимерные системы / В.Н. Кулезнёв. М.: Химия,- 1974.-С. 10-60.

103. Цебренько І.О. Розробка технології виробництва тонковолокнистих фільтруючих матеріалів із сумішей полімерів зі специфічною взаємодією компонентів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук 05.17.15 “Технологія хімічних волокон” / І. О. Цебренько.- Київ, 2000.-20 с.

104. Jalali-Arani A. Preparation of thermoplastic elastomers based on silicone rubber and polyethylene by thermomechanical reactive blending: Effects of polyethylene structural parameters / A. Jalali-Arani, A.A. Katbab, H. Nazockdast // J. Appl. Polym. Sci. - 2003. - Vol. 90, № 12. - P. 3402-3408.

105. Radheshkumar C. Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber / C. Radheshkumar, J. Karger-Kocsis // Plast. Rubber Comp. - 2002. - Vol. 31, № 3. - P. 99-105.

106. Li Y. Mechanical properties of high-density polyethylene/scrap rubber powder composites modified with ethylene-propylenediene terpolymer, dicumyl peroxide, and silicone oil / Y. Li, Y. Zhang, Y. Zhang. // J. Appl. Polym. Sci. -2003. - Vol. 88, № 8. - P. 2020-2027.

107. Guo B. Thermoplastic elastomers derived from scrap rubber powder/LLDPE-graft (epoxidized natural rubber) dual compatibilized / B. Guo, Y. Cao, D. Jia, Q. Qiu // Macromol. Mater. Eng. - 2004. -Vol. 289. - P. 360-367.

108. Li Y. The effect of dynamic vulcanization on the mechanical, dynamic mechanical and fatigue properties of TPV based on polypropylene and ground tire rubber / Y. Li, Y. Zhang, Y.X. Zhang // Polym. Test. - 2003. - Vol. 22. - P. 859-865.

109. Stark F.J. Compounds containing high concentrations of surface treated particulate / F.J. Stark, J. Tread // Rubber World. – 1989. – Vol. 200, № 1. P. 18-22.

110. Могилевич М.М. Жидкие углеводородные каучуки / М.М. Могилевич, Б.С. Туров, Ю.Л. Морозов и др. - М.: Химия, 1983.- 200 с.

111. Титорский И.А. Гидроксирование стирол-диеновых трёхблочных сополимеров в растворе и на поверхности / И.А. Титорский, Е.Ф. Буканова, Л.Ф. Шерстнева, И.Б. Лоскутова // Высокомол. соедин. Сер. А. – 1983. – Т. 25, № 2. – С. 418-422.

112. Marasek T. Adhesion of elastomers to fibres / T. Marasek, L. Slusarski, W. Parasiewicz // Elastomery. – 2000. – Vol. 4, № 1. – P. 15-22.

113. Патент України на корисну модель 88379 Україна МПК⁵¹ С 08 J 11/00, С 08 L 23/00, С 08 K 5/00. Полімерна композиція “Гумопласт М” / В.В. Семиног, В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, Н.А. Бусько – Опубл. 11.03.2014. – Бюл. № 5.

114. Лебедев Е.В. Эпоксидирование жидких каучуков и резиновой крошки перекислотами *in situ* / Е.В. Лебедев, В.К. Грищенко [и др.]// Вопр. хим. хим. технол. – 2008. – № 5. – С. 53-58.

115. Yuming Hu. Polybutadiene epoxy resin / Hu Yuming // Reguxing Shuzhi. – 2000. – Vol. 15, No. 3. – P. 21-24.

116. Патент на корисну модель № 52062 Україна, МКП С 08L 23/06 С08K 5/00. Полімерна композиція „Гумопласт” / Л.В. Єрмольчук, В.К. Грищенко, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев, В.Д. Мишак. - Опубл. 10.08.2010. - Бюл. № 5.

117. Єрмольчук Л.В. Синтез та властивості функціоналізованих рідких каучуків та їх композицій з вторинними полімерними наповнювачами.: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.06 / “Хімія високомолекулярних сполук” / Л.В. Єрмольчук. – Київ, 2010. – 20 с.

118. Сірик О. М. Синтез і властивості модифікованих компатибілізаторів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом, олігомерів рослинних олій, низькомолекулярного каучуку та композитів з їх використанням: дис. на здобуття наук. ступ. канд. хім. наук: 02.00.06. Олена Миколаївна Сірик.- К.,

2013,-157 с.

119. Li Y. Morphology and mechanical properties of HDPE/SRP/elastomer composites: effect of elastomer polarity / Y. Li, Y. Zhang, Y. Zhang // Polym Test. - 2004.- Vol. 23, № 1. - P. 83-90.

120. Bishnu P. Mechanism of Toughening in Rubber Toughened Polyolefin – A Review / P.Bishnu, S. Mohanty, K. Sanjay Nayak // Polymer-Plastics Tehnology and Engineering.-2015.- Vol. 54, №5. – P.462-473.

121. Жидкие полибутадиены Krasol и их использование в полиуретанах: руководство для заказчиков. - KAUCUK a. s. - Кралупы над Влтавой, 2006.–19 с.

122. Мазур Л.М. Синтез і дослідження нових поліуретанів, створення композицій на їх основі як носіїв лікарських речовин : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.06 / Лариса Михайлівна Мазур. – Київ, 2007. – 20 с.

123. Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 415 с.

124. Лабораторная техника органической химии / под ред. М. Кейла. – М.: Мир, 1966. – 607 с.

125. Гордон А. Супутник хіміка / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 441 с.

126. Вайсберг А. Органические растворители / А. Вайсберг, Э. Проскуаэр, Дж. Риддик [и др.]. – М.: Изд-во ин. лит., 1958 – 518 с.

127. Юрьев В.К. Практические работы по органической химии / В.К. Юрьев. - Москва: Изд. МГУ, 1961. - 334 с.

128. Кузьминский А.С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А.С. Кузьминский, С.М. Кавун, В.П. Кирпичев.– М.: Химия, 1976. – 367 с.

129. Kouzai H. Solid state oxidation of diene polymers with hydrogen peroxide and formic acid / H. Kouzai, S. Kushina, Y. Ikeda // Kobunshi Ronbunshu. – 2004. - Vol. 61, № 6. – P. 358-364.

130. Розенберг М. Э. Полимеры на основе поливинилацетата / М.Э. Розенберг.- Л.: Химия 1983.- 176 с.
131. Сигиа С. Количественный анализ по функциональным группам / С. Сигиа, Д.Г. Ханна. – М: Химия, 1983. – 671 с.
132. Купцов А. Х. Фурье – ИК спектры полимеров / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
133. Семенович Г.М. Справочник по физической химии полимеров: В 3 т. / Г.М. Семенович, Т.С. Храмова – К.: Наукова думка, 1985. т. 3: ИК и ЯМР спектроскопия полимеров. – 588 с.
134. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Р. Збинден. – М.: Химия, 1977. – 150 с.
135. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер; пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
136. Липатов Ю.С. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. – К.: Наук. думка, 1982. – 196 с.
137. Schmidt P.W. Slit height corrections in small angle x-ray scattering / P.W. Schmidt, R.J. Nigh //Appl. Cryst. –1960. -V.13. –P.480-483.
138. Росовицкий В.Ф. Частотный релаксометр с автоматическим измерением фазового угла / В.Ф. Росовицкий, В.В. Шифрин // В кн. Физические методы исследования полимеров. – Киев: Наукова думка, 1981. – С. 85 – 93.
139. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров / Ю.К. Годовский. – М.: Химия, 1976. – 216 с.
140. Бернштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Бернштейн, В.М. Егоров. - Л.: Химия, Ленинградское отд., 1990. – 256 с.
141. Коптелов И.А. Методические проблемы исследования кинетики термического разложения полимеров. Дифференциальный термический анализ / И.А. Коптелов, С.В. Карязов // Пластические массы. - 2008. - №7. - С. 24-28.

142. Бойко В.П. Методика проведения расчетов при получении герметиков на основе жидких каучуков путём взаимодействия функциональных групп компонентов / Виталий Петрович Бойко // Композиційні полімерні матеріали. - 2002. - Т.24, №1. - С. 52-57.

143. Платэ Н.А. О некоторых перспективных направлениях современной науки о полимерах / Н.А. Платэ // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.- 1990.- 32, № 9.- С. 1795.

144. Фомин В.А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В.А. Фомин, В.В. Гузеев // Пластические массы. – 2001.- № 2.- С. 42-48.

145. Evstatiev M. High performance in-situ composites developed from polypropylene/nylon 6/carbon nanotube blend systems / M. Evstatiev, S. Fakirov, B. Krasteva [et al.] // J. Polymer Engineering and Sci.- 2002. Vol. 42, № 4.- P. 826-835.

146. Recycling of plastic materials - Development, Advantage, Future / A.K. Bledzki, V.E. Sperber // Proceed of 2 Mid-European Conference “Plastics Recycling. Science - Industry”. - Poland: Torun, 2003.- P. 49-60.

147. Бабич В.Ф. Влияние технологических факторов на прочность адгезионных контактов между компонентами термопластичных смесей на основе каучука и полиолефинов, наполненных резиновой крошкой / В.Ф. Бабич, А.М. Файнлейб, Ю.С. Липатов и др. // Каучук и резина. - 2006.- № 2. - С. 23-26.

148. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров / В.Я. Шляпинтох. – М.: Химия, 1979. -344 с.

149. Хмельницкий Р.А. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений / Р.А. Хмельницкий, И.М.Лукашенко, Е.С. Бродский. - М.: Химия, 1980.-280 с.

150. Ferry J.D. Viscoelastic properties of polymers, 3rd edition / J.D. Ferry.- Wiley: New York, 1980.-672 p.

151. Ward I.M. An introduction to the mechanical properties of solid polymers / I.M. Ward, D.W. Hadley.- Wiley: Chichester, 1993.-334 p.

152. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных

композицій / Л. Нильсен.- М.: Химия, 1978. – 312 с.

153. Wunderlich B. Macromolecular Physics, Vol. 3 / B. Wunderlich.- Academic Press: New York, 1980.- 363 p.

154. Мартынов М.А. Рентгенография полимеров / М.А. Мартынов, К.А. Вылечжанина.- Л.: Химия, 1972. – 96 с.

155. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law / W. Ruland // J. Appl. Cryst. – 1971. – Vol. 4, № 1. – P.70-73.

156. Perret R. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren / R. Perret, W. Ruland // Kolloid Polymere. – 1971. – B.247. – P.835-843.

157. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер.- М.: Госхимиздат, 1963. – 528 с.

158. Андрианова Г.П. Физико-химия полиолефинов / Г.П. Андрианова.- М.: Химия, 1974. - 234 с.

159. Мишак В.Д. Вивчення впливу гексаметилентетраміну на структуру та властивості вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, В.І. Штомпель, С.М. Остапюк, В.В. Семиног // Полімерний журнал. – 2005. – Т 27, №3. – С. 154-160.

160. Мишак В.Д. Дослідження в'язко-пружних, теплофізичних, термомеханічних властивостей модифікованого вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, О.О. Бровко, Е.Г. Привалко, В.В. Семиног // Полімерний журнал. – 2005. – Т 27, №4. – С. 278-285.

161. Мишак В.Д. Вплив модифікуючих добавок на структуру та властивості вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Є.В. Лебедев, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, А.П. Сировець // Полімерний журнал.- 2010.- Т 32, №.2. - С.144-152.

162. Мишак В.Д. Масс-спектрометрические исследования процесса пиролиза вторичного полиэтилена модифицированного гексаметилентетрамином / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий // Полимерные

материалы и технологии.- 2016.-№2. - С. 62-67.

163. Myshak V. The study of the process of modification of secondary polyethylene with hexamethylenetetramine / V. Myshak, V. Seminog et al. // Chemistry & Chemical Technology. 2016, Vol. 10, № 3, P. 299-304.

164. Мишак В.Д. Механо-хімічне модифікування вторинного поліетилену гексаметилентетраміном / В.Д. Мишак, В.В. Семиног // 14-а Українська конференція з високомолекулярних сполук "ВМС-2018", 15-18 жовтня 2018 р.: тези доповідей. – Київ, 2018. – С. 245-246.

165. Grigoryeva O. Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene, ethylene-propylene-diene monomer rubber, and ground tire rubber / O. Grigoryeva, A. Fainleib, O. Starostenko et al. // Polym. Int. - 2004. – Vol. 53, № 11. - P. 1693-1703.

166. Химическое модифицирование вторичного полиэтилена резотропином: материалы VI Всероссийской научной конференции (с международным участием) [«Физикохимия процессов переработки полимеров»], (Иваново, 3-7 октября 2016 г.) / Иваново, - С.183.

167. Мишак В.Д. Вплив добавок сополімеру етилену з вінілацетатом на фізико-механічні властивості композитів на основі вторинного поліетилену і дисперсної гумової крихти / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, С.М. Остапук, В.К. Грищенко, Є.В. Лебедев // Полімерний журнал. – 2007. – Т 29, №4. – С. 320-327.

168. Мишак В.Д. Реологічні властивості композицій на основі вторинного поліетилену, що містять добавки кополімерів етилену з вінілацетатом і подрібнений еластомерний наповнювач / В.Д. Мишак, Є.В.Лебедев, В.В. Семиног, В.К. Грищенко, О.М.Сірик, Г.П. Сировець // Полімерний журнал. - 2010. - Т. 32, № 4. - С. 305-312.

169. Myshak V. Rheological properties of recycled polyethylene and compositions based on it with rubber crumb that contain additives of ethylene vinyl acetate copolymers / V. Myshak, O. Siryk, V. Semynog // The 2nd International Conference on Rheology and Modeling of Materials Miskolc-Lillafüred, October 5-9,

2015.: book of abstract.- Hungary, 2015.- P. 57.

170. Калинин С.Л. Свойства и переработка термопластов / С.Л. Калинин, М.Б. Саковцева.- Л.: Химия, 1983.- 288 с.

171. Brosse J.C. Chemical Modifications of Polydiene Elastomers: a Survey and Some Recent Results / J.C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet et al. // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol.78.– P. 1461-1477.

172. Коган Л.М. Глубокомодифицированные полимеры диенов – каучуки специального назначения / Л.М. Коган, М.Д. Межирицкий // ЖВХО. – 1991. – Т. 36, № 1. – С. 105-112.

173. Greenspan F.P. Chemical Reactions of Polymers / F.P. Greenspan, E.M. Fettes.- New York: Interscience, 1964. – 152 p.

174. Wheelock C.E. Epoxidation of Liquid Poly butadiene / C.E. Wheelock // Ind. Eng. Chem. 1958. - № 50. - P. 299-304.

175. Соловьёв М.М. Молекулярно-динамическое исследование эпоксирированных олигобутиадиенов различной микроструктуры / М.М. Соловьёв, М.Е. Соловьёв, Б.С. Туров // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2007. - Т. 49, № 6. - С. 1113-1120.

176. Чернин, И. 3. Эпоксидные полимеры и композиции / И. 3. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. - М.: Химия, 1982. - 232 с.

177. Pat. 6797787 USA C08L53/00. Epoxidized polyalkenylenes and method for their preparation / P. Scholz, B. Ondruschka, P. Denkinge, W. Freitag, M. Ortelt, W. Andrejewski, A. Berlineanu; “Degussa AG”; pend. 19.12.2002; publ. 28.09.2004.

178. Jian X. Epoxidation of unsaturated polymers with hydrogen peroxide / X. Jian, A.S. Hay // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters. - 2003. - Vol. 28, № 9. - P. 285-288.

179. Zuchowska D. Polybutadiene modified by epoxidation. 1. Effect of polybutadiene microstructure on the reactivity of double bonds / D. Zuchowska // Polymer. – 1980. – Vol. 21, № 5. P. 514-520.

180. Makowski H.S. Epoxidation of Alkyl lithium Polybutadienes/ H.S. Makowski, M. Lynn, D.H. Rotenberg // Journal of Macromolecular Science, Part

A. 1970. - Vol. 4, № 7. - P. 1563- 1597.

181. Гонсовская Т.Б. Эпоксидные мономеры и эпоксидные смолы / Т.Б. Гонсовская, Ф.Г. Пономарёв и др.- Л.: Химия, – 1975. –250 с.

182. Мишак В.Д. Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилена, резиновой крошки и жидких каучуков с реакционноспособными функциональными группами / В.Д. Мышак, В.В.Семиног, В.П. Бойко, Л.В. Ермольчук, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев // Полімерний журнал. - 2013. - Т. 35, № 2. – С. 179-185.

183. Семиног В.В. Отримання функціоналізованих рідких каучуків та хімічна модифікація гумопластів / В.Д. Мишак, В.П. Бойко, Л.В.Єрмольчук // XIV Наукова конференція “Львівські хімічні читання”, 26-29 травня 2013 р.: збірник наукових праць. – Львів, 2013. – С. Т34.

184. Семиног В.В. Функционализированные жидкие каучуки, как модификаторы полимерных композиций / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), 24-27 июня 2013г.: тезисы докладов.- Гомель, 2013.- С.259.

185. Семиног В.В. Функционализация жидких каучуков и резиновой крошки перкислотами in situ / В.Д. Мишак, В.В. Семиног // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 17–18 березня 2017 р.: тези доповідей. - Житомир, 2017.- С. 198-203.

186. Тарутина Л.И.,Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова.- Л.:Химия, 1986.- 248 с.

187. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков / Г.А. Блох.- Л: Химия.-1972.- 560 с.188. А.с. № 141302 СССР C08F 116/06, C08F 8/12. Способ омыления сложных поливиниловых эфиров / С.Н. Ушаков, А.Ф. Николаев, Э.В. Лебедева (СССР) - № 692486/23; опубл. 01.01.1961, Бюл. № 18.

189. А.с. 143552 СССР C08F 8/12, C08F 116/06. Способ омыления поливинилацетата / И.М. Фингауз, Г.А. Широкова (СССР). – № 692240/23; опубл. 01.01.1961, Бюл. № 24.

190. Coleman M.M. Ethylene-co-vinyl alcohol blends / M.M. Coleman, X. Yang, H. Zang, P.C. Pinter // *Journal of Macromolecular Science. - Part B.* –1993. - Vol. 32, № 3. – P. 295-326.

191. Мишак В.Д. Функционализация сополимеров этилена с винилацетатом методом алкоголиза и их свойства / В.Д. Мышак, В.К. Грищенко, В.В.Семиног, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев // *Вопросы химии и химической технологии.*- 2013.-. № 5, С. 38-44.

192. Семиног В.В. Модификация сополимеров этилена с винилацетатом методом алкоголиза для их использования в полимерных композиционных материалах / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.В. Агеева // *Международная научная конференция “Перспективные полимерные материалы и технологии”* 22-23 октября 2015 г.- Киев, 2015.- С. 141-146.

193. Seminog V.V. Functionalization of ethylene-vinyl acetate copolymers by alkaline alcoholysis and their properties / V.D. Mishak, V.V. Seminog // *Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods processing of polymer composites and nanocomposites”*, 18.-19.02.2015.: book of abstract.- Lviv, 2015.- P.26.

194. Ушаков С.Н. В двух томах.- Т.1. Поливиниловый спирт / С.Н. Ушаков.- М-Л: Изд-во АН СССР, 1960.- 556 с.

195. Tianbai H. Estimating Cross-sectional Area of a Polymer Chain by Additive Method / H. Tianbai // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1986. – Vol. 31, № 5. – P. 1521-1524.

196. Brewis D.M. Adhesion to polyethylene and to polypropylene (Review) / D.M. Brewis, D. Briggs // *Polymer.* – 1981. – Vol. 22, № 1. –P. 7-16.

197. Мишак В.Д., Семиног В.В., Лебедев Є.В Регулювання властивостей сумішей вторинних термопластів полімерними добавками / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Є.В. Лебедев // *Полімерний журн.* – 2009. – Т. 31, № 3. – С. 244-250.

198. Sekkar V., Gopalakrishan S., Ambika D.K. Study on allophanate-urethane network based on hydroxyl terminated polybutadiene: effect of isocyanate type on the

network characteristics / Sekkar V., Gopalakrishan S., Ambika D.K. // Eur. Polym. J. – 2003. – Vol. 39, No. 6. – P. 1281-1290.

199. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.

200. Веселовский Р.А Регулирование адгезионной прочности полимеров / Р.А. Веселовский.- К.: Наукова думка.1983.- 176 с.

201. Серенко О.А. Влияние сополимера этилена с винилацетатом на деформационные свойства композиции полиэтилен низкой плотности-эластичный наполнитель / О.А. Серенко, В.С. Авинкин, М.Ю. Вдовин, А.Н. Крючков // Высокомолекулярные соединения.- Сер. А. - 2001. - Т.43, №2. С. 246-251.

202. Вайнштейн А.Б. Свойства смесей полистилена низкой плотности с сополимерами этилен-винилцетата / А.Б. Вайнштейн, В.П. Карливан, Л.Б. Табачник // Пластические массы.- 1977.-№ 12. С.24-26.

203. Виноградов Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин.- М.:Химия, 1977.- 437 с.

204. Калинин С.Л. Свойства и переработка термопластов / С.Л. Калинин, М.Б. Саковцева.- Л.: Химия, 1983.- 288 с.

205. Нестеров А.Е. Модификация полимеров полимерными добавками / А.Е. Нестеров, Е.В. Лебедев // Успехи химии.- 1989.-Т.58.- С. 1384-1403.

206. Ratzsch M. Interaction between polymers / M. Ratzsch, G. Haudel // Polymer blends. 32 Microsymposium.- Prague.- 1989.- ML8.

207. Мишак В.Д. Дослідження властивостей композиційних полімерних матеріалів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом та гумової крихти, модифікованих скритими макродіізоціанатами / В.Д. Мишак, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, В.В. Семиног // Полімерний журнал.- 2016.-Т.38, №1, - С. 381-386.

208. Myshak V. Modified composites based on poly(ethylene-vinyl acetate) and crumb rubber. / V. Myshak, V. Seminog, V. Grishchenko, A. Barantsova // Chemistry & Chemical Technology. 2017, Vol. 11, № 4, P. 454–458.

ДОДАТОК

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Мишак В.Д. Вивчення впливу гексаметилентетраміну на структуру та властивості вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, В.І. Штомпель, С.М. Остапюк, В.В. Семиног // Полімерний журнал. – 2005. – Т 27, №3. – С. 154-160.
2. Мишак В.Д. Дослідження в'язко-пружних, теплофізичних, термомеханічних властивостей модифікованого вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, О.О. Бровко, Е.Г. Привалко, В.В. Семиног // Полімерний журнал. – 2005. – Т 27, №4. – С. 278-285.
3. Мишак В.Д. Полімерні композити на основі термопластів та дисперсної гумової крихти / В.Д. Мишак, Є.В. Лебедев, А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, Н.А. Бусько, В.В. Семиног // Полімерний журнал. – 2006. – Т28, №3. – С. 246-254.
4. Мышак В.Д. Модификация резиновой крошки для использования в композициях резинопластов / В.Д. Мышак, В.П. Бойко, В.В. Агеева, Л.В. Ермольчук, В.В. Семиног, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев // Полімерний журнал. – 2007. – Т 29, №2. – С. 137-142.
5. Мишак В.Д. Вплив добавок сополімеру етилену з вінілацетатом на фізико-механічні властивості композитів на основі вторинного поліетилену і дисперсної гумової крихти / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, С.М. Остапюк, В.К. Грищенко, Є.В. Лебедев // Полімерний журнал. – 2007. – Т 29, №4. – С.320-327.
6. Мишак В.Д. Регулювання властивостей сумішей вторинних термопластів полімерними добавками / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Е.В. Лебедев // Полімерний журнал.- 2009.- Т 31, №3.- С. 244-250.
7. Мишак В.Д. Вплив модифікуючих добавок на структуру та властивості вторинного поліетилену / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Є.В. Лебедев, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, А.П. Сировець // Полімерний журнал.- 2010.- Т

32, №.2.- С.144-152.

8. Мишак В.Д. Реологічні властивості композицій на основі вторинного поліетилену, що містять добавки кополімерів етилену з вінілацетатом і подрібнений еластомерний наповнювач / В.Д. Мишак, Є.В.Лебедев, В.В. Семиног, В.К. Грищенко, О.М.Сірик, Г.П. Сировець // Полімерний журнал. - 2010. - Т. 32, № 4. - С. 305-312.

9. Мышак В.Д. Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилена, резиновой крошки и жидких каучуков с реакционноспособными функциональными группами / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Л.В. Ермольчук, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев // Полімерний журнал. - 2013. - Т. 35, № 2. – С. 179-185.

10. Мишак В.Д. Функционализация сополимеров этилена с винилацетатом методом алкоголиза и их свойства / В.Д. Мышак, В.К.Грищенко, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев // Вопросы химии и химической технологии.- 2013.-. № 5, С. 38-44.

11. Мишак В.Д. Дослідження властивостей композиційних полімерних матеріалів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом та гумової крихти, модифікованих скритими макродіізоціанатами / В.Д. Мишак, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, В.В. Семиног // Полімерний журнал.- 2016.-Т.38, №1, - С.381-386.

12. Мишак В.Д. Масс-спектрометрические исследования процесса пиролиза вторичного полиэтилена модифицированного гексаметиленetetрамином / В.Д. Мишак, В.В. Семиног, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий // Полимерные материалы и технологии.- 2016. - №2, - С. 62-67.

13. Myshak V. The study of the process of modification of secondary polyethylene with hexamethylenetetramine / V. Myshak, V. Seminog, T. Dmytrieva, V. Bortnitsky // Chemistry & Chemical Technology. 2016.- Vol. 10, № 3.- P. 299-304.

14. Myshak V. Modified composites based on poly(ethylene-vinyl acetate) and crumb rubber. / V. Myshak, V. Seminog, V. Grishchenko, A. Barantsova // Chemistry & Chemical Technology. 2017.- Vol. 11, № 4.- P. 454–458.

15. Патент України на корисну модель 88379 Україна МПК⁵¹ С 08 J 11/00, С 08 L 23/00, С 08 К 5/00. Полімерна композиція “Гумопласт М” / В.В.Семиног, В.Д. Мишак, Є.В. Лебедєв, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, Н.А. Бусько – Опубл. 11.03.2014 . – Бюл. № 5.

16. Патент України на корисну модель 88774 Україна МПК⁵¹ С 08 L 23/06. Полімерна композиція / В.В. Семиног, В.Д. Мишак, Є.В. Лебедєв, В.К.Грищенко – Опубл. 25.03.2014 . – Бюл. № 6.

17. Семиног В.В. Модификация резиновой крошки в композициях резинопластов / Л.В. Ермольчук, В.В. Семиног // IV Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 29 травня - 2 червня 2006 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 129.

18. Семиног В.В. Отримання функціоналізованих рідких каучуків та хімічна модифікація гумопластів / В.Д. Мишак, В.П. Бойко, В.В. Семиног, Л.В. Єрмольчук // XIV Наукова конференція “Львівські хімічні читання”, 26-29 травня 2013 р.: збірник наукових праць. – Львів, 2013. – С. Т34.

19. Семиног В.В. Функционализированные жидкие каучуки, как модификаторы полимерных композиций / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Е.В. Лебедев // Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2013), 24-27 июня 2013 г.: тезисы докладов.- Гомель, 2013.- С. 259.

20. Semynog V. Rheological properties of recycled polyethylene and compositions based on it with rubber crumb that contain additives of ethylene vinyl acetate copolymers / V. Myshak, O. Siryk, V. Semynog // The 2nd International Conference on Rheology and Modeling of Materials Miskolc-Lillafüred, October 5-9, 2015.: book of abstract.- Hungary, 2015.- P.57.

21. Семиног В.В. Модификация сополимеров этилена с винилацетатом методом алкоголиза для их использования в полимерных композиционных материалах / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, В.В. Агеева // Международная научная конференция “Перспективные полимерные материалы и технологии” 22-23 октября 2015 г.- Киев, 2015.- С. 141-146.

22. Seminog V.V. Functionalization of ethylene-vinyl acetate copolymers by alkaline alcoholysis and their properties / V.D. Mishak, V.V. Seminog // Scientific-Practical International Conference “Technological and design aspects of modern methods processing of polymer composites and nanocomposites”, 18.-19.02.2015.: book of abstract.- Lviv, 2015.- P.26.

23. Семиног В.В. Химическое модифицирование вторичного полиэтилена резотропином / В.Д. Мишак, В.В. Семиног // VI Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», 3-7 октября 2016 г.: тезисы докладов. – Иваново, - С. 183.

24. Семиног В.В. Функціоналізація жидких каучуків і резинової крошки перкислотами *in situ* / В.Д. Мишак, В.В. Семиног // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 17–18 березня 2017 р.: тези доповідей. - Житомир, 2017.- С. 198-203.

25. Семиног В.В. Механо-хімічне модифікування вторинного поліетилену гексаметилентетраміном / В.Д. Мишак, В.В. Семиног // 14-а Українська конференція з високомолекулярних сполук ”ВМС-2018”, 15-18 жовтня 2018 р.: тези доповідей. – Київ, 2018. – С. 245-246.