

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**



**СЕМІНОГ 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

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України.

**Науковий керівник**

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

**Мишак Володимир Дмитрович,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

старший науковий співробітник відділу полімерних композитів

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор

**Пуд Олександр Аркадійович,**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В.П. Кухаря НАН України,

завідувач відділу функціональних матеріалів

доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник

**Гранчак Василь Михайлович,**

Інституту фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України,

провідний науковий співробітник відділу фотохімії

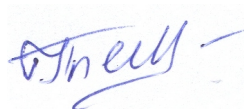
Захист відбудеться “ 04 ” березня 2020 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48. Тел. +38(044) 559-13-94, факс +38(044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Харківське шосе, 48.

Автореферат розісланий “ 23 ” січня 2020 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради



І. М. Бей

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** 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 з їх використанням, створення ПКМ на основі ВПЕ і гумової крихти, 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*-хінондіоксимом 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*-хінондіоксимом) 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*-хінондіоксимом ізоціанатними групами як компатибілізатора;
- вивчення зв'язку структури і основних фізико-хімічних властивостей ПКМ, що містять модифікувальні добавки.

**Об'єкти дослідження.** Створення модифікованих полімерних композитів на основі ВПЕ і дисперсної ГК в присутності модифікувальних добавок і компатибілізаторів.

**Предмет дослідження.** Модифікація ВПЕ та ГК. Синтез реакційноздатних каучуків з різними функціональними групами, синтез гідроксилвмісних КЕВА та їх використання для створення модифікованих композиційних полімерних матеріалів на основі ВПЕ і дисперсної ГК з покращеними властивостями.

**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 ( $\sigma_p$ ) і відносне видовження при розриві ( $\Delta\varepsilon$ ). 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 у 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. (МРРП, ШКР), д.х.н. Бровко О.О. (ДМТА), к.х.н. Привалко Е.Г. (ДСК), к.т.н., пр.н.с. Дмитрієва Т.В., пров. інж. Бортницький В.І. (мас-спектрометрія), пров. інж. Остапюк С.М. (ІЧ-спектрометрія) Дисертант вдячна академіку НАН України Є.В. Лебедеву 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 анотації, 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.

**У вступі** подано обґрунтування актуальності роботи, сформульовано її мету і завдання дослідження, наукову новизну та практичну значимість роботи. **У першому розділі** узагальнено та систематизовано літературні дані щодо методів модифікації полімерних та еластомерних відходів, з метою створення ПКМ на їх основі. На основі аналізу літературних джерел обґрунтовано мету і завдання власних досліджень. **У другому розділі** подано опис використаних реагентів, умови виконання синтезів, методики і методи експериментальних досліджень отриманих матеріалів. **Третій розділ** присвячений механо-хімічній модифікації ВПЕ, створенню композитів на його основі та дослідженню їхніх властивостей. **У четвертому розділі** розглянуто процеси синтезу та дослідження хімічної будови функціоналізованих рідких каучуків та КЕВА. **У п’ятому розділі** представлені результати дослідження фізико-механічних, реологічних, теплофізичних властивостей полімерних композитів на основі ВПЕ і ГК.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

**Механо-хімічна модифікація вторинного поліетилену, отримання композитів на його основі та дослідження їхніх властивостей**

Розглянуто особливості механо-хімічної модифікації ВПЕ в присутності хімічно-активних сполук – ГМТА і РУ, та їх вплив на структуру та властивості ВПЕ, визначено перспективи їх використання, як для модифікації ВПЕ, так і для створення на його основі композиційних матеріалів, з покращеними фізико-

механічними характеристиками.

### **Модифікування вторинного поліетилену гексаметилентетраміном**

З літературних даних відомо, що ГМТА використовується як прискорювач 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, за його вмісту 0,1-10 % мас., шляхом гомогенізації в одношнековому екструдері та прямого пресування зразків для досліджень. Процес модифікації ВПЕ ГМТА, встановлення хімічної будови і його структурні зміни оцінювали методом ІЧ – спектроскопії.

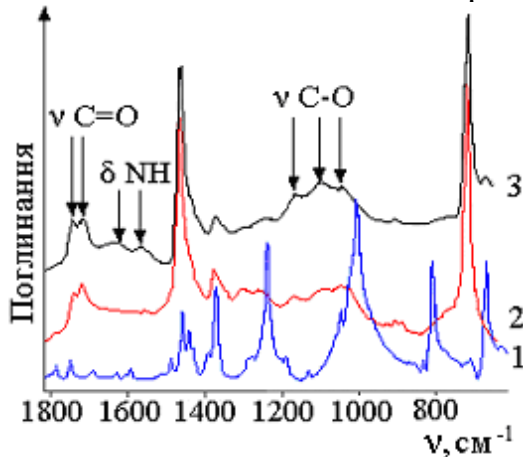


Рис.1. ІЧ-спектри: 1-ГМТА; 2-ВПЕ; 3-ВПЕ+0,2% ГМТА

На ІЧ-спектрі зразка ВПЕ, що містить 0,2 % мас. ГМТА (рис. 1, крива 3), спостерігається збільшення інтенсивності широкої смуги поглинання в області 1000-1260 $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає валентним ( $\nu$ ) коливанням С-О зв'язку та поява нових смуг поглинання в області 1580-1740 $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають  $\nu$  та деформаційним ( $\delta$ ) коливанням N-H та С=О зв'язків, що утворилися в результаті реакції.

Поява додаткових смуг, свідчить про утворення нових N-H зв'язків, пов'язаних з розривом зв'язків у кільці ГМТА і взаємодією його з реакційноздатними групами ВПЕ.

Результати ПМС зразків вихідних ВПЕ і ГМТА та модифікованих композицій ВПЕ (1 % мас. ГМТА) дали змогу дослідити особливості їх термічного розпаду за складом продуктів їх термодеструкції і зрозуміти механізм модифікації.

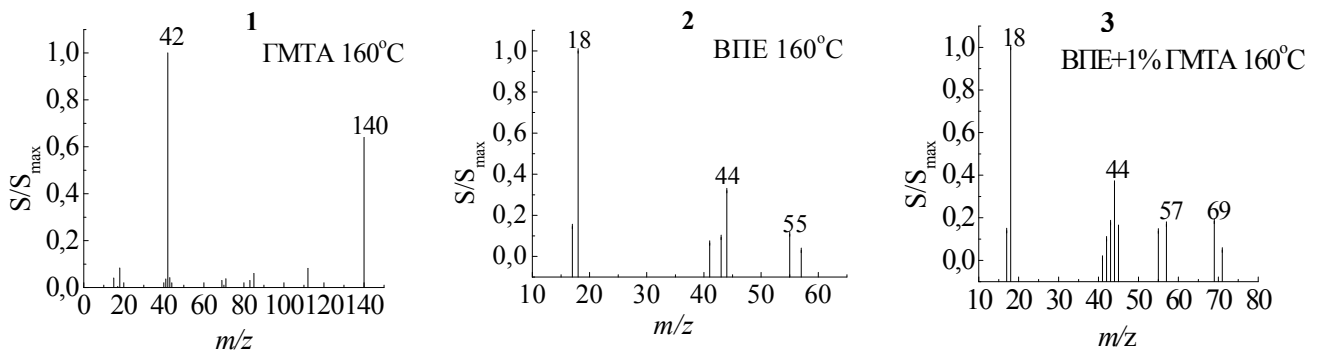


Рис.2. Мас-спектри легких продуктів термодеструкції зразків: ГМТА (1), ВПЕ (2), композиції ВПЕ + 1 % мас. ГМТА (3)

Як видно з мас-спектра ГМТА (рис. 2.1) основний вклад у іонний струм вносить осколковий іон з  $m/z=42$ , який має максимальну інтенсивність в мас-спектрі ГМТА та відповідає азометиновим групам.

На основі отриманих результатів методом ПМС встановлено, що механо-хімічна модифікація ВПЕ хімічно-активною сполукою - ГМТА, супроводжується її

розпадом на хімічно-активні фрагменти, які можуть реагувати як з поліетиленовою матрицею, так і з функціональними групами на поверхні ВПЕ з утворенням різних за своїм складом структурних фрагментів.

В результаті перебігу таких процесів у фазі модифікованого полімеру утворюється зшиті структури, які впливають на термічні та фізико-механічні властивості композицій. Зокрема, вимірювання вмісту гель-фракції показало її поступове збільшення до 38 % при вмісті ГМТА до 1 % мас., що пов'язано із структуруванням і зростанням вмісту зшитих структур в об'ємі композиції.

Таблиця 1.

**Параметри мікрогетерогенної структури композицій на основі ВПЕ, що містять добавки ГМТА**

Композит	$l_p$ , нм	$Q$ , в. о.
ВПЕ - 100%	11,1	35,8
ВПЕ - 0,5% ГМТА	10,6	45,7
ВПЕ - 1,0% ГМТА	10,2	41,1

де  $l_p$  – ефективний розмір областей гетерогенності.

В процесі вивчення текучості ВПЕ і композицій з ГМТА встановлено, що показник текучості розтопу (ПТР), наведений в табл.2, суттєво знижується за рахунок їх структурування.

Результати теплофізичних досліджень модифікованого ВПЕ показують (рис.3), що на термограмах ДСК композиції ВПЕ, модифікованого ГМТА, підсилюється другий дублетний максимум, у порівнянні з вихідним ВПЕ, що узгоджується з літературними даними та свідчить про утворення двох типів кристалів.

Таблиця 2.

**Вплив ГМТА на ПТР композицій**

№ п/п	Склад композиції ВПЕ/ГМТА	Показник ПТР, г/10хв
1	100/0	1,2
2	99,5/0,5	0,76
3	99/1	0,75
4	97/3	0,73
5	95/5	0,66
6	90/10	0,60

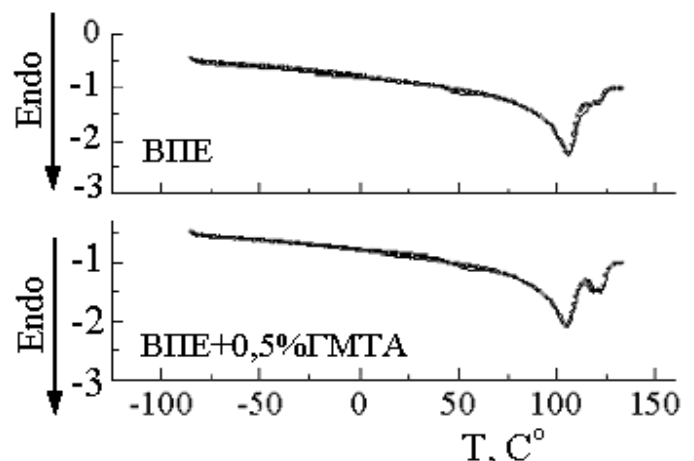


Рис.3. Термограми вихідного та модифікованого ВПЕ

Дослідження фізико-механічних характеристик композицій ВПЕ з різним вмістом ГМТА показали, що визначальний вплив на властивості полімерних



композицій має співвідношення між ВПЕ та ГМТА, при цьому залежність міцності при розриві ( $\sigma_p$ ) та відносне видовження ( $\Delta\varepsilon$ ) носить екстремальний характер, максимум яких проявляється за вмісту ГМТА 0,1 - 0,3 % мас.

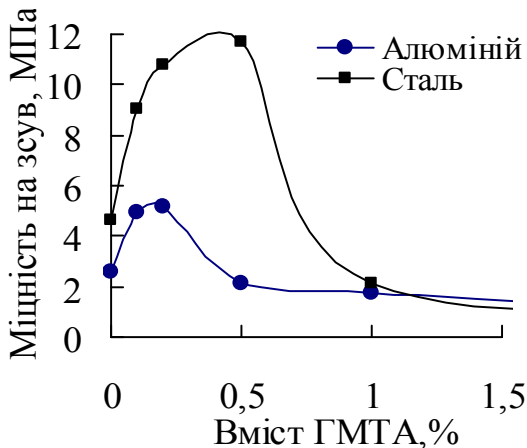


Рис.4. Залежність адгезійної міцності композитів від вмісту ГМТА.

Вплив вмісту ГМТА на структурно-хімічні перетворення у ВПЕ спостерігали при вивченні адгезії отриманих композитів до металевих поверхонь: сталі та алюмінію (рис. 4). Введення малих добавок ГМТА (0,1 - 0,5 % мас.) в 2-3 рази підвищує адгезійну міцність до цих металів.

Результати ДМТА показали, що введення 1 % мас. ГМТА до складу ВПЕ приводить до зростання величини динамічного модуля пружності ( $E'$ ) на 33 МПа.

Згідно з даними ТМА встановлено також, що введення у ВПЕ 0,5-1 % мас. ГМТА приводить до зростання термічного розширення зразків ( $\Delta h$ ) на 25 %.

### Модифікування вторинного поліетилену резорціном

Механо-хімічну модифікацію ВПЕ за допомогою РУ проводили аналогічно процесу модифікації з ГМТА в динамічних умовах одношнекового екструдера в розтопі ВПЕ-матриці. Вміст РУ в композиціях складав від 0,1 до 20 % мас. в об'ємі ВПЕ. Зміни хімічної будови ВПЕ в процесі його механо-хімічної модифікації РУ-1 оцінювали за допомогою методу ІЧ-спектроскопії (рис.5).

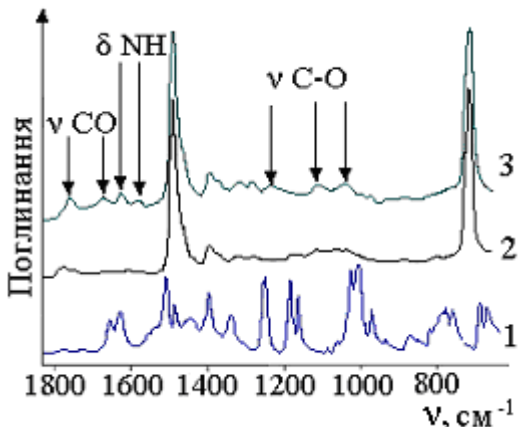
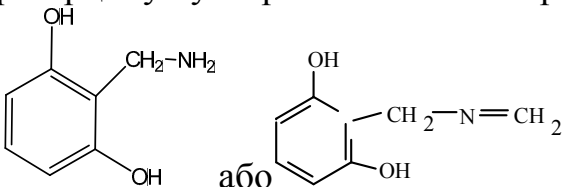


Рис. 5. ІЧ – спектри: 1-РУ; 2- ВПЕ+1% РУ-1; 3-ВПЕ

На ІЧ-спектрі композиції ВПЕ + 1 % РУ (крива 2) спостерігали ряд істотних змін, порівняно зі спектрами вихідних компонентів композиції: відбувається перерозподіл характеристичних смуг, зникнення деяких смуг і виникнення нових (з максимумами 812, 1035, 1101, 1262, 1609, 1737  $\text{cm}^{-1}$ ). Їх поява зумовлена наявністю у ВПЕ активних функціональних груп та їх взаємодією з активним комплексом РУ, який при нагріванні до 160°C і дії динамічних навантажень, в процесі їх спільної екструзії, поляризується. Поляризація гексаметилентетрамінової складової в комплексі

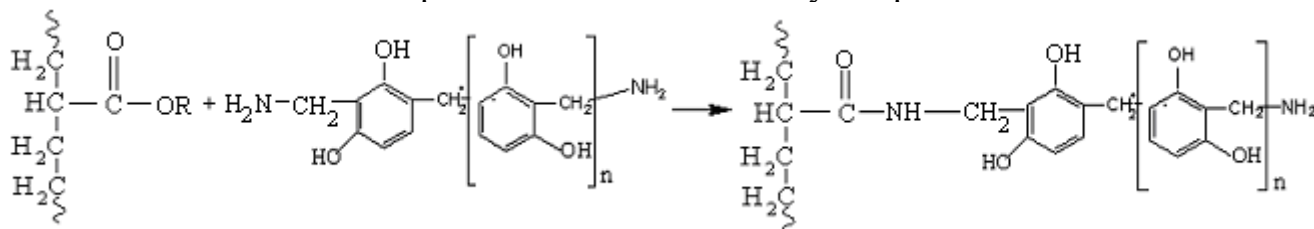
РУ знижує температуру її розкладання, а резорцин при цьому виступає донором гідрогену для утворення різних метиленамінних сполук, перебігу реакцій феноламіноформальдегідної конденсації між ГМТА та фенольними ядрами резорцину і утворення активних проміжних сполук.



Зокрема, з літературних джерел відомо про утворення сполук з ди- і триметиленамінними зв'язками, що здатні далі реагувати з резорцином з утворенням більших олігомерних

продуктів, які приєднуються до молекул ВПЕ за наявними функціональними групами з утворенням реакційноздатних фрагментів у макромолекулах полімеру, продукуючи процеси прищеплення та зшивання між ланцюгами макромолекул ПЕ та ін. Ступінь їх взаємодії зростає при збільшенні вмісту РУ у композиціях (від 0,1 до 5 % мас.).

Один із можливих варіантів взаємодії може бути представлений схемою:



**Таблиця 3.**  
**Вплив РУ на вміст гель-фракції і ПТР композицій**

Склад композиції	Показники	
	Вміст гель-фракції, %	ПТР, г/10хв.
ВПЕ	1,93	1,2
ВПЕ+0,2 % РУ	40,65	1,03
ВПЕ+0,5 % РУ	50,6	0,99
ВПЕ+1 % РУ	54,1	0,9
ВПЕ+3 % РУ	57,22	0,87
ВПЕ+5 % РУ	59,08	0,78

Хімічні перетворення і структурування ВПЕ при введенні РУ в його матрицю підтверджуються результатами вимірювань гель-фракції, та показника текучості розтопу (ПТР), наведеними в табл. 3. Видно, що при додаванні РУ вміст гель-фракції у всіх композиціях ВПЕ зростає, що пов'язано із зростанням частки прищеплених фрагментів та утворенням вузлів зшивки, на що вказують результати вимірювань ПТР композицій.

Дані ШКР показали, що введення 1 % мас. РУ до ВПЕ викликає зміни кристалічної структури полімерної матриці, про що свідчить відсутність на дифрактограмі (рис.6, крива 2) прояву дифракційного максимуму, кутове положення якого становить  $19,43^\circ$  та дифракційного максимуму при  $2\theta_{max}=26,26^\circ$ .

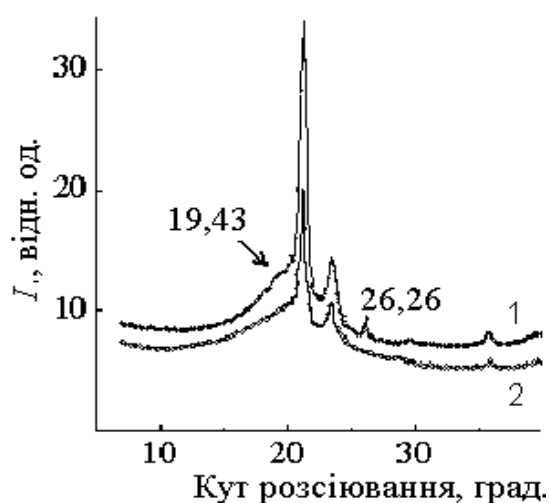


Рис. 6. Ширококутові рентгенівські дифрактограми: 1 – ВПЕ, 2– ВПЕ + 1% мас. РУ

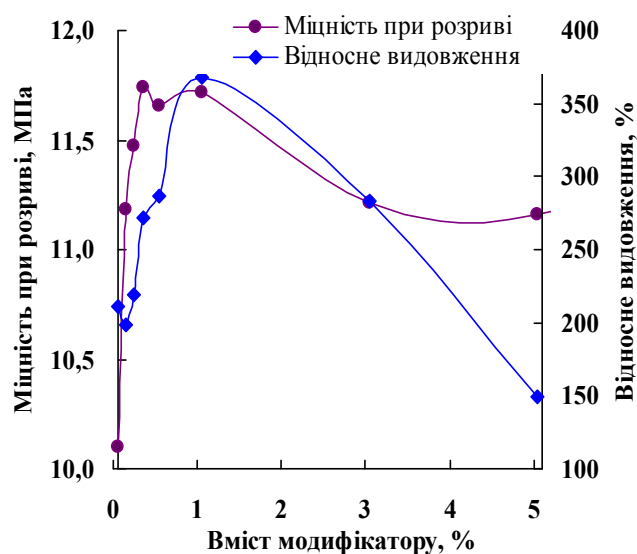


Рис.7. Залежність показників міцності та деформації композицій ВПЕ

від вмісту РУ

Отримані дані впливу модифікувальної дії РУ на міцність при розриві і відносну деформацію зразків композицій вказують на те, що їх властивості залежать від співвідношення між ВПЕ і модифікатором, при цьому залежність  $\sigma_p$  і  $\Delta\epsilon$  має екстремальний характер (рис. 7), що може бути пов'язано з впливом малих добавок (0,3 - 1,0 % мас.) РУ на процес структуроутворення ВПЕ.

**Полімерні композити на основі вторинного поліетилену, модифікованого кополімерами етилену з вінілацетатом з різним вмістом вінілацетатних груп**

Іншим напрямком роботи було створення ПКМ 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 та ін. Для вивчення впливу модифікувальної дії КЕВА марок КЕВА 11306, КЕВА 25180 та КЕВА 3345 з різним вмістом ВА груп 13, 28 та 33% відповідно на властивості композитів на основі ВПЕ формували зразки композицій з вмістом КЕВА від 1 до 20 % мас.

Аналіз даних ІЧ-спектроскопії показав (рис.8, крива 3) наявні зміни в ІЧ-спектрі композиції, про що свідчить поява дублетної смуги валентних коливань С-О зв'язку естерної групи в області  $1242\text{см}^{-1}$  -  $1258\text{см}^{-1}$  та поява інтенсивної смуги з максимумом  $1739\text{см}^{-1}$ , яка відсутня у спектрі вихідного ВПЕ, що відповідає в коливанням С=О естерних груп -O-C(O)-R.

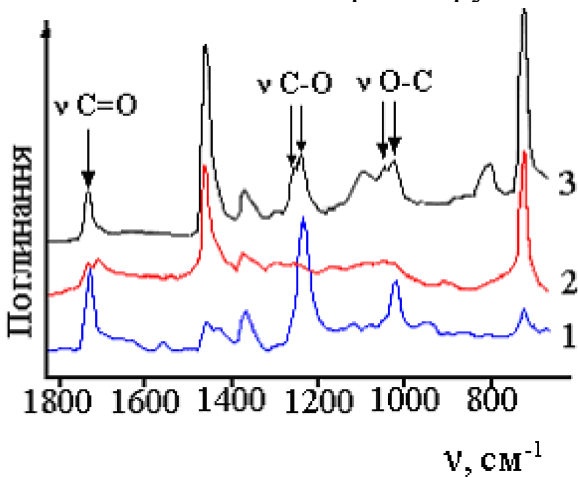


Рис.8. ІЧ – спектри: 1 - КЕВА, 2 - ВПЕ, 3 - 90% ВПЕ + 10% КЕВА

Таблиця 4.

**Вплив добавок КЕВА на реологічні характеристики композитів**

Композиція	В'язкість, Па·с	$E_a$ (сер), кДж/моль
ВПЕ	741,9	6,70
КЕВА 11306	532,4	12,39
КЕВА 28150	107,5	27,02
КЕВА 3345	243,5	21,32
ВПЕ+3мас.%КЕВА11306	592,2	7,02
ВПЕ+20мас.%КЕВА11306	553,1	7,09
ВПЕ+3мас.%КЕВА3345	603,4	7,29
ВПЕ+20мас.%КЕВА3345	551,4	9,13
ВПЕ+3мас.%КЕВА28150	489,0	9,55
ВПЕ+20мас.%КЕВА28150	548,1	8,59

Дослідження реологічних характеристик композицій показало, що введення добавок КЕВА в матрицю ВПЕ впливає на енергію активації течії розтопу (табл. 4), яка має тенденцію до зростання як від збільшення 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.

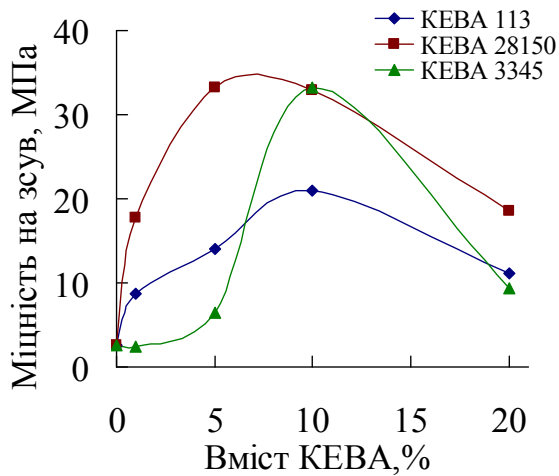


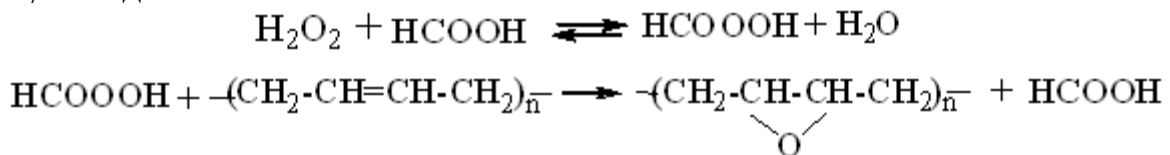
Рис.9. Залежність адгезійної міцності ВПЕ від вмісту KEBA

Результати досліджень адгезії отриманих композицій до алюмінію показали (рис. 9) суттєве покращення показників вже при додаванні 1 % мас. KEBA. Максимальні значення адгезійної міцності спостерігаємо за вмісту KEBA 5-10 % мас., які перевищують аналогічні значення вихідного ВПЕ в 8-12 разів.

### Синтез, хімічна модифікація та функціоналізація рідких каучуків та кополімерів етилену з вінілацетатом

#### *Хімічна модифікація рідких каучуків для отримання олігодієнів з функціональними епоксидними групами*

Для одержання полімерних гумонаповнених композитів з покращеними характеристиками в роботі були розроблені компатибілізатори на основі рідких каучуків (РК) з функціональними групами (епоксидними, ізоціанатними). Для їх отримання використовували промислові рідкі каучуки марок СКДН-Н і ПБН-Н, а також каучук марки "Krasol LBH-3000" з функціональною гідроксильною групою. Функціоналізацію каучуків марок СКДН-Н і ПБН проводили методом епоксидування за реакцією Прилежаєва. З цією метою каучуки оброблялися надкислотами, що утворюється реакцією *in situ* при взаємодії органічної кислоти і перекису водню (ПВ). Як органічну кислоту використовували мурашину. Схема процесу наведена нижче:



Утворення в каучуках епоксидних груп було підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та титрування.

Результати епоксидування РК мурашиною кислотою *in situ* наведені в табл. 5, 6.

Таблиця 5.

Таблиця 6.

#### Вміст епоксидних груп в модифікованому СКДН-Н

№	T, °C	Час, год.	Вміст епокс. гр., %
1	25	4	10,48
2	25	2,5	16,62
3	20	2,5	13,77
4	60	4	6,48
5	20	4	9,01

#### Вміст епоксидних груп в модифікованому ПБН

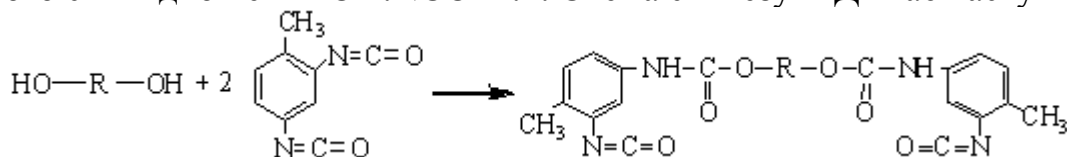
№	T, °C	Час, год.	Вміст епокс. гр., %
1	20	4	5,54
2	20	1	6,99
3	20	4	15,5
4	60	4	3,43

Дані наведені в таблицях 5 і 6 свідчать про залежність реакції епоксидування

від температури і часу її проходження. Синтезовані функціоналізовані каучуки були використані як компатибілізатори при одержанні гумонаповнених композитів на основі ВПЕ.

### Синтез макродіізоціанату низькомолекулярного каучуку

Для одержання компатибілізаторів на основі рідких каучуків з ізоціанатними групами в роботі був використаний низькомолекулярний дієновий каучук з кінцевими гідроксильними (ОН) групами "Krasol LBH-3000". На його основі були синтезовані макродіізоціанат (МДІ) та блокований МДІ. МДІ одержували шляхом взаємодії олігодієну "Krasol LBH" та 2,4-; 2,6-толуїлендіізоціанату (80/20), за мольного співвідношення  $\text{OH:NCO}=1:2$ . Схема синтезу МДІ має наступний вигляд:



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

Хімічну будову синтезованого МДІ досліджували методом ІЧ-спектроскопії. З'являються характерні для МДІ смуги  $\delta$  і  $\nu$  коливань NH-груп з максимумами при 1540, 3305  $\text{cm}^{-1}$  відповідно (крива 2), інтенсивна смуга з максимумом при 2270  $\text{cm}^{-1}$ , яка підтверджує наявність NCO-груп. Зникає широка смуга в області 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  в спектрі дієнового каучуку (крива 1), яка відповідає за  $\nu$  коливання OH-груп, що підтверджує перебіг реакції уретаноутворення. На спектрі МДІ, з'являються також інтенсивні максимуми при 1742 та 1215  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають за  $\nu$  коливання зв'язків C=O та C-O уретанової групи відповідно.

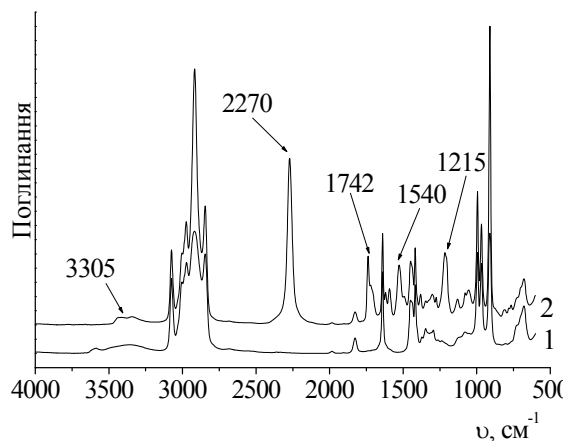


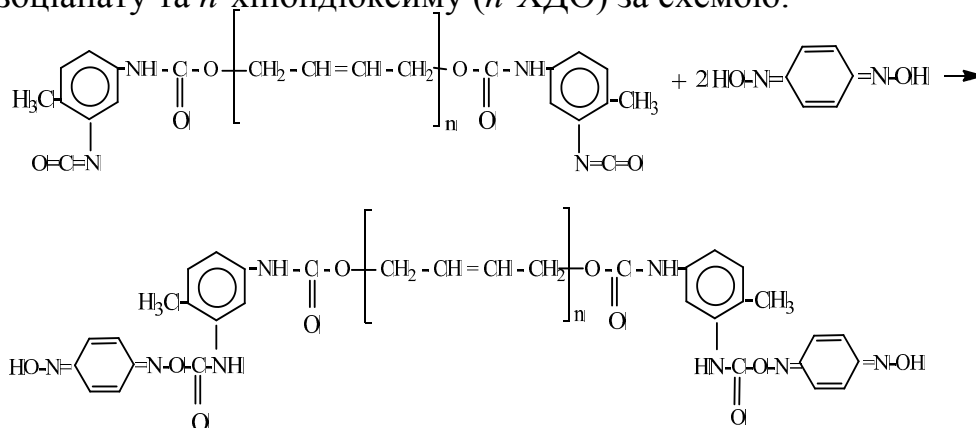
Рис. 10. ІЧ-спектри:

1 - каучук Krasol LBH-3000;  
2 - МДІ.

Отриманий МДІ був використаний для модифікації гумопластів.

### Синтез блокованого олігодієнуретаноксиму низькомолекулярного каучуку

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



Кінетичні закономірності взаємодії олігодієндізоціанату та *n*-ХДО досліджували методом ІЧ-спектроскопії (рис.11). При порівнянні спектрів *n*-ХДО, МДІ та продукту їх взаємодії, спостерігається зникнення смуг поглинання ізоціанатної групи ( $2274\text{ см}^{-1}$ ), поява смуги  $\nu$  коливань NH ( $3368\text{ см}^{-1}$ ) та C=O ( $1763\text{ см}^{-1}$ ) уретанової групи, зменшення інтенсивності поглинання C=N - ( $1611\text{ см}^{-1}$ ), що свідчить про утворення продукту реакції - олігодієндіуретаноксиму.

За температури  $120^\circ\text{C}$  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.

В свою чергу, *n*-ХДО окиснюється до *n*-динітрозобензолу, який реагує з ланцюгом ГК чи ВПЕ за схемою:

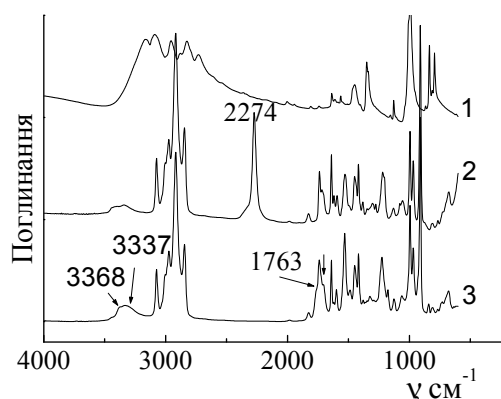
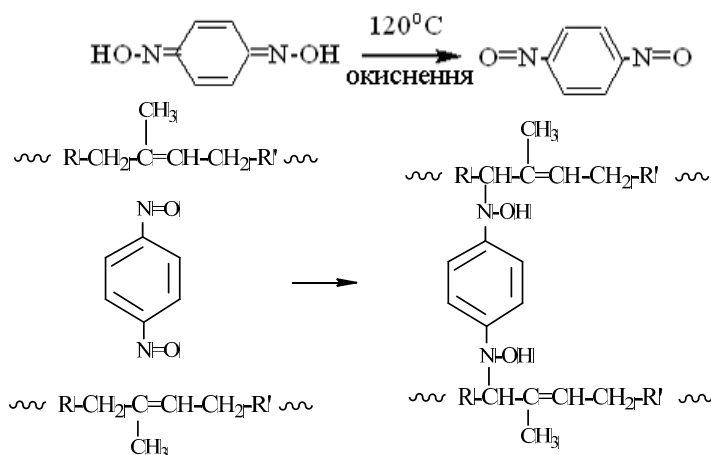


Рис. 11. ІЧ-спектри: 1- *n*-ХДО; 2 - МДІ; 3 – блокований МДІ.



Проходження наведених реакцій підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Отриманий блокований МДІ був використаний для модифікації гумопластів.

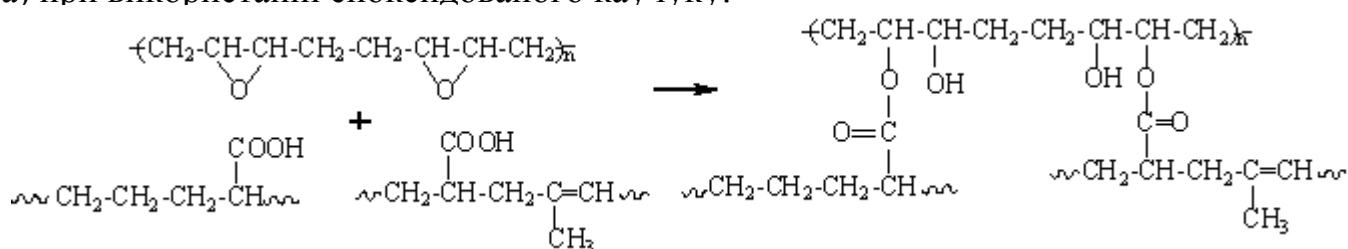
### Отримання модифікованих полімерних композитів на основі вторинного поліетилену та гумової крихти, дослідження їх морфології та властивостей

#### *Модифікація гумонаповнених полімерних композитів безфункціональними, епоксидвмісними та гідроксилвмісними низькомолекулярними каучуками*

Для визначення впливу природи функціональної групи на властивості ПКМ, були використані як компатибілізатори вихідні і функціоналізовані каучуки СКДН-Н і ПБН, що містять в своєму складі епоксидні групи, а також, гідроксилвмісний каучук марки Krasol LBH-3000 для модифікації сумішей на основі ВПЕ і дисперсної ГК (співвідношення 1:1) при створенні ПКМ. Вміст компатибілізаторів складав 1, 2, 5, 10 % мас. ПКМ отримували методом екструзії з подальшим формуванням зразків методом пресування для визначення їх властивостей.

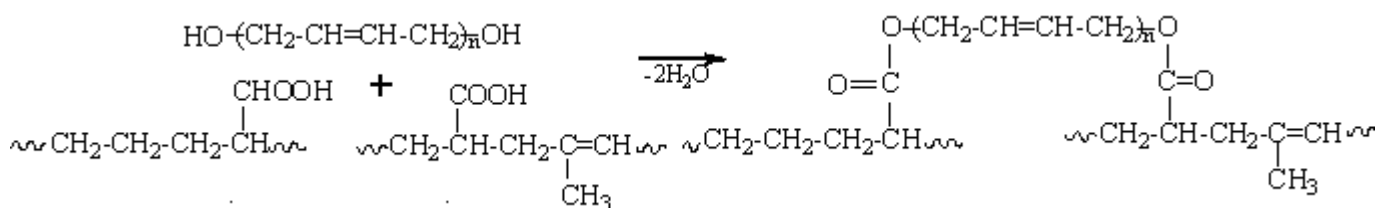
Схеми можливих взаємодій представлені нижче:

а) при використанні епоксидованого каучуку:





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



Ефективність використання синтезованих компатибілізаторів оцінювали за показниками фізико-механічних характеристик (табл. 7). З наведених даних видно, що фізико-механічні властивості залежать від типу каучуку - компатибілізатора, наявності в ньому функціональної групи, типу функціональної групи, його вмісту в суміші. Найбільш ефективними модифікаторами є СКДН-Н з епоксидними групами та Krasol LBH.

Таблиця 7.

### Фізико-механічні властивості композиційних матеріалів

Склад композицій	Міцність при розриві $\sigma_p$ , МПа	Відносне видовження $\Delta\varepsilon$ , %
ВПЕ – ГК (50:50)	6,7	15,5
ВПЕ – (ГК + 1% СКДН-Н)	6,3	18,7
ВПЕ – (ГК + 10% СКДН-Н)	6,0	24,7
ВПЕ – (ГК + 1% СКДН-Неп)	7,2	27,1
ВПЕ – (ГК + 10% СКДН-Неп)	5,1	27,8
ВПЕ – (ГК + 1% ПБН)	5,6	19,7
ВПЕ – (ГК + 10% ПБН)	5,6	21,9
ВПЕ – (ГК + 1% ПБНеп)	5,9	23,9
ВПЕ – (ГК + 10% ПБНеп)	4,5	25,2
ВПЕ – (ГК + 1 % LBH)	6,7	47,0
ВПЕ – (ГК + 10 % LBH)	3,9	75,0
ВПЕ – (ГК + 3 % МДІ)	3,2	12,3
ВПЕ – (ГК + 7 % МДІ)	3,3	14,8

Згідно з даними ТГА введення в склад композиту ВПЕ-ГК 1 % мас. вихідних рідких каучуків ПБН та СКДН-Н підвищує значення температури початку деструкції ( $T_d$ ) на 30°C, однак при введенні в гумопласт 1 % мас. епоксидованих каучуків ПБН та СКДН-Н значення  $T_d$  зростає на 44°C.

### Модифікація гумопластів блокованим ізоціанатвмісним низькомолекулярним каучуком

Для усунення можливої взаємодії ізоціанатних груп компатибілізатора з вологою повітря були синтезовані блоковані ізоціанатвмісні олігодієни на основі низькомолекулярного каучуку "Krasol LBH-3000", котрі починають реагувати з компонентами полімерної матриці за високої температури, після деблокування ізоціанатних груп. Для оцінки ефективності їх використання як компатибілізатора блокований МДІ вводили в полімерні композиції ВПЕ-ГК в кількості 3 - 20 мас. %.

Методом оптичної мікроскопії вивчено морфологічні особливості отриманих гумонаповнених композитів.

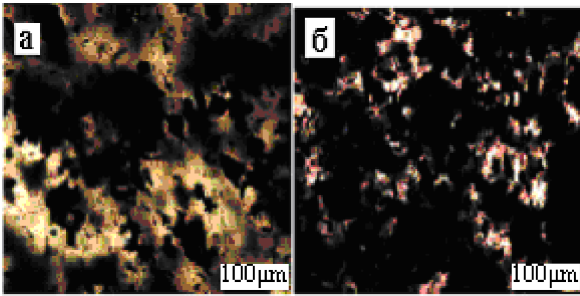


Рис.12. Мікрофотографії:  
а – вихідного композиту,  
б – модифікованого композиту

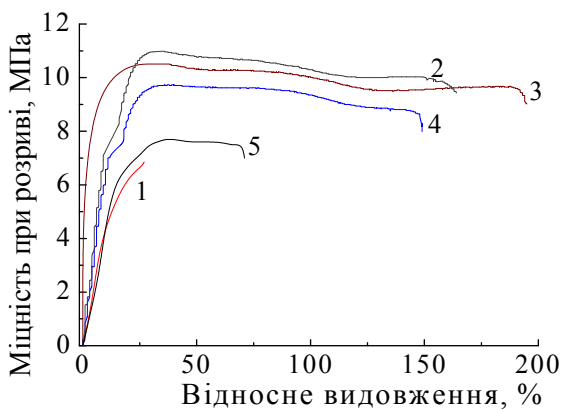


Рис.13. Криві розтягу гумонаповнених композитів: 1 - вихідний композит; 2 - 3% блок. МДІ; 3 - 7% блок. МДІ; 4 - 15% блок. МДІ; 5 - 20% блок. МДІ

З наведених мікрофотографій видно, що в композиті, який містить як модифікатор блокований МДІ (рис.12, б), в порівнянні з вихідним композитом (рис.12, 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 (рис. 13).

Деформаційно-міцнісні характеристики міцність при розриві та відносне видовження зразків композицій вказують на те (рис. 13), що максимум  $\sigma_p$  спостерігається за вмісту блокованого МДІ 3 мас.% (майже в 2 рази перевищує показники  $\sigma_p$  контрольного зразку), при цьому  $\Delta\epsilon$  зростає на 150 %.

Одержані результати свідчать про перспективність використання блокованих МДІ як компатибілізаторів гумонаповнених полімерних матеріалів і можуть бути застосовані в практичних процесах, пов'язаних зі створенням нових технологій утилізації і рециклінгу ГК та ВПЕ.

### ***Використання кополімерів етилену з вінілацетатом для компатибілізації полімерних композитів на основі вторинного поліетилену та гумової крихти***

Зважаючи на результати досліджень впливу добавок КЕВА на властивості композитів на основі ВПЕ, були проведені дослідження з вивчення їх впливу як компатибілізаторів на властивості ПКМ на основі ВПЕ та ГК. На рис. 14 і в табл. 8 представлені результати фізико-механічних досліджень ПКМ від вмісту КЕВА 3345 та КЕВА 11306.

Зростання показників  $\sigma_p$  і  $\Delta\epsilon$  пов'язано з наявністю в складі компатибілізаторів реакційноздатних груп, подвійних зв'язків та фрагментів, які близькі за хімічною будовою до полімерної матриці, що підвищує їх сумісність та сприяє утворенню фізичних, хімічних зв'язків на межі розподілу фаз.

Дані реологічних досліджень показали, що введення 10 % мас. КЕВА до складу композиту ВПЕ-ГК призводить до зниження показників напруги зсуву на  $1,7 \cdot 10^5$  Па.



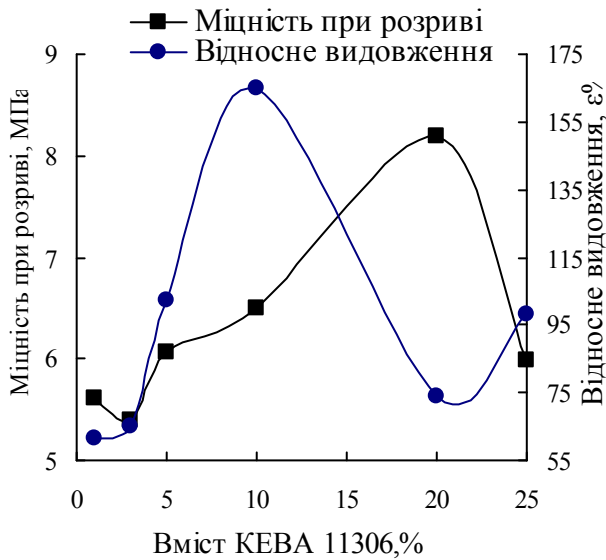


Рис. 14. Залежність фізико-механічних характеристик композитів від вмісту KEVA 11306

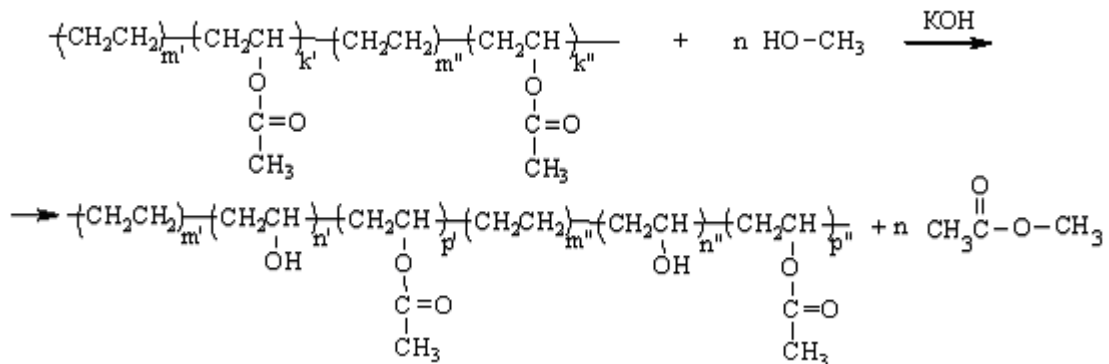
Таблиця 8.

### Деформаційно-міцнісні властивості композиційних матеріалів

Склад полімерних композицій, мас.%			Властивості композицій	
KEVA 3345	ВПЕ	ГК	$\sigma_p$ , МПа	$\Delta\epsilon$ , %
-	50	50	6,7	15,5
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

### Дослідження властивостей композиційних матеріалів на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом та гумової крихти, модифікованих блокованим макродіізоціанатом

Методом лужного алкоголізу був синтезований функціоналізований кополімер етилену з вінілацетатом (вміст вінілацетатних груп – 33 %). Схема реакції наведена нижче:



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

Перебіг хімічних реакцій при синтезі досліджували методом ІЧ-спектроскопії, вміст гідроксильних груп визначали методом ацетилювання. Отриманий частково омилений KEVA був використаний при створенні ПКМ на основі системи KEVA – ГК (співвідношення 1:1), для встановлення ефективності використання як компатибілізатора олігодієну з кінцевими блокованими *n*-хінондіоксिमом ізоціанатними групами та підтвердження хімізму процесу компатибілізації. Вміст блокованого МДІ як модифікатора складав 3-20 % мас.

Процес одержання композиту контролювали методом ІЧ-спектроскопії за зникненням  $\nu$  коливань NH зв'язку ( $3305 \text{ см}^{-1}$ ) уретанової групи блокованого МДІ та OH-груп ( $3361 \text{ см}^{-1}$ ) функціоналізованого KEVA та появи  $\delta$  коливань NH-групи ( $1466 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu$  коливань зв'язків C=O ( $1702 \text{ см}^{-1}$ ) уретанової групи в модифікованому композиті (рис. 15).

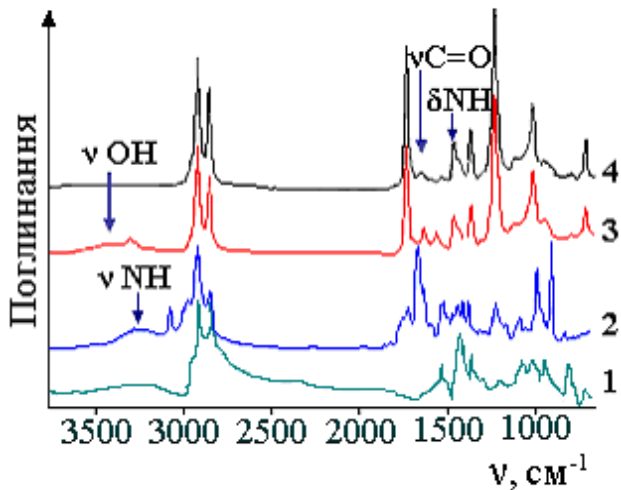


Рис. 15. ІЧ-спектри: 1- ГК, 2 – блок. МДІ, 3 - функціоналізований КЕВА, 4 - модифікований композит.

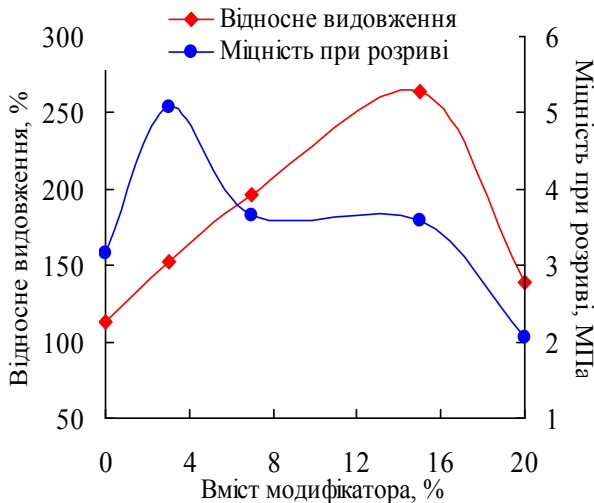
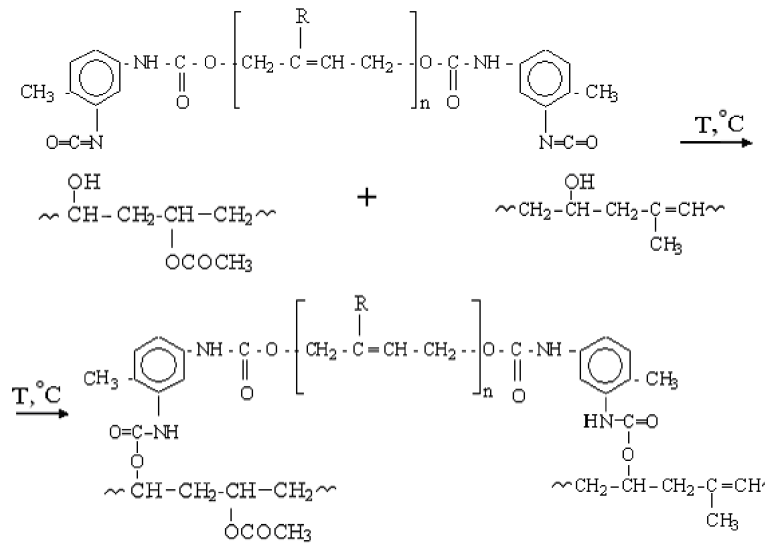


Рис. 16. Залежність відносного видовження та руйнуючої напруги при розриві гумопластів від вмісту блокованого МДІ.

Запропонована схема реакції між МДІ, що утворився в результаті деблокування, гідроксилвмісним КЕВА та ГК:



Введення блокованого МДІ приводить до підвищення  $\sigma_p$  та  $\Delta \epsilon$  у полімерному композиті в 1,5 - 2,5 рази в порівнянні з контрольним зразком без модифікатора (рис. 16), що пояснюється взаємодією функціональних груп полімерної матриці, наповнювача і модифікатора з утворенням хімічних зв'язків.

Результати фізико-механічних випробувань композицій свідчать про перспективність їх використання в практичних процесах, пов'язаних зі створенням нових технологій з утилізації відходів ВПЕ і ГК.

## 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. Супроводжуваним 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 перебігу 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 та 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 %) порівняно 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*-хінондіоксимом ізоціанатними групами як компатибілізатора і підтвердження хімізму процесу компатибілізації продемонстровано також при отриманні ПКМ на основі системи частково омиленого КЕВА з ГК. За оптимального вмісту 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 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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, механо-хімічному модифікуванні вторинного поліетилену, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, екструдуванні, пресуванні та дослідженні зразків, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, модифікуванні вторинного поліетилену і гумової крихти та приготуванні гумопластів, їх характеристизації, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, модифікуванні гумової крихти та приготуванні гумопластів, їх характеристизації, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, екструдуванні, пресуванні та дослідженні зразків, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

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. *Дисертантка брала участь у виготовленні та дослідженні зразків, написанні статті.*

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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, модифікуванні вторинного поліетилену, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, аналізі отриманих результатів їх характеристизації та написанні статті.*

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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, модифікуванні нефункціональних каучуків, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

10. Мышак 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. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, синтезі гідроксилвмісних кополімерів, їх характеристизації, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

11. Мишак В.Д. Дослідження властивостей композиційних полімерних матеріалів на основі кополімерів етилену з вінілацетатом та гумової крихти, модифікованих скритими макродізоціанатами / В.Д. Мишак, В.К. Грищенко, А.В. Баранцова, В.В. Семиног // Полімерний журнал.- 2016.-Т.38, № 1. - С. 56-60. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, модифікуванні гумопластів, їх характеристизації, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

12. Мышак В.Д. Масс-спектрометрические исследования процесса пиролиза вторичного полиэтилена модифицированного гексаметилентетрамином / В.Д. Мышак, В.В. Семиног, Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий // Полимерные материалы и технологии.- 2016. - №2. - С. 62-67. *Дисертантка брала участь у плануванні експерименту, екструдюванні, пресуванні та дослідженні зразків, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

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. *Дисертантка брала*

*участь у модифікуванні та приготуванні композитів, їх характеристикації, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

15. Патент України на корисну модель 88379 Україна МПК<sup>51</sup> 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 МПК<sup>51</sup> 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. Модифікація резинової крошки в композиціях 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-Lillafured, October 5-9, 2015.: book of abstract.- Hungary, 2015. - P. 57.

21. Семиног В.В. Модифікація 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.: тезисы докладов. - 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. Мышак, 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. Функционализация жидких каучуков и резинової крошки перекислотами in situ / В.Д. Мышак, 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.

#### АНОТАЦІЯ

**Семиног В. В. Структура та фізико-хімічні властивості полімерних композитів на основі модифікованих поліолефінів та функціоналізованих рідких каучуків.** – Рукопис.

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

Дисертація присвячена розробці композиційних матеріалів на основі вторинних термопластів і гумової крихти з покращеними фізико-механічними характеристиками, шляхом механо-хімічної модифікації вторинного поліетилену (ВПЕ) в присутності хімічно-активних сполук – гексаметилентетраміну (ГМТА) або продукту взаємодії гексаметилентетраміну з резорцином (РУ) та шляхом використання компатибілізаторів - функціоналізованих олігодієнів та функціоналізованих кополімерів етилену з вінілацетатом (КЕВА).

На основі отриманих результатів встановлено, що використання ГМТА і РУ як модифікуючих добавок до ВПЕ, дає можливість отримати структурно зшиті полімерні матеріали із підвищеними фізико-механічними характеристиками.

Синтезовано олігодієни з епоксидними функціональними групами шляхом хімічної модифікації безфункціональних рідких каучуків та блоковані *n*-хінондіоксимом функціоналізовані олігодієни з ізоціанатними групами для використання їх як компатибілізуючих добавок. Одержано полімерні гумонаповнені композити з покращеними характеристиками.

Проведено функціоналізацію КЕВА гідроксильними групами. Показано ефективність використання частково омиленого КЕВА як компатибілізатора при створенні композитів, так і полімерної матриці при створенні гумонаповнених композиційних матеріалів. Визначені оптимальні концентрації гідроксилвмісних КЕВА як компатибілізаторів та їх вплив на фізико-механічні показники композицій.

*Ключові слова:* вторинний поліетилен, гексаметилентетрамін, гумова крихта, кополімер етилену з вінілацетатом, синтез, модифікація, функціоналізований рідкий каучук, компатибілізація, структура, властивості, полімерні композити.

#### АННОТАЦИЯ

**Семиног В. В. Структура и физико-химические свойства полимерных композитов на основе модифицированных полиолефинов и функционализированных жидких каучуков.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06. - химия высокомолекулярных соединений. - Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертация посвящена разработке композиционных материалов на основе вторичных термопластов и резиновой крошки с улучшенными физико-

механическими характеристиками, путем механо-химической модификации вторичного полиэтилена (ВПЭ) в присутствии химически активных соединений - гексаметилентетрамина (ГМТА) или адукта взаимодействия гексаметилентетрамина с резорцином (РУ) и путем использования компатибилизаторов - функционализированных олигодиенов и функционализированных сополимеров этилена с винилацетатом (СЕВА).

Впервые разработан метод механо-химической модификации ВПЭ с помощью химически активных веществ – гексаметилентетрамина (ГМТА) и продукта взаимодействия гексаметилентетрамина с резорцином (РУ). Исследована структура и свойства модифицированного ВПЭ. Установлено, что под действием сдвиговых деформаций и температурных полей проходят процессы разложения ГМТА и РУ на активные фрагменты, которые инициируют процессы структурирования ВПЭ. В результате этого в фазе модифицированного полимера образуются сшитые структуры, которые влияют на вязко-упругие, теплофизические свойства и приводят к существенному повышению физико-механических характеристик композиций (увеличение прочности при разрыве на 16–33%, относительного удлинения на 150–200%). Определены оптимальные концентрации ГМТА и РУ (0,1 – 0,5 % масс.) и условия процесса модификации.

Впервые проведён синтез блокированных *n*-хинондиоксिमом функционализированных олигодиенов с изоцианатными группами для их использования в качестве компатибилизирующих добавок. Определены концентрации МДИ, блокированного МДИ, влияющие на физико-механические показатели композиций на основе ВПЭ и резиновой крошки (РК). Установлено, что композиты, содержащие в составе 3–7 % масс. блокированного МДИ, характеризуются повышенной в 2 – 3 раза прочностью на разрыв по сравнению с исходным образцом. Относительное удлинение композитов, модифицированных блокированным МДИ возросло на 180 %.

Синтезированы олигодиены с эпоксидными функциональными группами путём химической модификации безфункциональных жидких каучуков. Получены композиты на основе ВПЭ и РК, содержащие в качестве компатибилизатора жидкие каучуки с функциональными эпоксидными и гидроксильными группами. Исследование свойств композитов показало повышение физико-механических характеристик, улучшение совместимости компонентов. Установлено влияние природы функциональной группы на свойства композиционных материалов.

Проведена функционализация СЕВА гидроксильными группами. Показана эффективность его использования как компатибилизатора для композиционных полимерных материалов, так и полимерной матрицы при создании резиноподобных композитов. Определены оптимальные концентрации гидроксилсодержащих СЕВА как компатибилизаторов и их влияние на физико-механические показатели композиций.

*Ключевые слова:* вторичный полиэтилен, гексаметилентетрамин, резиновая крошка, сополимер этилена с винилацетатом, синтез, модификация, функционализированный жидкий каучук, компатибилизация, структура, свойства, полимерные композиты.



## SUMMARY

**Seminog V.V. Structure and physico-chemical properties of polymer composites based on modified polyolefins and functionalized liquid rubbers. - Manuscript.**

Thesis for obtaining scientific degrees of a candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.06. - chemistry of macromolecular compounds. - Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development composite materials based on secondary thermoplastics and rubber crumb with improved physical and mechanical characteristics, by mechanically-chemical modification of secondary polyethylene (SPE) in the presence of chemically active compounds - hexamethylenetetramine (HMTA) or product of interaction of hexamethylenetetramine with resorcinol (RU) and by the use of compatibilizers - functionalized oligodienes and functionalized copolymers of ethylene with vinyl acetate (CEVA).

On the basis of the obtained results, it was established that the use of HMTA and RU as modifying additives to the HPP, makes it possible to obtain structurally cross-linked polymeric materials with increased physical and mechanical characteristics.

Oligodienes with epoxy functional groups were synthesized by chemical modification of non-functional liquid rubbers and p-chinondioxime-functionalized oligodienes with isocyanate groups blocked for use as combinational supplements. The obtained polymeric gum-filled composites with the improved characteristics.

Functionalization of CEVA by hydroxyl groups was carried out. The effectiveness of its use as a compatibilizing agent for composite polymeric materials and a model matrix for the creation of gum-filled composites is shown. The optimal concentrations of hydroxyl-containing CEVA as compilers and their influence on the physico-mechanical parameters of compositions have been determined.

Key words: secondary polyethylene, hexamethylenetetramine, rubber crumb, ethylene copolymer with vinyl acetate, synthesis, modification, functionalized liquid rubber, compatibilization, structure, properties, polymer composites.