

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

**Мжачих Иван Евгеньевич**

**Разработка композитов на основе отходов пленок из полистирола**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Горбунова И.Ю.

Научный консультант:  
кандидат технических наук,  
доцент Костромина Н.В.

Москва – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Полистирол: структура и свойства.....	11
1.2 Модификация полистирола.....	12
1.2.1 Нанокompозиты на основе полистирола.....	13
1.2.2 Модификация термоэластопластами.....	17
1.3 Ориентированные технологии.....	21
1.3.1 Получение биоксиальноориентированной пленки.....	22
1.3.2 Термоформование пищевой упаковки.....	26
из биоксиальноориентированной полистирольной пленки.....	26
1.4 Вторичная переработка отходов полистирола.....	31
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	38
2.1 Объекты исследования.....	38
2.1.1 Отходы полистирольной пленки.....	38
2.1.2 СЭБС.....	38
2.1.3 Малеинизированный СЭБС.....	39
2.1.4 Монтмориллонит.....	40
2.2 Методы приготовления композиций.....	41
2.3 Методы испытаний и измерений.....	43
2.3.1 Определение показателя текучести расплава.....	43
2.3.1.1 Методика проведения испытаний.....	44
2.3.1.2 Обработка экспериментальных данных.....	45
2.3.2 Определение реологических свойств.....	46
2.3.2.1 Методика проведения испытаний.....	46

2.3.2.2	Обработка экспериментальных данных.....	47
2.3.3	Термомеханический анализ.....	49
2.3.3.1	Подготовка образцов для испытания .....	50
2.3.3.2	Методика проведения испытаний .....	50
2.3.4	Метод испытания на растяжение.....	51
2.3.4.1	Обработка экспериментальных данных.....	52
2.3.5	Метод определения прочности деформации образцов при ударе .....	53
2.3.5.1	Определение ударной вязкости по Шарпи .....	53
2.3.5.1.1	Методика проведения испытаний .....	53
2.3.5.1.2	Обработка экспериментальных данных .....	54
2.3.5.2	Определение ударной вязкости по Изоду.....	55
2.3.6	Метод сканирующей электронной микроскопии .....	56
2.3.7	Метод динамического механического анализа .....	57
2.3.8	Метод дифференциальной сканирующей калориметрии .....	58
2.3.9	Метод термогравиметрического анализа.....	59
2.3.10	Метод рентгенофазового анализа.....	60
2.3.11	Метод инфракрасной спектроскопии.....	60
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....		61
3.1	Изучение физико-механических характеристик модифицированных .....	61
	композиций на основе вторичного полистирола .....	61
3.1.1	Влияние стирол-этиленбутилен-стирола на физико-механические .....	61
	характеристики вторичного полистирола.....	61
3.1.2	Влияние малеинизированного стирол-этиленбутилен-стирола.....	68
	на физико-механические характеристики вторичного полистирола .....	68
3.1.3	Влияние монтмориллонита на физико-механические характеристики .....	73

вторичного полистирола.....	73
3.1.4 Совместное влияние монтмориллонита и малеинизированного стирол- ..	78
этиленбутилен-стирола на физико-механические характеристики вторичного	78
полистирола .....	78
3.2 Изучение температурных переходов модифицированных.....	87
композиций на основе вторичного полистирола .....	87
3.3 Изучение реологических свойств модифицированных композиций.....	91
на основе вторичного полистирола .....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	96
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	98
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	110

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** На сегодняшний день самый большой сектор применения пластмасс – это упаковка, на которую приходится почти 40% от общего спроса. В условиях постоянного роста мирового производства пластмасс управление отходами стало большой проблемой.

Вторичная переработка пластиковых отходов решает несколько задач: существенным образом уменьшает затрачиваемые расходы на электроэнергию и материал, и улучшает экологическую ситуацию.

Полистирол (ПС) является одним из широко распространенных полимеров, используемый в том числе и для производства пищевой упаковки, при термоформовании которой накапливаются отходы порядка 30% от общей массы. Однако, хрупкость и низкая температура тепловой деформации ограничивают применение вторичного полистирола. Для устранения недостатков данного материала в него добавляют различные модификаторы и наполнители.

**Степень разработанности темы.** Исследованием вторичного полистирола десятилетиями занимался ряд ученых, среди которых следует отметить Мусафирову Г.Я., Неверова А.С., Уткину И.Ю., Дариенко И.Н., Исагулова А.З., Ковалеву Т.В., Шипицина Ю.С., Абдуллаева Р.А., Лушкову А.В., Данилова И.В. и некоторых других. Благодаря их исследованиям в этой области удалось добиться получения композиционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками с использованием в качестве одного из основных компонентов вторичного полистирола (Дариенко И.Н., Дынина А.В., Котик Е.В., Орлова Е.В., Гудыря Т.В. Лушкова А.В., Мясоедова В.В., Таран И.А.). Накоплен обширный опыт в разработке технологии вторичной переработки полистирола (Грибова Е.А., Шипицин Ю.С., Галкина Д.В., Сайдакова К.В., Щёлоков А.И., Уткина И.Ю., Шагарова Г.М., Иванов А.Н., Хамзин И.Р.). Проведен ряд исследований, нацеленный на модификацию вторичного полистирола для улучшения свойств

получаемых на его основе изделий (Абдуллаев Р.А., Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Мусафирова Г.Я., Неверов А.С.).

Представленная в научно-технической литературе информация по изучению отходов биоксиальноориентированной полистирольной пленки носит обрывочный характер. Недостаточно внимания уделяется вопросу использования термоэластопластов (ТЭП) для модификации свойств вторичного полистирола. Применения комплексного модификатора термоэластопласта и нанонаполнителя с целью увеличения технологических, эксплуатационных свойств отходов биоксиальноориентированной полистирольной пленки с целью достижения уровня характеристик первичного полимера в литературе не обнаружено.

**Цель работы.** Изучение возможности использования вторичного полистирола, образующегося после термоформования пищевой упаковки, путем улучшения его реологических свойств и ударных характеристик. Разработка технологии получения и переработки модифицированных композиций на основе вторичного полистирола с улучшенными физико-механическими свойствами.

**Задачи работы.** Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Исследовать влияние стирол-этиленбутилен-стирольных термоэластопластов на физико-механические характеристики вторичного полистирола.

2. Определить влияние нанонаполнителя монтмориллонита на физико-механические и технологические свойства вторичного полистирола.

3. Изучить температурные переходы и структурно-морфологические характеристики модифицированных и наполненных композиций на основе вторичного полистирола.

4. Исследовать реологические свойства модифицированных композиций на основе вторичного полистирола с целью улучшения их переработки.

5. Определить перспективы дальнейшего развития и использования композитов на основе модифицированных и наполненных вторичных полистиролов.

**Научная новизна.**

- разработан метод модификации вторичного полистирола комплексным модификатором (термоэластопластом и монтмориллонитом), позволяющий увеличить деформационно-прочностные свойства композиционного материала и приблизиться к уровню характеристик первичного полимера.
- формирование структуры вторичного полистирола, в которой монтмориллонит является структурообразователем системы, приводит к равномерному распределению термоэластопласта в матрице.
- показано, что полученная морфология модифицированного композиционного материала определила симбатный характер изменения прочности и ударной вязкости при улучшении технологических свойств разработанной композиции на основе вторичного полистирола.

**Теоретическая и практическая значимость.** На основании полученных научных результатов и проведенных исследований решена комплексная задача, включающая разработку методов получения композиционных материалов на основе отходов ПС, оценки их технологических и эксплуатационных свойств. Полученный композиционный материал на основе вторичного ПС, модифицированного малеинизированным термоэластопластом с нанонаполнителем органоглиной, обладает широким спектром прочностных и деформационных характеристик. Введение от 3 до 5% термоэластопласта во вторичный ПС приводит к значительному повышению ударной вязкости и удлинению при растяжении. Введение малеинизированного стирол-этиленбутилен-стирола в качестве совместителя для обеспечения хорошей адгезии компонентов композиции позволило разработать материал, обладающий одновременно достаточной прочностью и повышенной ударной вязкостью. Расширенные испытания модифицированных термоэластопластами и монтмориллонитом отходов ПС показали изменение текучести, реологических свойств композитов и их морфологии. На основе модифицированного вторичного ПС разработаны композиционные материалы различного функционального назначения, обладающие широким спектром прочностных и деформационных

характеристик. Использование отходов ПС с улучшенными технологическими характеристиками позволит решить экологическую ситуацию в России. В результате проделанной работы получен акт внедрения от предприятия ООО «РамУпак», Россия.

**Методология и методы исследования.** В качестве объектов исследования использованы полистирол марки 30FEB (ПАО «Нижнекамскнефтехим») и отходы биоксиальноориентированной полистирольной пленки, полученные после термоформования пищевой упаковки. Для улучшения технологических и прочностных характеристик использовали стирол-этиленбутилен-стирольный термоэластопласт (СЭБС) марки Globalprene 7551 производства LCY Chemical Corp. (Тайвань), а также стирольный триблок-сополимер с малеиновым ангидридом (мСЭБС), привитым на середину резинового блока марки FG1901 G производства China.k (Китай). В качестве модификатора была использована органоглина «монтмориллонит» (ММТ) марки Монамет 101 компании АО «Метаклэй» (Россия).

Композиции приготавливали следующим образом: исходный ПС, вторичный ПС, а также модификаторы помещали в емкость, где смесь перемешивали механическим способом типа «пьяная бочка». Приготовленную композицию засыпали в бункер экструдера-смесителя фирмы BUSS ASV 46/35, где после пластикации расплав через фланцевый коллектор с входным отверстием поступал во вторичный одношнековый экструдер PR 46/11. После чего расплав в виде прутка, охлаждался в воде, дробился в роторной ножевой дробилке и поступал в циклон для сушки.

Определение показателя текучести расплава вторичного ПС и композиций на его основе осуществляли на приборе ИИРТ-М при температуре 200°C и нагрузке 5,0 кг с использованием капилляра длиной  $(8 \pm 0,025)$  и внутренним диаметром  $(2,095 \pm 0,005)$  мм. Для построения термомеханических кривых использовали консистометр Хепплера марки «Rheotest KD 3.1». Динамический механический анализ проводился с помощью прибора DMA GABO EPLEXOR 25N (Netzsch, Германия). Термический анализ материалов осуществлялся с



помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 214 Polyma фирмы Netzsch, Германия. Исследование термостойкости проводилось на приборе Дериватограф-К (МОМ, Венгрия) при скорости нагрева 10 °С/мин на воздухе на образцах массой ~25 мг. Структуру модифицированных образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном системой автоматических щелей для монохроматизации и фокусировки ( $\lambda[\text{CuK}\alpha] = 1.5418 \text{ \AA}$ ), а также позиционно-чувствительным детектором LynxEye, в угловом диапазоне 6-60° с шагом 0.02° по углу 2 $\theta$  с использованием геометрии на отражение. ИК-спектры измерены на инфракрасном фурье-спектрометре VERTEX 70v фирмы BRUKER методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Морфологию исследуемых материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Prisma E (Thermo Scientific, Чехия) в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 2-5 кВ.

Определение технологических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов проводилось по стандартным методикам согласно требованиям соответствующих ГОСТ.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. проведение комплексного исследования, технологических, эксплуатационных и физико-механических свойств вторичного полистирола, образующегося после термоформования пищевой упаковки;
2. разработка композиционных материалов на основе вторичного ПС с улучшенными физико-механическими свойствами;
3. выявление влияния модифицирующих добавок на физико-механические и структурные характеристики модифицированных термоэластопластами композиций на основе вторичного ПС.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования, таких как термомеханический анализ, метод ТГА, ДМА, ДСК, сканирующая электронная микроскопия, реологические

исследования. Исследования проведены в сертифицированных лабораториях и на поверенных приборах.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: XIV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ - 2018», (Москва, 2018 г.); XVI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ - 2022», (Москва, 2022 г.); Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы теории и практики развития научных исследований» (Омск, 2022 г.); IV Международная научно-практическая конференция «Наука и техника: новые вызовы современности» (Москва, 2022 г.); II Международная научно-практическая конференция «Форум молодых исследователей» (Пенза, 2022 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья, индексируемая в международной базе Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Опубликовано одна монография.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Общий объем работы 110 страниц, включая 70 рисунков, 13 таблиц, библиографию из 115 наименований и 1 приложение.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Полистирол: структура и свойства

Химическая структура полистирола (ПС) или полистирола общего назначения представляет собой полиэтиленовую основу с боковыми прикрепленными фенильными кольцами, которые отвечают за высокие  $T_{ст}$  (100 °С) и показатель преломления ( $n_D^{25} = 1,590$ ) (Рисунок 1.1).

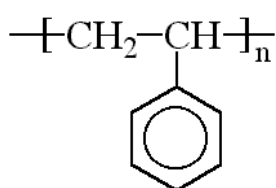


Рисунок 1.1 – Структурная формула полистирола

Жесткость, блеск и твердость являются основными характеристиками ПС общего назначения. Наряду с высокими физико-механическими показателями и водостойкостью, а также превосходными изоляционными и оптическими свойствами (пропускает около 90% видимого света), одним из достоинств ПС общего назначения признана его устойчивость к воздействию агрессивных сред. Но при этом ПС хорошо растворим в своем мономере, ароматических углеводородах, ацетоне и сложных эфирах [1-3]. Благодаря этому, он используется в таких изделиях, как прозрачная упаковка для пищевых продуктов, стаканы, душевые кабины, крышки ламп и т.д. [4].

Для преодоления хрупкости ПС модифицируется путем введения бутадиенового каучука, тем самым получают материал, называемый ударопрочным полистиролом или ударопрочным полистиролом (УПС). УПС непрозрачен, поскольку свет рассеивается на резиновых частицах с различными показателями преломления. Однако уменьшением размера частиц можно повысить прозрачность материала [5-6]. На механические свойства УПС влияют молекулярная масса раствора, количество вводимого пластификатора и

содержание гель-фракции каучука. Размер (2-5 мкм) и распределение частиц каучука сказываются на свойствах УПС. Небольшие размеры частиц позволяют создать УПС с высоким блеском и прозрачностью. Ударная вязкость или энергия разрушения таких продуктов является низкой и средней. На рисунке 1.2 показано влияние размеров частиц каучука на ударную вязкость или энергию разрушения.

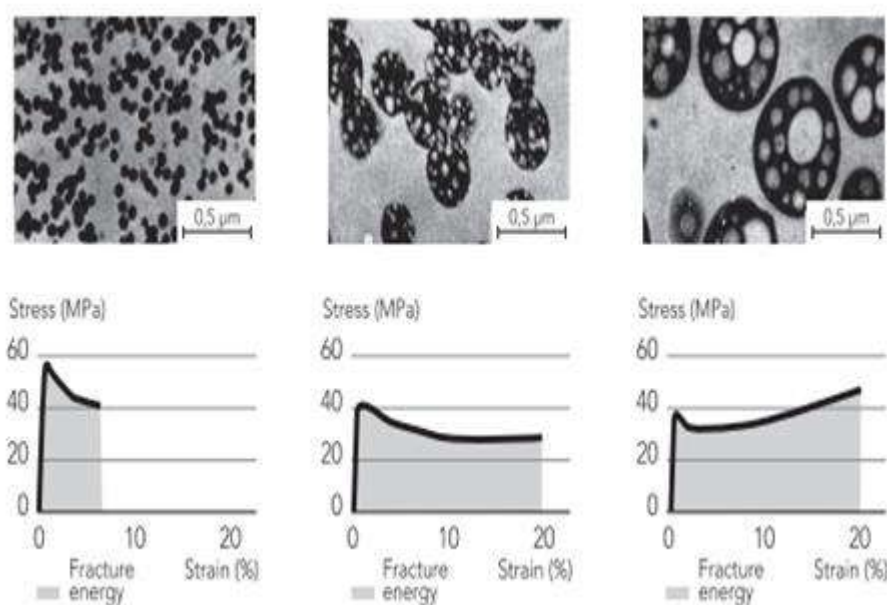


Рисунок 1.2 – Влияние размера частиц каучука на ударную вязкость или энергию разрушения

Стирол легко сополимеризуется с большинством мономеров, что делает возможным получение материалов с повышенными характеристиками, чем у полистирола, при этом сохраняя такие его характерные свойства как твердость, формоустойчивость, простоту переработки [7].

Стирол-бутадиеновые блок-сополимеры сочетают в себе жесткость УПС с прозрачностью ПС общего назначения. Их молекулярные структуры состоят из стирола (до 85%) и диспергированного полибутадиена, что делает ударопрочную смолу с высокой прозрачностью. Такой материал, благодаря своей кристально-чистой прозрачности, блеску, хорошей прочности на разрыв, идеален для различных сфер применения [5, 8-10].

## 1.2 Модификация полистирола

Одним из основных направлений развития полимеров с целью придания определенных желательных свойств современному полимеру является модификация. Полимерные смеси стали популярными формами новых термопластичных конструкционных материалов и представляют собой быстро меняющуюся область [11-13].

Большинство композитов содержат полимерную матрицу и модификатор, добавляемый главным образом для улучшения технологических, эксплуатационных и физико-механических свойств материала. Необходимо выбирать наиболее целесообразные методы модификации полимеров, благодаря которым расширяются области их применения и решится проблема создания материалов с заданными свойствами [14].

### **1.2.1 Нанокompозиты на основе полистирола**

Полимерный нанокompозит представляет большой интерес благодаря улучшению существенных свойств материала по сравнению с первичным полимером или обычными композиционными материалами. Нанокompозит состоит из наноразмерного наполнителя, гомогенно диспергированного внутри полимерной матрицы [15-16].

Глины являются наиболее широко изученным материалом в качестве наполнителя при производстве полимерного нанокompозита. Они экономичны, легкодоступны и являются экологически чистым материалом. Обычно используются глины монтмориллонит (ММТ) [17].

Дисперсия глины в полимерной матрице определяет типы композитных материалов: (а) обычный микрокомпозит (без расслоения): частицы наполнителя агломерируются, вызывая концентрацию напряжений и, как следствие, снижая механические характеристики; (b) интеркалированные полимерные / глинистые

наноккомпозиты: молекулы полимера помещаются между отдельными силикатными слоями; (с) расслаивающийся полимер / глинистый наноккомпозит: силикатные слои не находятся в контакте (Рисунок 1.3).

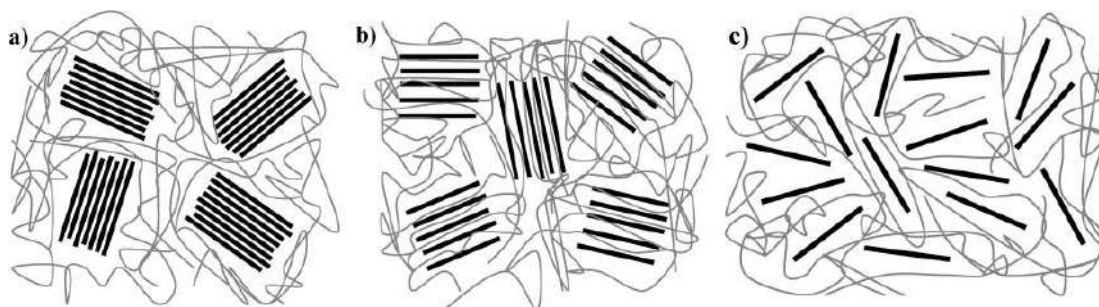


Рисунок 1.3 – Типы наноккомпозитных материалов

Две крайности организации силикатного слоя в композитной структуре: интеркаляция - вставка одной или нескольких полимерных цепей в галереи оригинальных тактоидов, приводящая к некоторому продольному расширению галерей (Рисунок 1.4 (а)); отслаивание (расслаивание) - разрыв порядка укладки исходного слоя и равномерная дисперсия слоев в полимере (Рисунок 1.4 (b)) [18-20].

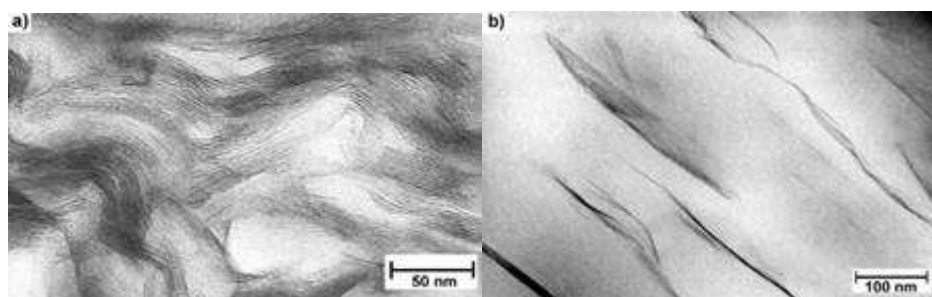


Рисунок 1.4 – Основные типы морфологии, наблюдаемые после добавления глины в полимер

Методы получения наноккомпозита:

- полимеризация в массе,
- интеркаляция расплава,
- литье раствора.

1. Полимеризация в массе

Модифицированная глина диспергируется внутри мономера (или раствора)

мономера), так что мономер может проникать в межслоевое расстояние глины, вызывая расслаивание. Затем происходит реакция полимеризации между слоями глины.

## 2. Техника интеркалирования расплава

Данная методика включает смешивание глины с полимером в расплавленном состоянии. В случае сродства между глиной и полимером, макромолекулы диффундируют между слоями глины, образуя интеркалированную структуру или достигая отслаивания (Рисунок 1.5) [21].

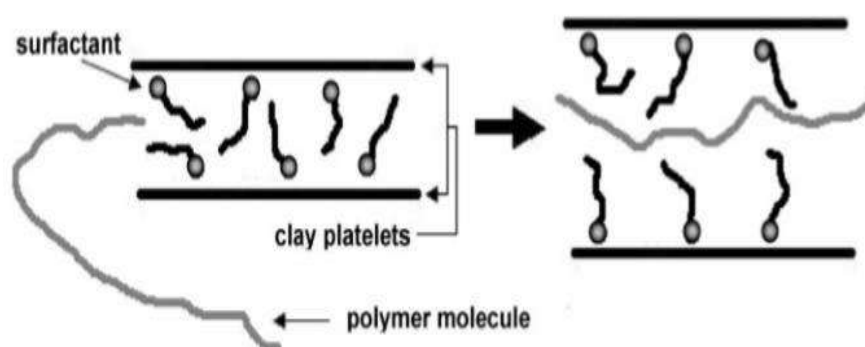


Рисунок 1.5 – Схема процесса интеркаляции

Преимуществами данного метода являются отсутствие использования органических реагентов или растворителей, которые могут вредить окружающей среде, и совместимость с большинством промышленных процессов [22-24].

## 3. Литье

В случае растворения полимера в определенном растворителе, в этом растворителе может также набухать органофильная глина таким образом, что пластинки глины полностью отслаиваются, поэтому можно смешивать полимер и глину в одном растворе. Молекулы полимера затем адсорбируются на поверхности глины, а растворитель удаляется выпариванием.

При использовании этого метода выбор растворителя и катионного поверхностно-активного вещества глины должен зависеть от исследуемого полимера, поскольку иногда растворитель адсорбируется на поверхности глины предпочтительно поверх полимера, предотвращая интеркалирование [25].

Наиболее часто используемыми глинами для образования полимерного нанокompозита являются монтмориллонит, гекторит и сапонит. Их кристаллическая структура состоит из слоев, составленных из двух кварцевых тетраэдров, сплавленных с октаэдрическим листом из оксида алюминия или оксида магния. Укладка слоев приводит к регулярной ван-дер-ваальсовой щели между слоями, называемой промежуточным слоем или галереей. Изоморфное замещение внутри слоев генерирует отрицательные заряды, которые обычно уравниваются катионами, существующими в промежуточном слое (Рисунок 1.6) [26].

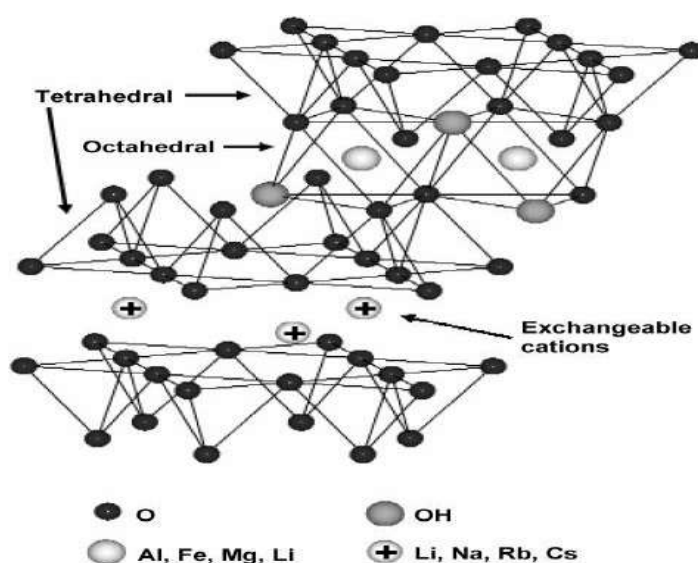


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура глины

Увеличение механических свойств нанокompозитов привлекло исследователей со всего мира к этому новому классу материалов. Нанокompозит полистирол / монтмориллонит (ПС / ММТ) показал улучшение механических свойств и термической стабильности по сравнению с исходным полистиролом. Оптимальное содержание органо-монтмориллонита в этом случае составляет 5 мас.% и 7,5 мас.% [27].

Важно понять реологию полимеров после добавления нанонаполнителя, так как она определяет технологические параметры нанокompозита. Текучесть нанокompозита также связана с его морфологией. Достаточно мало исследований



было проведено в отношении реологии нанокомпозитов полистиролов, содержащих глину [28-32].

В статье [25] подробно изучили реологические исследования нанокомпозитов ПС / глина, приготовленных из органически модифицированной глины. Изучалась энергия активации ПС при различных скоростях сдвига (0,06–20 см / мин) с различным количеством глины. Однако, не была заметна определенная тенденция, наблюдаемая для энергии активации. В работе также изучали предел текучести расплава (ПТР) при различных температурах для различных нанокомпозитов и наблюдали уменьшение ПТР вместе с увеличением количества органоглины. Это может быть связано с увеличением вязкости, вызванным добавлением нанонаполнителя.

Авторы статьи [33] наблюдали рост молекулярного веса полистирола, который они приписывают сшиванию в результате реакции рекомбинации радикалов; глина предотвращает подвижность цепи и, таким образом, ограничивает движение радикальных фрагментов, образующееся в результате разрыва цепи.

Авторы статьи [34] рассмотрели методы смешения полистирола с каучуками и показали, что они оказывают значительное влияние на модификацию матрицы. Обнаружено, что добавление каучука и наноглины отдельно в полистирол дает лучшие свойства за счет лучшей дисперсии наноглины.

С точки зрения механических свойств, основным недостатком, общим для всех полимерных нанокомпозитов, является низкая предсказуемость результирующих параметров, обусловленная неравномерным распределением и агломерацией частиц наполнителя в матрице, вызывающие области с уменьшенным межфазным взаимодействием между матрицей и наполнителем [35].

### **1.2.2 Модификация термоэластопластами**

Одним из основных недостатков полистирола является его хрупкость, что ограничивает применение этого материала. Поэтому для полистирола в качестве модификатора часто используются каучуки. Известно, что введение частиц каучука может способствовать снижению образования трещин в ПС, что приводит к изменению свойств материала [36].

Наиболее перспективными на данный момент являются смеси с эластомерными полимерами - термоэластопластами (ТЭП), подтверждение чему можно найти в работах [37, 38]. ТЭП – это блок-сополимер, состоящий из двух концевых жестких поливинилароматических блоков и центрального эластомерного полидиенового блока, разделяющийся на фазы со свойствами, присущими каждому гомополимеру. Содержание поливинилароматических блоков свыше 30 % в ТЭП приводит к образованию ассоциируемых доменов, диспергированных в матрице полимера (Рисунок 1.7) [39].

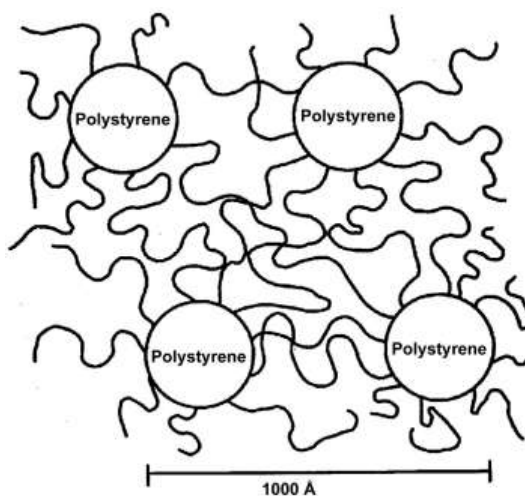


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение структуры ТЭП

Домены поливинилароматических блоков в твердом стеклообразном состоянии являются наполнителем, который химически связан с полидиеновыми блоками. Именно за счет полидиеновых блоков образуется непрерывная эластичная фаза с единой пространственной сеткой [39].

В качестве стирольных термопластичных эластомеров широкое применение получил стирольный блок-сополимер стирол-этиленбутилен-стирол (СЭБС). Как

новый тип термопластичного эластомера, СЭБС был получен путем селективного гидрирования ненасыщенных двойных связей в сегменте полибутадиенового каучука из стирол-бутадиен-стирола (СБС). Каждая молекулярная структура СЭБС была составлена из молекулярной единицы стирола и молекулярной единицы каучука. Таким образом, эта структурная характеристика определила, что СЭБС обладает свойствами термопластичных эластомеров и вулканизированной резины [40].

По сравнению с СЭБС, СБС имеет повышенную эластичность при низких температурах, меньшую теплостойкость, но при этом хорошую перерабатываемость, из-за чего может применяться для литья тонкостенных изделий. СБС обладает хорошей совместимостью с полистиролом и плохой совместимостью с полиолефинами. При высоком содержании стирола СБС является жестким материалом, и может быть отнесен к ударопрочным полистиролам.

СЭБС имеет повышенную стойкость к УФ, атмосферостойкость и озоностойкость, а также хорошо совмещается с полиолефинами (ПП). Данный материал демонстрирует превосходную химическую и экологическую стабильность, вследствие чего допускается для контакта с пищевыми продуктами.

В работе [41] были изучены механические свойства смесей ПС/СБС при разном содержании СБС. Было замечено, что механические свойства зависят от содержания СБС: с увеличением содержания СБС у смеси наблюдалось значительное повышение относительного удлинения при разрыве и ударной вязкости образцов с надрезом, однако прочность при растяжении уменьшается (Рисунок 1.8). Это вызвано тем, что СБС обладает высокой прочностью и эластичностью, однако его жесткость ниже, чем у ПС.

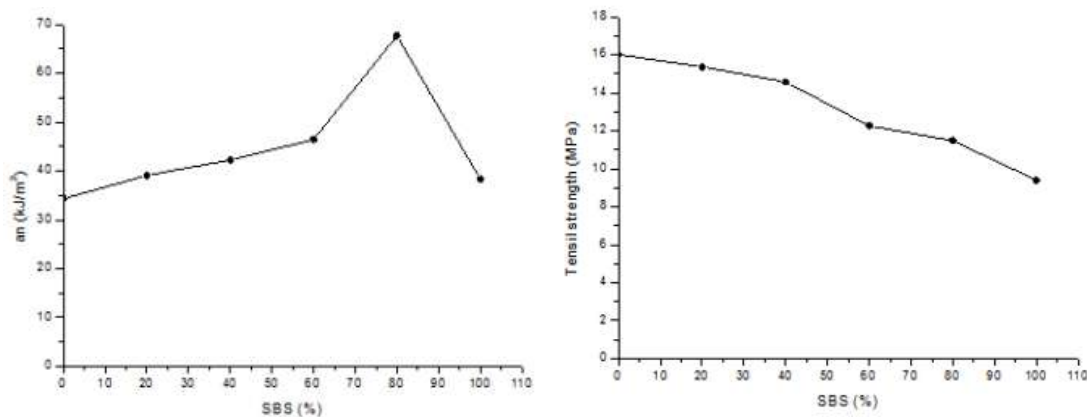


Рисунок 1.8 Влияние содержания СБС на ударную вязкость и прочность при растяжении композиций ПС/СБС

В статьях [38-40] изучали зависимость ударных свойств композитов от содержания СЭБС (Рисунок 1.9).

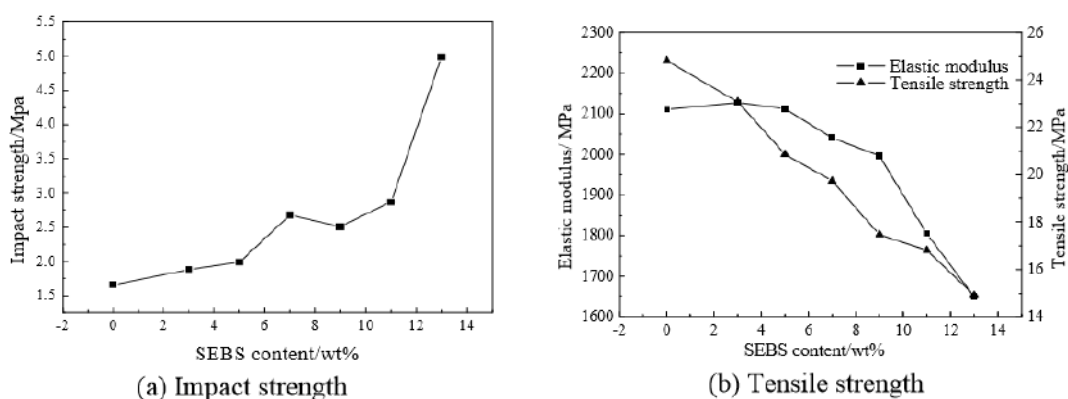


Рисунок 1.9 – Механические свойства ПС/СЭБС композитов

Исследователи обнаружили увеличение ударной вязкости композитов ПС/СЭБС от содержания СЭБС, при этом наблюдалось изменение структуры композиций (Рисунок 1.10 a-d). Предполагалось, что молекулы СЭБС имеют сродство с молекулами ПС за счет этого улучшается диспергирование частиц СЭБС в полистирольной матрице. Наблюдалось понижение предела прочности композиционных материалов, по сравнению с чистым полистиролом. Увеличение содержания СЭБС привело к снижению модуля упругости композитов.

Морфология композитов, показана на рисунке 1.10.

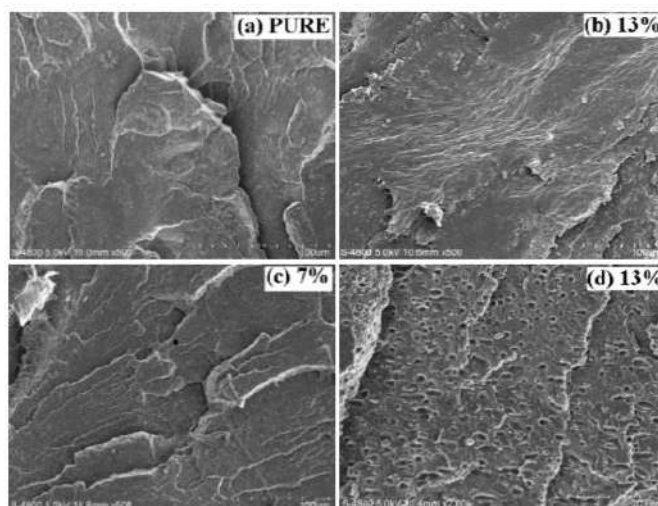


Рисунок 1.10 – Микрофотографии ударной поверхности (СЭМ)

Ударная трещиностойкость изменяется от хрупкого разрушения до пластических деформаций. Увеличение количества трещин очевидно связано с содержанием СЭБС. Однако равномерное распределение частиц СЭБС в матрице ПС может улучшить ударную вязкость композитов за счет взаимодействия стирольных цепей блок-сополимера и самого ПС [40].

В статье [42] описывается разработка смеси СЭБС/ПС с превосходными механическими свойствами путем изменения микроструктуры за счет изменения содержания полистирола в смесях. В работе сообщается о развитии фибриллярной морфологии, в которой полистирол взаимодействует с СЭБС. В работе обнаружено, что в композиции СЭБС + 50% ПС некоторые из фибрилл непрерывны по длине образца и соединены друг с другом, что указывает на непрерывную морфологию. Как считают авторы, такая фибриллярная морфология с одновременной непрерывностью будет обладать улучшенной синергической комбинацией свойств СЭБС и превосходной жесткостью полистирола по сравнению со смесями.

### 1.3 Ориентированные технологии

Ориентированные полимерные пленки для упаковки применяются в промышленности достаточно широко. Ориентация в двух направлениях применяется для улучшения характеристик пленки, удовлетворяющих требованиям современной гибкой упаковки [43-46].

Улучшенные механические свойства в сочетании с барьерными и оптическими свойствами и сравнительно низкой стоимостью сырья привели к тому, что ориентированные пленки составляют значительную долю среди пленок, используемых в упаковочном производстве. Улучшение свойств достигается благодаря ориентации цепочек молекул, которые для неориентированного полимера являются случайными [47, 48].

### **1.3.1 Получение биаксиальноориентированной пленки**

В ориентирующих технологиях, как правило, можно различить направление ориентации и соответствующий процесс растяжения. Растягивание пленки в машинном направлении обычно выполняется, используя валки с увеличивающимися скоростями (MDO - Machinery-Direction Orientation) [49].

Принципиальная схема оборудования MDO технологии включает три пары валков. На первом этапе пленка проходит через специальные так называемые компенсационные валки, которые регулируют ее равномерную подачу, также она проходит между прижимными валками, регулирующими скорость ее подачи. Далее следует пара валков большого диаметра, где осуществляется нагрев. Валки вращаются с такой же скоростью, что и прижимные, нагревая по очереди пленку с обеих сторон до требуемой температуры. Покрытие валков из тефлона обеспечивает постоянную подачу заготовки без прилипания. Ориентирование пленки происходит путем протягивания пленки через следующую пару валков, вращающихся с разной скоростью (соотношение скоростей вращения валков

составляет 5:1), тем самым обеспечивая необходимый коэффициент вытяжки. Появление "перешейка" сведено к минимуму благодаря уменьшению расстояния (зазора) между валками. На заключительном этапе пленка проходит через термофиксирующие валки при повышенной температуре для окончания процесса ориентации. После этого ориентированная пленка проходит процесс охлаждения, режется и отправляется на намоточное устройство (Рисунок 1.11) [50].

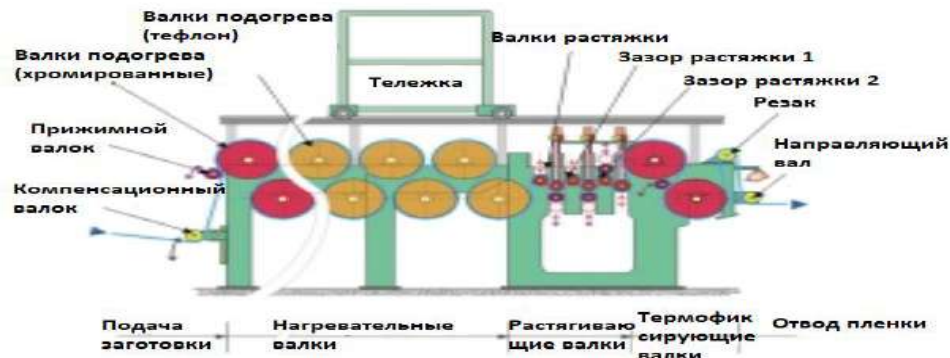


Рисунок 1.11 – Схема агрегата для непрерывной продольной ориентации

При поперечном ориентировании используется «ширильная рама» (TDO – Transvery Direction Orientation) (Рисунок 1.12).

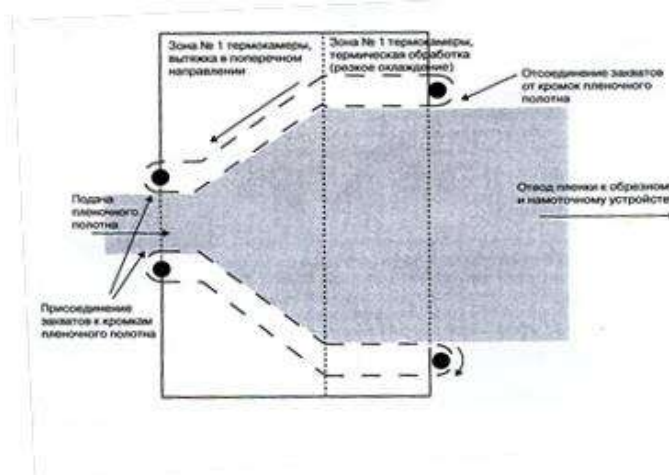


Рисунок 1.12 – Изображение специализированной рамы для дополнительной ориентации пленки в поперечном направлении

Края продольно ориентированного полотна захватываются зажимами (клубпами), находящимися на бесконечной замкнутой цепи. Затем поверхность пленки нагревается до температуры растяжения, здесь пленку поперечно

ориентируют до требуемой степени вытяжки. Далее следует этап термофиксации ориентированной пленки в термокамере. В завершении пленку быстро охлаждают для замораживания образовавшихся структур. На выходе из «ширильной рамы» клуппы раскрываются, пленка освобождается, происходит обрезка и намотка [51].

Двухосная ориентация в машинном и поперечном направлениях может выполняться либо последовательно, либо одновременно. Последовательный процесс имеет наибольшую распространенность для всех типов ориентированных пленок.

При одновременной вытяжке в продольном и поперечном направлениях операция проводится в одном агрегате. На рисунке 1.13 представлено схематическое изображение технологической линии для ориентации пленки относительно двух осей [49].

Реализуют процесс в специализированной раме для ориентации материала. Зажимные клуппы в данном устройстве обладают конструкцией, позволяющей постепенно увеличивать расстояние между ними в продольном направлении и осуществлять ориентацию в поперечном. Таким образом, вытяжка пленки осуществляется одновременно на одной зоне агрегата. По окончании осуществляется также термофиксация, резкое охлаждение, обрезка и намотка [49, 50].



Рисунок 1.13 – Схематическое изображение технологической линии для ориентации пленки относительно двух осей

По мере ориентирования в пленке происходят значительные изменения в структуре, вследствие которых наблюдаются изменения некоторых физико-механических свойств (Рисунок 1.14).



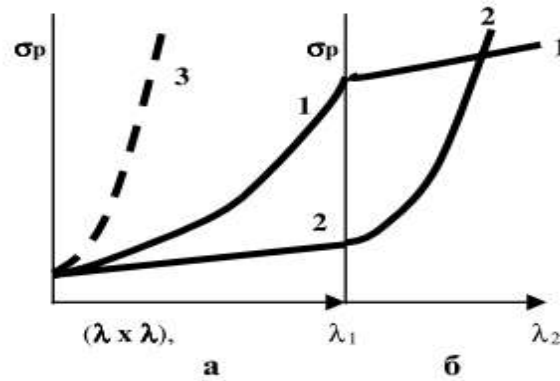


Рисунок 1.14 – Зависимость изменения прочности при растяжении  $\sigma_p$  пленок от степени вытяжки при (1) продольном  $\lambda_1$  и (2) поперечном  $\lambda_2$  ориентировании раздельной и (3) одновременной двухосной вытяжке ( $\lambda_1 = \lambda_2$ )

При раздельной ориентации прочность пленки, проходящей через специальную установку для осуществления продольной вытяжки (а), увеличивается в направлении ориентирования (кривая 1), в поперечном направлении значение прочности не меняется (кривая 2). На выходе получаемые пленки обладают анизотропией свойств.

После достижения степени вытяжки пленка направляется в «ширильную раму» для поперечного ориентирования (б) до разрешенной конструкцией степени вытяжки. По достижении заданных степеней вытяжки в поперечном направлении будет резко увеличиваться, а в продольном – изменения будут незначительны. Таким образом, чем больше значение, тем выше значение прочности в продольном направлении и ниже - в поперечном, и, соответственно, наоборот [51].

При одновременном двухосном ориентировании соблюдается условие равенства степеней вытяжки ( $\lambda_1 = \lambda_2$ ) с целью получить равнопрочностную пленку. В данном случае прочность изменяется что показано на рисунке 1.14 (кривая 3).

Стадия термофиксации для ориентированных пленок является очень важной. Температура термофиксации ( $t_\Phi$ ) влияет на структуру и свойства кристаллизующихся ориентированных пленок (Рисунок 1.15).

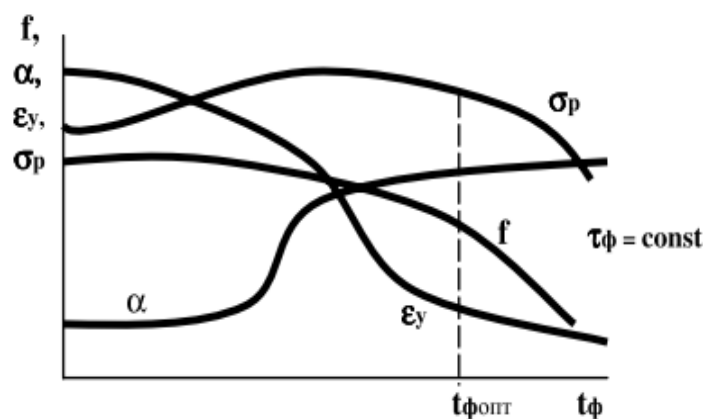


Рисунок 1.15 – Влияние температуры термофиксации ( $t_{\phi}$ ) на степень ориентации ( $f$ ), степень кристалличности ( $\alpha$ ), усадку ( $\varepsilon_y$ ) и прочность при растяжении ( $\sigma_p$ ) ориентированных пленок

При значениях температуры меньше оптимальных изменения в структуре происходят в небольшой степени и тогда структура получаемой пленки получается неоднородной. При повышении температуры выше оптимального значения дезориентация происходит быстрее процессов кристаллизации, что приводит к образованию фибрилл в структуре, из-за чего прозрачность пленок снижается. Также ухудшается степень ориентации, снижаются некоторые прочностные свойства пленки [52].

Мировой рыночный спрос на двусосно-ориентированную полистирольную пленку составляет приблизительно 600 000 тонн в год. Пленки толщиной 150-800 мкм в основном используются как упаковочная, прозрачная пленка для глубокой вытяжки. Кроме того, у пленки должна быть обеспечена хорошая и регулируемая производительность глубокой вытяжки. Пленки из биоксиальноориентированного полистирола производятся исключительно последовательным процессом (продольно-поперечным). Оптимальные технологические параметры процесса двухосной ориентации и термофиксации для ПС:  $t_{\text{в}} = 90-110$  °С,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в пределах 3,0-3,5 [53].

### 1.3.2 Термоформование пищевой упаковки из биоксиальноориентированной полистирольной пленки

Процесс термоформования используется для изготовления множества различных упаковочных изделий и может быть разбит на семь основных этапов:

1. Изготовление листа – обычно методом экструзии.
2. Нагревание листа.
3. Формирование изделия путем растягивания листа в форму или над ней.
4. Охлаждение сформированной упаковки.
5. Резка и обрезка формованного листа.
6. Печать или отделка по мере необходимости.
7. Укладка и маркировка для отправки заказчику.

Экструзия листа описана ранее.

Как только лист нагрет выше температуры размягчения  $T_p$  (высокоэластичное состояние), контейнер может быть сформирован с использованием различных способов. Традиционный метод состоит в том, чтобы наложить нагретый лист на форму полости, создать вакуум и сформировать лист в форме (Рисунок 1.16).

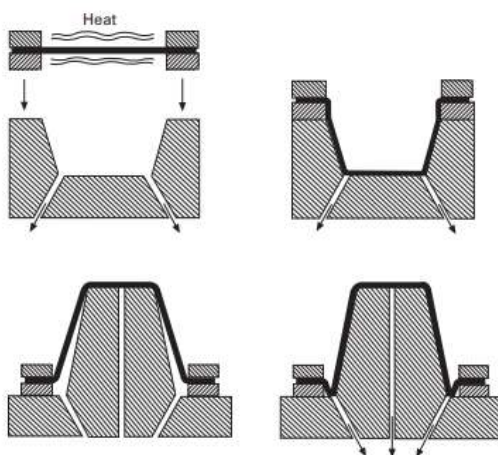


Рисунок 1.16 – Вакуумное формование

Этот метод подходит для термоформованных упаковочных компонентов несложного дизайна [54].

Если глубина изделия больше диаметра, лучше использовать вакуумную формовочную пробку (Рисунок 1.17). При обычном вакуумном термоформовании

существует риск того, что на нижних краях лист не будет полностью соответствовать контуру пресс-формы. Вакуумное формование с пробкой преодолевает этот недостаток, действуя в качестве теплоотвода и более равномерно перемещая материал, уменьшая утончение секции стены.

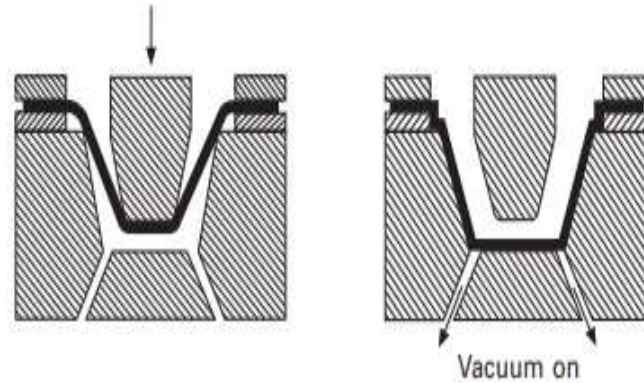


Рисунок 1.17 – Вакуумное формование с пробкой

«Вакуумная защелка» также может использоваться, когда важна равнотолщинность (Рисунок 1.18). Это используется для предметов, где глубина изделия в 2,5 раза больше его ширины. Первоначальное растяжение листа не имеет каких-либо точек контакта и, следовательно, более равномерно, чем в уже описанных процессах прямого формования.

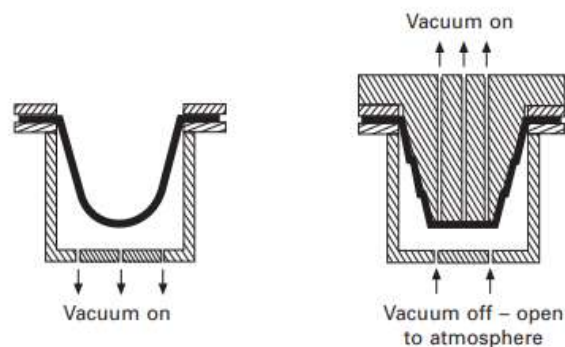


Рисунок 1.18 – Формование с «вакуумной защелкой»

Там, где глубина изделия превышает в 2,5 раза ширину, можно использовать «вал» (Рисунок 1.19). Нагрев и / или давление заставляют лист вздыматься вверх, вводится подогреваемая пробка и включается вакуум, формируя лист поверх формы.

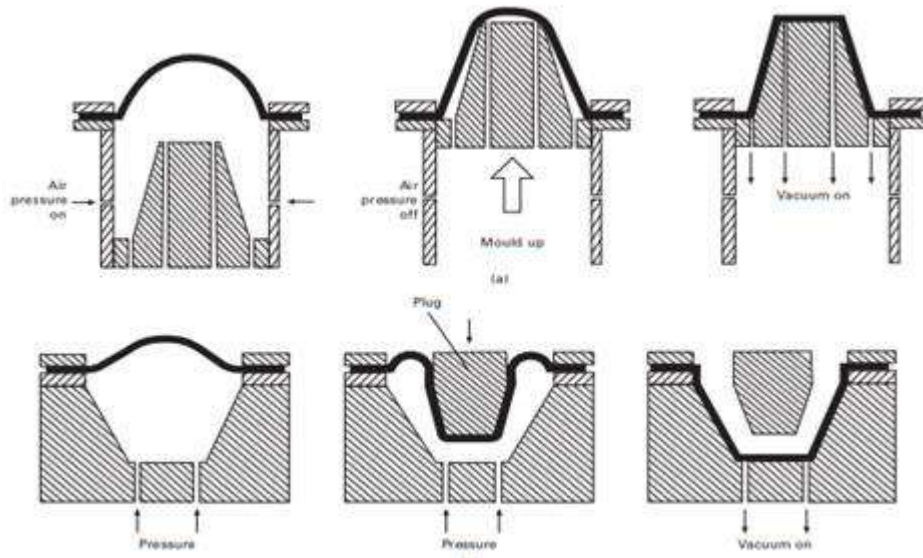


Рисунок 1.19 – Формование над пробкой (а) и формование над полостью (b)

Для изготовления изделий с лучшим определением, особенно при более высоких давлениях, используют твердофазное формование под давлением. Этот процесс может конкурировать с литевым формованием. Также возможно формовать два листа одновременно, один поверх другого.

При формировании в твердой фазе лист подогревается внутри машины до пластичного состояния (Рисунок 1.20). Используя пробку и сжатый воздух, лист выдавливается в форму. Использование высокого давления улучшает формование, а пробка уменьшает изменение толщины стенки [55].

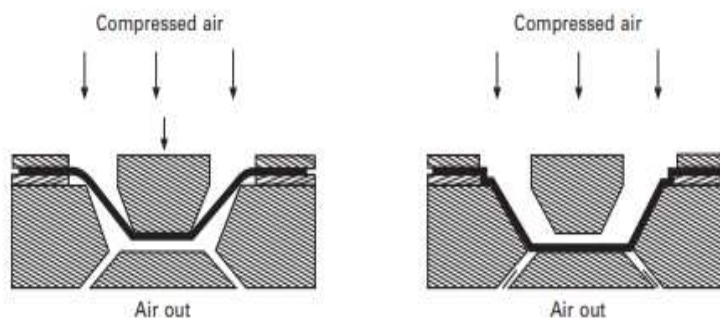


Рисунок 1.20 – Формирование давления твердой фазы

Перед тем, как извлечь изделие, форму необходимо охладить, чтобы избежать деформации. Охлаждение осуществляется с использованием воды с контролируемой температурой, направленной в каналы охлаждения, встроенные в

инструмент. Как только изделие сформировано и охлаждено, его необходимо отрезать от листа.

Главное достоинство данного метода – это то, что  $T_{\text{формования}} < T_{\text{плавления}}$ . Поскольку формование происходит при  $T_{\text{размягчения}}$ , то модуль упругости термопластов снижается, что приводит к уменьшению усилий, которые потребуются для формования (Рисунок 1.21).

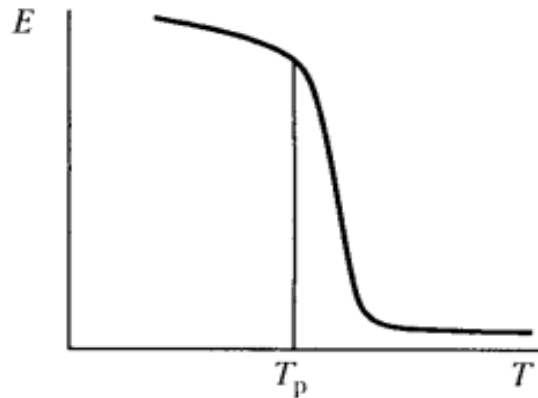


Рисунок 1.21 – Влияние температуры (Т) на изменение модуля упругости (Е) и состояние термопластов

Значение  $T_{\text{ф}}$  выбирают для аморфных полимеров в интервале температур  $T_{\text{вз}} - T_{\text{мп}}$  по термомеханической кривой (Рисунок 1.22).

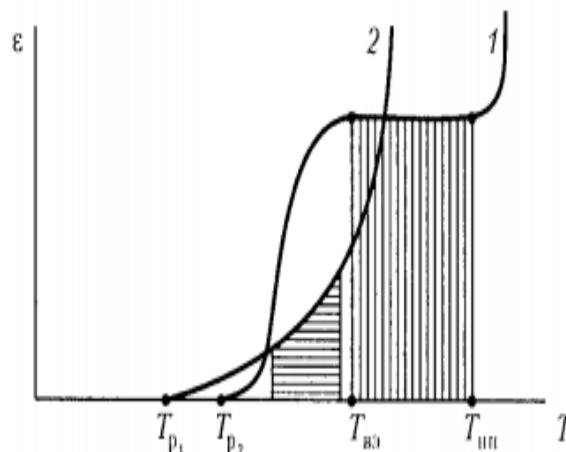


Рисунок 1.22 – Термомеханические кривые полимеров:

1 – аморфный 2 – кристаллический

Перерабатывать методом термоформования можно только ориентированный ПС (при температуре 120 – 170 °С, в зависимости от способа

формования), имеющий незначительное воздействие на заготовку остаточных напряжений [56].

#### **1.4 Вторичная переработка отходов полистирола**

В связи с ростом потребления полимерных материалов растет и объем отходов. Практически 90% пластиковых отходов в России сжигаются или вывозятся на полигоны для захоронения. Основными недостатками указанных методов являются нанесение значительного ущерба окружающей среде, а также утрата ископаемых ресурсов, в связи с чем использование отходов получает все большее распространение [57, 58].

В России на данный момент переработке подвергается не более 12% полимерных отходов [59], 5% из которых приходится на полистирол, несмотря на то, что производство вторичного полистирола является менее затратным, поскольку на данный процесс расходуется меньше энергии чем на производство первичного материала [60]. Такой низкий показатель связан с дефицитом вторичного сырья и слаборазвитой культурой раздельного сбора мусора в стране.

Все больше внимания уделяется разработке полимерных композиционных материалов на основе вторичных полимеров с повышенными требованиями к их качеству [61]. Это связано с расширением областей применения вторичных полимерных композиций, со стремлением к снижению себестоимости конечного продукта и разработкой технологий повторной переработки полимерных материалов, позволяющих минимизировать стадию сортировки полимерных отходов, так как именно этот этап рециклинга является экономически наиболее затратным [62-63].

Предпринимателям для принятия решения о переработке отходов из полимерных материалов (в том числе многокомпонентных и смешанных) необходимо рассмотреть следующие вопросы: наличие и доступность отходов, и,

конечно, их стоимость; качество отходов, включая степень их загрязненности, уровень влажности, степень старения, наличие других материалов в составе полимерных отходов и их количество, стабильность и воспроизводимость состава отходов; возможные области использования отходов и возможный ассортимент продукции из них, наличие потребности в продукции из вторичных полимерных материалов (здесь не исключается и искусственное «создание» потребности); выбор технологии переработки; экономический анализ (расчет себестоимости конечного продукта, включая стоимость его переработки). Только после тщательного изучения этих вопросов можно принять решение о создании производства по вторичной переработке отходов полимеров. Дополнительные проблемы могут возникнуть при утилизации многокомпонентных и смешанных отходов вторичных материалов [64-70].

В настоящее время многие компании во всем мире закупают полимерные отходы, которые затем используют для своего производства. Одной из основных компаний, перерабатывающих полистирол в России, является компания «Технониколь» [71].

Существует четыре основных способа вторичной переработки: повторное использование, механическая переработка, химическая утилизация и рекуперация энергии. Механическая переработка превращает полимерные отходы в новые полимерные продукты, когда процесс рекуперации энергии высвобождает энергию, содержащуюся в пластмассах, путем сжигания, а химическая переработка превращает отходы полимеров в сырье для производства мономеров. Затраты на утилизацию пластмасс высоки, но негативное воздействие на окружающую среду колоссально: токсичные газы в результате сжигания и постоянные накопления на свалках. Поэтому в настоящее время вторичная переработка пластмассовых отходов заслуживает наибольшего внимания [72-75].

Полистирол (ПС) является универсальным полимером, который используется в том числе и для производства пищевой упаковки, но его отходы загрязняют окружающую среду из-за неразлагаемого характера. Поэтому



повышенное внимание уделяется его переработке, повторному использованию и обеспечению биоразложения различными способами.

Что касается полистирола, утилизации подвержены продукты из вспененного полистирола (ВПС), также ударопрочного полистирола (УПС), ориентированного полистирола (ОПС), продукты после потребления, технологические отходы, получаемые в процессе производства на предприятиях и заводах [76-78].

Технологические отходы полистирола по некоторым физико-механическим характеристикам и технологическим свойствам часто близки к исходным полимерам.

Чаще всего получаемые отходы возвращаются в производственную линию на это же предприятие, где они образуются, чаще всего в качестве добавки к первичному полимеру, а также иногда как самостоятельное сырье при получении различных изделий [79, 80].

Производство пищевой упаковки методом термоформования образует до 40% отходов. Таким образом, всего 40-70% – это выход готовой продукции, что отрицательно сказывается на экономике производства. В свою очередь, непрерывный возврат отходов в производство пленки может увеличить выход продукции до 96-98% [81].

Первый этап утилизации технологических отходов производства термоформованных изделий – традиционно измельчение в дробилке 1 (Рисунок 1.23). Для измельчения листовых и пленочных отходов используются роторные ножевые дробилки, главными элементами которых являются роторный нож, закрепленный в подшипниках, стационарный нож и сменный фильтр (Рисунок 1.23).

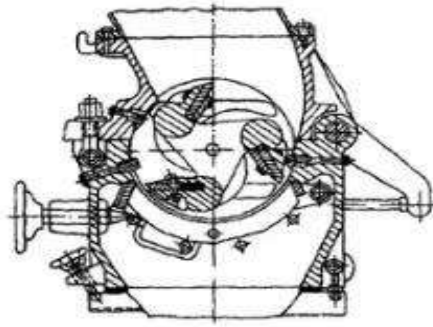


Рисунок 1.23 – Ножевая дробилка

Хрупкость ПС позволяет быстро измельчить лист по сравнению с другими термопластами. При измельчении полистирольной пленки необходимо следить за температурой, чтобы избежать слипания в крупные агломераты, препятствующие процессу дробления.

Далее пневмотранспортом 2 пленка загружается в экструдер-пластификатор 3, где полимер пластифицируется и гомогенизируется (Рисунок 1.24). На материал воздействуют повышенные температуры и высокое сдвиговое напряжение, которые приводят к ухудшению его свойств.

Расплав продавливается через головку и в виде стружки охлаждается водой в ванне 4, а затем измельчается в грануляторе 5 (Рисунок 1.24).

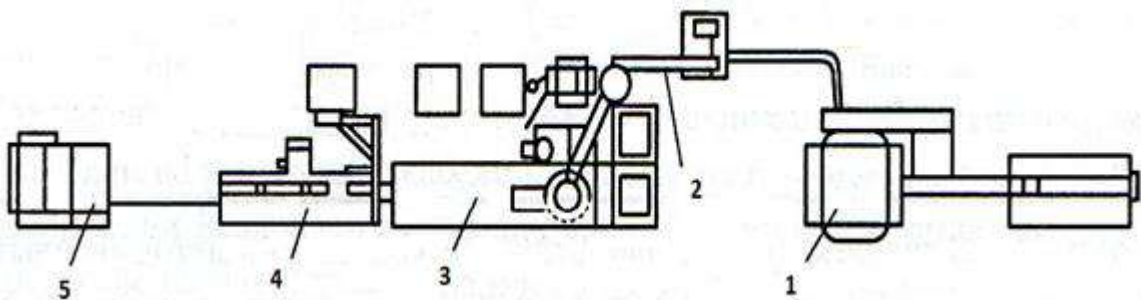


Рисунок 1.24 – Типовая технология грануляции отходов термопластов

При переработке полимеры подвергаются действию различных неблагоприятных факторов: при эксплуатации материал подвергается воздействию кислорода, при формовании – воздействию температуры и т.д. Под воздействием этих факторов наблюдается деструкция материалов, которая может

привести к разрыву макромолекулярных цепей, снижению молекулярной массы, образованию в полимере кислородосодержащих групп [82]. Любой вид деструкции способен уменьшить длину макромолекулярных цепей, что в итоге вызывает переход от пластического разрушения к хрупкому, снижая механические свойства. Вследствие чего, необходимо понимать механизмы деструкции как при использовании первичного материала, так и при переработке.

На рисунке 1.25 продемонстрировано уменьшение молекулярной массы ПС после экструзии при разной температуре в присутствии кислорода и без него. В области 180 °С наблюдается максимальная стабильность ввиду минимального снижения молекулярной массы. Также на графике мы можем видеть, что присутствие кислорода имеет куда более значимое влияние на изменение молекулярной массы, чем величина температуры.

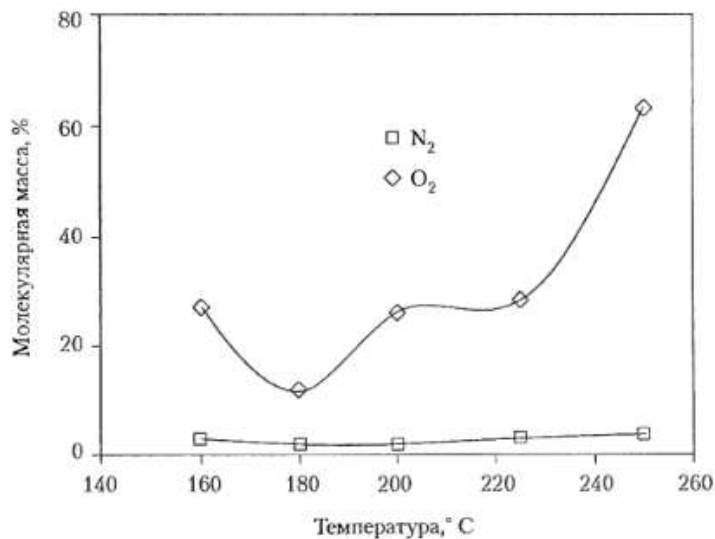


Рисунок 1.25 – Снижение молекулярной массы образца ПС после экструзии в присутствии и отсутствии кислорода

На рисунке 1.26 представлены зависимости показателя текучести расплава (ПТР) образцов полистирола, обработанных в смесительном аппарате при разных скоростях вращения, в зависимости от времени обработки [83]. Увеличение показателя текучести говорит нам об уменьшении вязкости и молекулярной массы. При низком и среднем механическом напряжении (скоростях

перемешивания) наблюдается хорошая термомеханическая стабильность ПС, а с увеличением напряжения, она уменьшается.

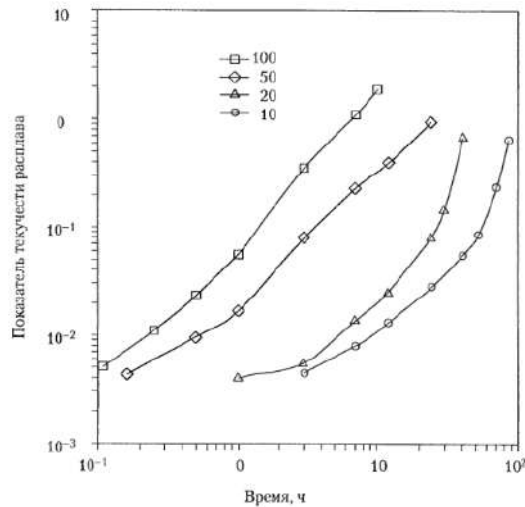


Рисунок 1.26 – ПТР образцов полистирола при разных скоростях вращения в зависимости от времени воздействия [84]

При переработке и эксплуатации полистирол подвергается деструкции. Основные факторы, способные увеличивать скорость деструкции ПС, повышенная температура, сдвиговые усилия в материальном цилиндре экструдера и воздействие кислорода. Как известно, вторичная переработка полистирола приводит к снижению его молекулярного веса в виду разрывов цепей макромолекул.

Полистирольные материалы, используемые ранее, также пригодны для повторного использования. В работах [85-87] раскрыт способ рециклинга таких материалов. На первом этапе данного метода отходы растворяют в растворителе, имеющем низкую температуру кипения и высокую скорость испарения. На следующем этапе происходит очистка от твердых загрязнений фильтрацией, удаление летучих компонентов из растворенного ПС, и в завершении - извлечение ПС без изменения его свойств. Данный способ подразумевает замкнутую систему рециркуляции, а также повторное использование испаренного растворителя.

Процесс каталитической дегградации ПС, описанный в статьях [86, 87], позволяет получать стирольный мономер (СМ) при относительно низкой температуре с высокой селективностью.

Технология термического крекинга, основанная на псевдоожиженном слое, позволяет получить высокоценное нефтехимическое или топливное сырье, что описано в работах [83, 88-93].

Таким образом, рациональное потребление материальных ресурсов является в настоящее время одним из важнейших рычагов в развитии экономики. Однако, наряду с этим экологические и социальные аспекты играют в ее развитии все большую роль. Охрана окружающей среды сегодня представляет глобальную международную проблему. В этой связи использование разнообразных отходов жизнедеятельности человечества, объемы которых непрерывно растут, становится одной из актуальных задач [94, 95].

Из литературного обзора следует, что полистирол благодаря своим уникальным свойствам широко используется в производстве пищевой упаковки. Однако постоянный рост производства становится большой проблемой для управления отходами. На сегодняшний день мало затронуты вопросы, связанные с утилизацией отходов производства полистирола, что является несомненной актуальной задачей. Поэтому цель настоящей работы связана с разработкой модифицированных композиций на основе отходов биоксиальноориентированной полистирольной пленки после термоформования пищевой упаковки и проведением экспериментальных исследований в рамках технологических и деформационно-прочностных исследований.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1 Отходы полистирольной пленки

В работе использовали отходы полистирольной пленки, полученные после термоформования пищевой упаковки на предприятии ЗАО «ИНЛАЙН-Р», характеристики которой представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1– Характеристики ПС пленки

Наименование показателей	Единица измерения	Значения
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	105-110
Прочность при разрыве	МПа	60-70
Проницаемость по водяным парам	г/м <sup>2</sup> на 24 часа	50-150
Проницаемость по кислороду	м <sup>2</sup> ·атм за 24 часа	4500-6000
Проницаемость по СО <sub>2</sub>	м <sup>2</sup> ·атм за 24 часа	12000-14000
Температура формования	°С	120-150

#### 2.1.2 СЭБС

Для улучшения технологических и прочностных характеристик использовали стирол-этиленбутилен-стирольный термоэластопласт (СЭБС) марки Globalprene 7551 производства LCY Chemical Corp. (Тайвань). Модификатор представляет собой стирольный блок-сополимер с высокими показателями механической прочности, теплоустойчивости, эластичности и мягкости. Марку характеризует стойкость к атмосферным воздействиям, длительному пребыванию

под действием ультрафиолета, перепадам температур. Характеристики СЭБС марки Globalprene 7551 представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики стирол-этиленбутилен-стирольного термоэластопласта (СЭБС) марки Globalprene 7551

Показатель	Единица измерения	Значение
Содержание стирола	%	31,5-34,5
Плотность		0,91
Содержание летучих веществ	%	0,5
Содержание зольных веществ	%	1,0
Вязкость раствора, 10% в толуоле при 25 °С	ср	1300-2700

### 2.1.3 Малеинизированный СЭБС

В работе использовали стирольный триблок-сополимер с малеиновым ангидридом (мСЭБС), привитым на середину резинового блока, марки FG1901 G производства China.k (Китай). Полимер является очень эффективным модификатором ударопрочности. Прививка малеинового ангидрида улучшает адгезию к различным видам подложек. Характеристики мСЭБС марки FG1901 G представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики малеинизированного СЭБС (мСЭБС) марки FG1901 G

Показатель	Единица измерения	Значение
Показатель текучести расплава (230 °С, 5 кг)	г/10мин	22
Предел прочности		5000
Соотношение стирол / резина	-	30/70
Относительное удлинение при разрыве	%	500
Вязкость раствора	Па·с	500

#### 2.1.4 Монтмориллонит

В качестве модификатора-наполнителя была использована наноглина «монтмориллонит» (ММТ) марки Монамет 101 компании АО «Метаклэй» (Россия). Наносиликат в составе имеет специальный модификатор, улучшающий совместимость наноглины с веществами, имеющими линейные фрагменты -С-С связей. Применяется для улучшения совместимости с каучуками, физико-механических характеристик и стабильности расплава при переработке. Характеристики ММТ марки Монамет 101 представлены в таблице 2.4.



Таблица 2.4 – Характеристики органоглины «монтмориллонит» марки Монамет 101 компании АО «Метаклэй»

Показатель	Единица измерения	Значение
Влагосодержание (массовая доля влаги)	%	0,5-2,5
Потери при прокаливании (массовая доля)	%	10-20
Размер частиц в порошке (крупность помола)	мкм	<125
Массовая доля монтмориллонита	%	60-100
Емкость катионного обмена (ЕКО) глины	мг-экв/100г алюмосиликата	70-110
Количество песка	%	<1
Цветность		от серо-белого до бело-желтого

## 2.2 Методы приготовления композиций

Композиции приготавливали следующим образом: ПС, вторичный ПС, а также модификаторы взвешивали на электронных весах с точностью до 0,1 г. После этого компоненты засыпали в емкость, где смесь перемешивали механическим способом типа «пьяная бочка».

Приготовленную композицию засыпали в цилиндр двухшнекового экструдера модели TSH-25 фирмы «Nanjing Chuangbo Extrusion Equipment Co», Китай. Экструдирование материала на основе вторичного биоксиальноориентированного полистирола производили при температуре

180-210 °С. Расплав из головки экструдера выходил в виде стренг (прутков), которые охлаждали в воде и гранулировали при помощи роторной ножевой дробилки.

Характеристики лабораторного двухшнекового экструдера представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Техническая характеристика лабораторного двухшнекового экструдера

Показатель	Значение
Диаметр шнека, мм	26
Отношение L/D	42:1
Производительность, кг/ч	5-35
Скорость вращения шнека, об/мин	60-600

Лабораторный двухшнековый экструдер (Рисунок 2.1) представляет собой экструдер с зацепляющимися однонаправлено вращающимися шнеками 2.

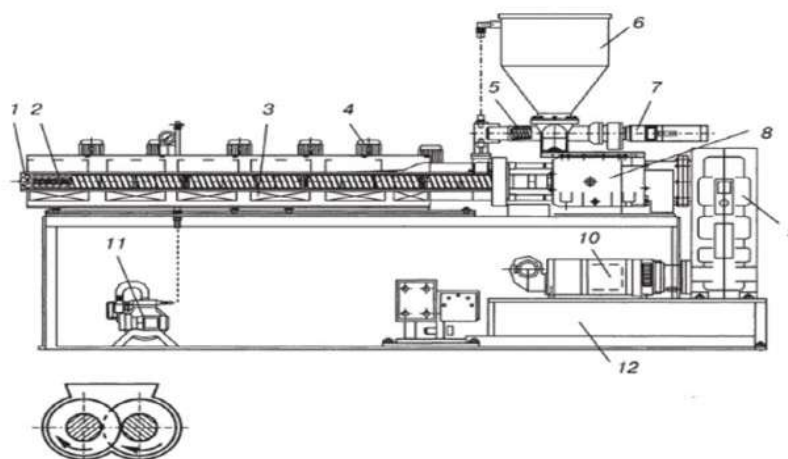


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема лабораторного двухшнекового экструдера:

- 1 – материальный цилиндр; 2 – шнеки, 3 – нагреватели; 4 – воздушные вентиляторы; 5 – дополнительный шнек; 6 – загрузочный бункер; 7 – привод; 8 – узел упорных подшипников; 9 – редуктор; 10 – электродвигатель; 11 – вакуумный насос; 12 – станина

Такая машина обеспечивает лучшее качество смешения вследствие большей разницы относительных скоростей в зоне сопряжения и более высокое тепловыделение. Цилиндр экструдера 1 имеет шесть зон нагрева. На каждой зоне обогрева размещены кольцевые нагреватели 3. Экструдер снабжен дополнительным шнеком с индивидуальным приводом 5, для транспортировки полимера от бункера 6 к загрузочному отверстию материального цилиндра. Наличие дополнительного шнека гарантирует полное и равномерное заполнение в зоне загрузки межвиткового пространства рабочих шнеков. Загрузочная часть цилиндра изолирована от первой зоны нагрева водяной рубашкой для предотвращения преждевременного плавления и зависания термопласта во время работы и защиты упорного подшипника от нагрева. Конструкция экструдера предусматривает зону дегазации с вакуумным насосом 11 для удаления газообразных продуктов в материальном цилиндре и шнеках.

## **2.3 Методы испытаний и измерений**

### **2.3.1 Определение показателя текучести расплава**

Показателем текучести расплава (ПТР) термопластов является скорость течения (индекс расплава). Его определяют, как массу вещества в граммах, проходящую через стандартное сопло в течение 10 минут.

ПТР термопластов определяется на приборе ИИРТ-М (Рисунок 2.2) в соответствии с ГОСТ 11645-73 [96]. В работе для вторичного биоксиальноориентированного полистирола и композиций на его основе определение ПТР проводится при температуре 200 °С и нагрузке 5,0 кг с использованием капилляра длиной  $(8 \pm 0,025)$  мм и внутренним диаметром  $(2,095 \pm 0,005)$  мм.

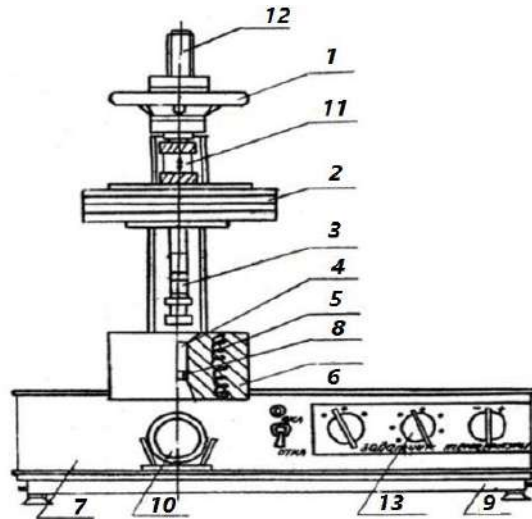


Рисунок 2.2 – Устройство ИИРТ-М: 1 – штурвал; 2 – груз; 3 – поршень с направляющей головкой; 4 – цилиндр; 5 – нагреватель; 6 – теплоизоляция; 7 – подставка; 8 – капилляр; 9 – основание; 10 – зеркало; 11 – стопор; 12 – стойка; 13 – регулятор температуры

### 2.3.1.1 Методика проведения испытаний

Закрывали стопор, устанавливали сопло в рабочий цилиндр. Включали терморегулятор и устанавливали заданную температуру.

Устанавливали на держатель необходимые грузы и закрепляли в цанговом зажиме. После достижения необходимой температуры экструзионную камеру и поршень выдерживали в течение 10 мин при температуре 200 °С.

Загружали в экструзионную камеру образец материала массой 7 г и вручную уплотняли его (чтобы исключить попадание воздуха в испытуемый материал, время загрузки его не должно превышать 1 мин). Поворотом штурвала вводили поршень в цилиндр. После 10 мин выдержки материала в цилиндре, освобождали цанговый зажим и давали полимеру течь.

Когда нижняя метка поршня опустится до верхней кромки камеры весь выдавленный материал срезают и одновременно включают секундомер.

Для измерения ПТР отбирали отрезки экструдированного материала, срезаемые через определенные интервалы времени (длина отдельных отрезков может быть 10-20 мм, отрезки, имеющие пузырьки воздуха, отбрасывают). Измерение ПТР производили до тех пор, пока верхняя метка на поршне не опустится до верхней кромки экструзионной камеры.

После охлаждения полученные отрезки взвешивали каждый в отдельности с погрешностью не более 0,001 г. Число их должно быть не менее трех. Масса отрезка определяется как среднее арифметическое результатов взвешивания всех отрезков.

После окончания измерений освобождали капилляр и удаляли из прибора остатки полимера. Экструзионную камеру прочищали в горячем состоянии ветошью до зеркального блеска. Вынимали поршень и чистили в горячем состоянии тканью, смоченной в растворителе.

Капилляр прочищали плотно входящим медным стержнем и при необходимости погружали в кипящий растворитель.

### 2.3.1.2 Обработка экспериментальных данных

ПТР (г/10 мин) рассчитывается по массе выдавливаемой стренги за заданный промежуток времени по уравнению (1):

$$\text{ПТР} = \frac{600 \cdot G}{t} \quad (1),$$

где  $G$  – масса стренги, г;  $t$  – время выдавливания стренги, сек

### 2.3.2 Определение реологических свойств

Испытания проведены на приборе ИИРТ-М при следующих условиях:

- Капилляр длиной ( $8 \pm 0,025$ ) мм и внутренним диаметром ( $2,095 \pm 0,005$ ) мм.
- Температура, °С: 190, 200, 210.
- Нагрузка, кг: 1,2; 2,16; 5,0; 7,7; 9,34.

Методика проведения испытаний заключается в получении экспериментальной зависимости между усилием продавливания и скоростью истечения материала через капилляр при определенном давлении и температуре.

Давление на испытываемый материал создается с помощью поршня с набором грузов. Необходимая температура создается в термостате с электрическим нагревателем и поддерживается с помощью автоматического регулятора температуры.

#### 2.3.2.1 Методика проведения испытаний

Дискообразные грузы определенного веса надевали на поршень и подвешивали его к цанге, закрепленной на ходовом винте со штурвалом.

В канал цилиндра вискозиметра помещали навеску образца 7 г. Всю систему термостатировали в течение 5 мин.

По истечении указанного времени поршень опускали до соприкосновения с расплавом, освобождали цангу и отводили её от поршня.

К поршню подводили часовой индикатор так, чтобы можно было фиксировать скорость перемещения поршня. Включали секундомер и отмечали время, за которое стрелка индикатора проходит 1 круг, т.е. время, за которое шток проходит определенное расстояние (1 мм) в цилиндре (1 круг = 1мм).

### 2.3.2.2 Обработка экспериментальных данных

Для построения кривых течения определяют логарифм напряжения сдвига у стенки капилляра и логарифм скорости сдвига. Напряжения сдвига (Па) рассчитывают по следующей формуле (2):

$$\tau = \frac{P \cdot r}{2L} \quad (2),$$

где  $L$  – длина капилляра, равная  $8 \cdot 10^{-3}$  м;

$r$  – радиус капилляра, равный  $1,045 \cdot 10^{-3}$  м;

$P$  – давление в камере (Па), рассчитанное по формуле (3):

$$P = \frac{F}{S_k} \cdot 10^4 \quad (3),$$

где  $F$  – усилие продавливания, Н;

$S_k$  – площадь рабочей камеры, равная  $0,715 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>.

Скорости сдвига  $\gamma_0$  (с<sup>-1</sup>) рассчитаны по формуле (4):

$$\gamma_0 = \frac{Q}{\pi r^3} \quad (4),$$

где  $r$  – радиус капилляра, равный  $1,045 \cdot 10^{-3}$  м;

$Q$  – расход расплава полимера, определяемый по формуле (5):

$$Q = V \cdot \pi R_k^2 \quad (5),$$

где  $R_k$  – радиус камеры, равный  $5 \cdot 10^{-3}$  м

$V$  – линейная скорость перемещения потока (м/с), соответствующая скорости перемещения поршня и рассчитанная по формуле (6):

$$V = \frac{S}{t} \quad (6),$$

$$\gamma_0 = \frac{V \cdot \pi R_k^2}{\pi r^3} = \frac{V \cdot R_k^2}{r^3} = \frac{V \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2}{(1,045 \cdot 10^{-3})^3}$$

На основании полученных результатов строят график зависимостей  $\lg \tau = f(\lg \gamma)$ .

### Расчет эффективной вязкости

Допустим, что течение исследуемых полимеров подчиняется степенному закону, то вязкость определяется по формуле (7):

$$\lg \eta = \lg \tau - \lg \gamma \quad (7)$$

Строятся графики зависимости  $\lg \eta = f(\lg \gamma)$  или  $\lg \eta = f(\lg \tau)$

### Расчет энергии активации

Для того, чтобы оценить энергию, которую необходимо затратить для перехода системы в так называемое переходное состояние, при котором уравниваются разрушение и создание связей, необходимо рассчитать энергию активации, уменьшение которой характеризует образование новых связей или преобразование исходных связей в полимере.

По графикам зависимости  $\eta = f(\gamma)$  определяется вязкость при скорости сдвига  $\gamma = \text{const}$  при заданных температурах.

Строится график зависимости в координатах  $\lg \eta - \frac{1}{T}$ , при  $\gamma = \text{const}$ .

Энергию активации вязкого течения определяли из уравнения Эйринга для вязкости (8):

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT) \quad (8),$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации вязкого течения;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,134 Дж/моль·К);  $T$  – температура.

Логарифмируя уравнение Эйринга, получим:  $\ln \eta = \ln A + E/RT$ .

Данная зависимость линейна в координатах « $\ln \eta - 1/T$ », причем по тангенсу угла наклона прямой можно вычислить энергию активации вязкого течения (9):

$$E = R \cdot \text{tg} \alpha \quad (9)$$



### 2.3.3 Термомеханический анализ

В работе используется Консистометр Хепплера для снятия термомеханической кривой (Рисунок 2.3).

Для измерения необходимо иметь следующие принадлежности: термометр, секундомер и набор грузов [97].

Консистометр Хепплера состоит из следующих основных частей:

1. Кожух прибора, в который вмонтирована спираль электрообогрева.
2. Измерительный индикатор, с помощью которого определяется деформация.
3. Рычаг с грузами, с помощью которых на испытуемый образец может быть наложена нагрузка.
4. Измерительный стакан, в который помещается исследуемый образец.
5. Стержень, с помощью которого передается нагрузка на образец.
6. Термометр для контроля температуры.

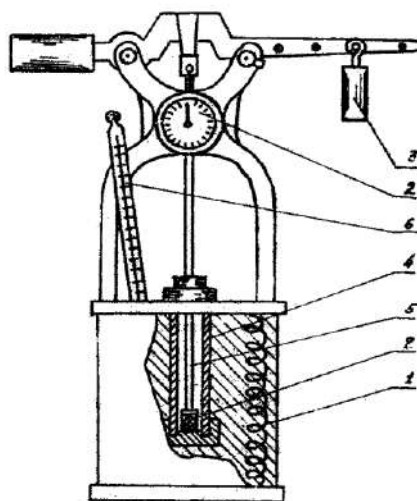


Рисунок 2.3 – Консистометр Хепплера

Нагрев прибора осуществляется переменным током от сети. В цепь последовательно электрообогреву включен ЛАТР, с помощью которого, меняя напряжение в цепи, можно регулировать скорость нагрева.

### **2.3.3.1 Подготовка образцов для испытания**

К образцам для проведения испытания предоставляются следующие требования:

- Образец должен иметь форму таблетки  $10 \pm 0,2 \times 10$  мм.
- Поверхность образца должна быть достаточно гладкой.

Изготовление образцов производится с помощью формования в пресс-форме или же в литьевой форме при температуре перехода испытуемого материала в вязкотекучее состояние.

### **2.3.3.2 Методика проведения испытаний**

Исследуемый образец помещали на подставку, находящуюся внутри измерительного стакана 4. Сверху на образец ставили стержень 5, который соприкасается с индикатором. Давали нагрузку на образец и выставляли стрелку индикатора 2 на ноль. Показания индикатора при комнатной температуре должны соответствовать нулевому делению шкалы. Далее производили нагрев испытуемого образца со скоростью  $1-2$  °С в минуту и измеряли деформацию через каждые  $5$  °С. Образец держали под нагрузкой в течение 10 сек. По истечении этих 10 секунд измеряли величину деформации, после чего снимали нагрузку и в течение последующих 10 секунд измеряли величину остаточной деформации. Показания индикатора записывали в таблицу.

### 2.3.4 Метод испытания на растяжение

В работе исследовали механические свойства материалов методом испытания на растяжение по ГОСТ 11262-80 с помощью разрывной машины модели XWW-20A фирмы «JJ-test Testing Machine Chengde Jinjian Testing Instrument Co», Китай, которая автоматически считает значения относительного удлинения и прочности в процессе растяжения (Рисунок 2.4). Эта разрывная машина также имеет широкий набор скоростей растяжения (от 0,05 до 500 мм/мин). Область перемещения образца 900 мм. Образцы для испытания в виде лопатки с геометрическими параметрами 50 x 6 x 4 мм изготовлены на литьевой машине модели NHTX68 фирмы «Ningbo Jingqiong Machinery Manufacturing Co», Китай, с запирающей силой 680 кН, при температуре 230-240 °С и давлении 70 Па. Указанные параметры определяли при скорости деформирования, равной 10 мм/мин.



Рисунок 2.4 – Разрывная машина модели XWW-20A фирмы «JJ-test Testing Machine Chengde Jinjian Testing Instrument Co», Китай

### 2.3.4.1 Обработка экспериментальных данных

Значение напряжения  $\sigma$  (МПа) при растяжении вычисляется по формуле (14):

$$\sigma = \frac{P}{a \cdot b} \quad (14),$$

где  $P$  – нагрузка (Н),  $a$  – толщина образца (мм),  $b$  – ширина образца (мм)

Относительное удлинение  $\varepsilon$  (%) при растяжении вычисляется по формуле (15):

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 \quad (15),$$

где  $\Delta l$  – значение удлинения (мм),  $l_0$  – начальная длина образца (мм)

По полученным значениям напряжения и относительного удлинения при растяжении можно построить кривую растяжения « $\sigma - \varepsilon$ » (Рисунок 2.5) и определить предел текучести  $\sigma_T$ , прочность при разрыве  $\sigma_p$ , относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_p$  [98]. Для определения этих показателей применяли скорость растяжения 10 мм/мин.

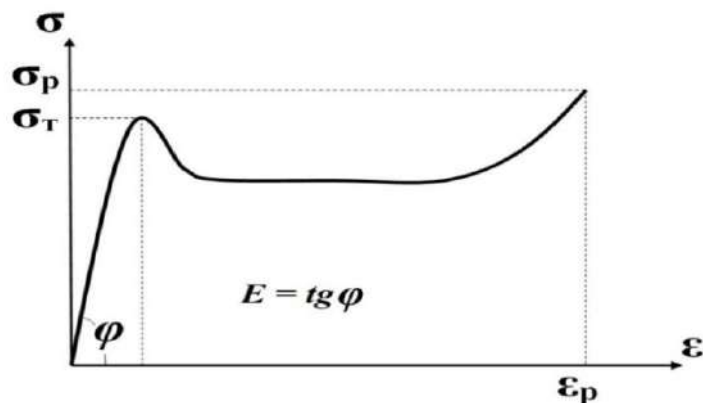


Рисунок 2.5 – Кривая растяжения « $\sigma - \varepsilon$ »

Для определения модуля упругости  $E$  были построены начальные линейные участки кривых растяжения при малой скорости растяжения. Модуль упругости определяется как тангенс угла наклона начального линейного участка кривой растяжения (16):

$$E = \operatorname{tg} \varphi \quad (16)$$

### **2.3.5 Метод определения прочности деформации образцов при ударе**

#### **2.3.5.1 Определение ударной вязкости по Шарпи**

Ударная вязкость по Шарпи образца с надрезом или без  $a_k$  ( $a_n$ ) – это энергия удара, поглощенная при разрушении испытуемого образца с надрезом или без него, отнесенная к площади первоначального поперечного сечения образца.

Испытание на удар служит для оценки поведения образца под действием ударных напряжений и для оценки хрупкости или вязкости образцов в пределах, установленных условиями испытания [99].

##### **2.3.5.1.1 Методика проведения испытаний**

При испытании образец, горизонтально лежащий на двух опорах, подвергается удару маятника, причем линия удара находится посередине между опорами и непосредственно напротив надреза у образцов с надрезом.

Образцы изготавливаются методом литья под давлением на литейной машине модели NHTX68 фирмы «Ningbo Jingqiong Machinery Manufacturing Co»,

Китай, с запирающей силой 680 кН, при температуре 230-240 °С и давлении 70 Па.

В данной работе ударную вязкость по Шарпи (УВШ) определяли в соответствии с ГОСТ 4647-2015 с помощью машины модели ХЖД-5 фирмы «JJ-test Testing Machine Chengde Jinjian Testing Instrument Co», Китай, с начальной скоростью 2,9 м/с и энергией 5,0 Дж (Рисунок 2.6). Испытаниям подвергались образцы в форме брусков 55,5 x 6 x 4 мм при межопорном расстоянии в 40 мм.



Рисунок 2.6 – Прибор для определения ударной вязкости по Шарпи модели ХЖД-5 фирмы «JJ-test Testing Machine Chengde Jinjian Testing Instrument Co», Китай

### 2.3.5.1.2 Обработка экспериментальных данных

Ударную вязкость по Шарпи (кДж/м<sup>2</sup>) рассчитывали по уравнению (17):

$$a_{k(n)} = \frac{A_{k(n)}}{a \cdot b} \quad (17),$$

где  $a_{k(n)}$  – ударная вязкость по Шарпи образца с надрезом или без;  $A_{k(n)}$  – затрачиваемая энергия удара на разрушение образца с надрезом (без надреза);  $a, b$  – ширина и толщина, соответственно, в середине образца.

Значения ударной вязкости по Шарпи определяли, как среднее из десяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

### 2.3.5.2 Определение ударной вязкости по Изоду

Метод определения ударной вязкости по Изоду аналогичен предыдущему методу с разницей лишь в расположении образцов: при испытании образец вертикально закреплен между двумя опорами [100].

Образцы изготавливаются методом литья под давлением на литейной машине модели NHTX68 фирмы «Ningbo Jingqiong Machinery Manufacturing Co», Китай, с запирающей силой 680 кН, при температуре 230-240 °С и давлении 70 Па, в форме брусков 55,5 x 6 x 4 мм при межопорном расстоянии в 40 мм.

Ударную вязкость по Изоду (УВИ) определяли в соответствии с ГОСТ 19109–2017 с помощью машины модели XJUD-5 фирмы «JJ-test Testing Machine Chengde Jinjian Testing Instrument Co», Китай, с начальной скоростью 3,5 м/с и энергией 5,5 Дж (Рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Машина для определения ударной вязкости по Изоду модели XJUD-5 фирмы «JJ-test Testing Machine Chengde Jinjian Testing Instrument Co», Китай

### 2.3.6 Метод сканирующей электронной микроскопии

В работе морфологию исследуемых материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Jeol 1610LV (Япония). При этом проводили сканирование поверхностей разрушения образцов, изготовленных для испытания на ударную вязкость (в виде бруска). Из полученных данных микрофотографий наблюдали изменение разрушения образцов в зависимости от содержания модифицирующих добавок.



Рисунок 2.8 – Принципиальная схема СЭМ

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа (Рисунок 2.8) включает в себя источник электронов, оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования (электронную колонну), камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, необходимую для создания вакуума в микроскопе (вакуум необходимое условие для работы микроскопа).

Снимки также были сделаны в Центре коллективного пользования Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук. Брусочки полимера с сечением  $\sim 4 \times 6$  мм охлаждались в течение 30 мин в жидком азоте. Для стока заряда образцы помещались на



углеродный скотч и напылялись слоем золота толщиной 10 нм (Q150R ES, Quorum Technologies, Великобритания). Морфология сколов исследовалась при помощи сканирующего электронного микроскопа Prisma E (Thermo Scientific, Чехия) в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 2-5 кВ. Образцы закреплялись на Г-образном держателе перпендикулярно оптической оси микроскопа.

### 2.3.7 Метод динамического механического анализа

Динамический механический анализ (ДМА) используют для изучения зависимости механических и вязкоупругих свойств материалов от температуры, времени и частоты при воздействии периодических нагрузок.

Испытание методом динамического механического анализа проводилось с помощью прибора DMA GABO EPLEXOR 25N фирмы Netzsch, Германия, на образцах в виде пластинок длиной 120 мм, шириной 10 мм и толщиной 2 мм.



Рисунок 2.9 – Прибор DMA GABO EPLEXOR 25N

Режим работы: динамическая нагрузка – 5%, диапазон измерения 30-200 °С, скорость нагрева – 2 °С/мин, частота – 1 Гц.

В итоге испытания были получены зависимости температуры от динамического модуля упругости (модуля накопления), модуля потери и тангенса угла механических потерь.

Динамический модуль упругости  $E'$  пропорционален максимальной энергии, запасенной во время цикла нагружения, и является мерой жесткости материала.

Модуль потери  $E''$  пропорционален энергии, рассеиваемой во время одного цикла нагружения, и определяет вязкостные характеристики материала.

Тангенс угла механических потерь равен отношению модуля потерь к модулю накопления и характеризует демпфирующие свойства вязкоупругого материала.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (18)$$

Температуру стеклования определяли по максимуму тангенса угла механических потерь на кривой зависимости тангенса угла механических потерь от температуры.

### 2.3.8 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

Термический анализ образцов осуществлялся с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. В данной работе был использован дифференциальный сканирующий калориметр DSC 214 Polyma фирмы Netzsch, Германия (Рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 214 Polyma

Образцы материалов проходили три этапа: нагревание/охлаждение/нагревание. Режим работы: температурный интервал 20 – 200 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин, скорость подачи защитного газа (защита измерительной части прибора от коррозии и загрязнения в процессе измерения) – 60 мл/мин, скорость подачи продувочного газа (создание атмосферы и вывод продуктов испарения/разложения из камеры) – 40 мл/мин. Прибор откалиброван по стандартным металлам индия, висмута, олова и цинка. Навеску массой 5–10 мг помещали в тигли типа concavus и запечатывали на прессе.

### 2.3.9 Метод термогравиметрического анализа

Метод термогравиметрического анализа заключается в оценке изменения массы полимера в зависимости от температуры. Термостабильность материала определяют по кривой зависимости массы от изменения температуры – ТГА

кривой. Температурой начала разложения полимера  $T_n$ , называется температура, при которой начинается потеря массы, и кривая ТГА отклоняется от исходного нулевого значения.

Исследования проводили в ИНЭОС РАН на приборе Дериватограф-К (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  на воздухе на образцах массой  $\sim 25\text{ мг}$ .

### **2.3.10 Метод рентгенофазового анализа**

Все исследования методом порошковой рентгеновской дифракции выполнены в ИНЭОС РАН на дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном системой автоматических систем щелей для монохроматизации и фокусировки ( $\lambda[\text{CuK}\alpha]=1.5418\text{ \AA}$ ), а также позиционно-чувствительным детектором LynxEye, в угловом диапазоне  $6\text{-}60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  по углу  $2\theta$  с использованием геометрии на отражение. Расчеты проведены с помощью программы EVA и TOPAS 4.2.

### **2.3.11 Метод инфракрасной спектроскопии**

ИК-спектры были измерены на инфракрасном фурье-спектрометре VERTEX 70v фирмы BRUKER методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием приставки однократного отражения Pike Glady ATR с алмазным рабочим элементом в области  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . Спектры скорректированы с помощью программного обеспечения OPUS 7 для учета зависимости от длины волны глубины проникновения инфракрасного излучения в образец.

## ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1 Изучение физико-механических характеристик модифицированных композиций на основе вторичного полистирола

#### 3.1.1 Влияние стирол-этиленбутилен-стирола на физико-механические характеристики вторичного полистирола

Проблемы использования вторичного сырья занимают важное место в промышленности полимеров. Переработка отходов важна и с экологической и с экономической точки зрения. Вторичные полимеры характеризуются пониженными свойствами, как правило, низкой эластичностью и ударной стойкостью. Поэтому модификация вторичных полимеров с целью их вторичного использования без потери качества является важной задачей. Важнейшей стадией в технологии переработки ПКМ является процесс совмещения компонентов, который в значительной мере определяет структуру и свойства получаемых материалов. Перспективным направлением решения этих проблем является введение модификаторов и наполнителей [101-105].

Для повышения деформационно-прочностных свойств вторичного ПС использовали СЭБС в качестве модификатора. В работе исследовали изменение физико-механических свойств модифицированных композиций на основе вторичного ПС. В таблице 3.1 представлены результаты измерения ударной вязкости по Шарпи и по Изоду образцов исследуемых композиций с надрезом. Все компоненты вводились в композиции в мас. %.

Таблица 3.1 – Значения ударной вязкости и физико-механических характеристик при растяжении композиции ПС (вторич)+СЭБС

Материал	Ударная вязкость по Шарпи,	Ударная вязкость по Изоду,	Модуль упругост и, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относит ельное удлинен ие, %

	кДж/м <sup>2</sup>	кДж/м <sup>2</sup>			
ПС(вторич)	2,6	3,3	1442	47	8
ПС(вторич)+1%СЭБС	8,5	3,5	1340	45	6
ПС(вторич)+3%СЭБС	8,7	5,7	1135	40	8
ПС(вторич)+5%СЭБС	9,0	9,2	1020	38	9
ПС(вторич)+10%СЭБС	8,0	6,7	833	33	9

Взаимосвязь между содержанием СЭБС и ударными свойствами композитов проиллюстрирована на рисунке 3.1 и 3.2.

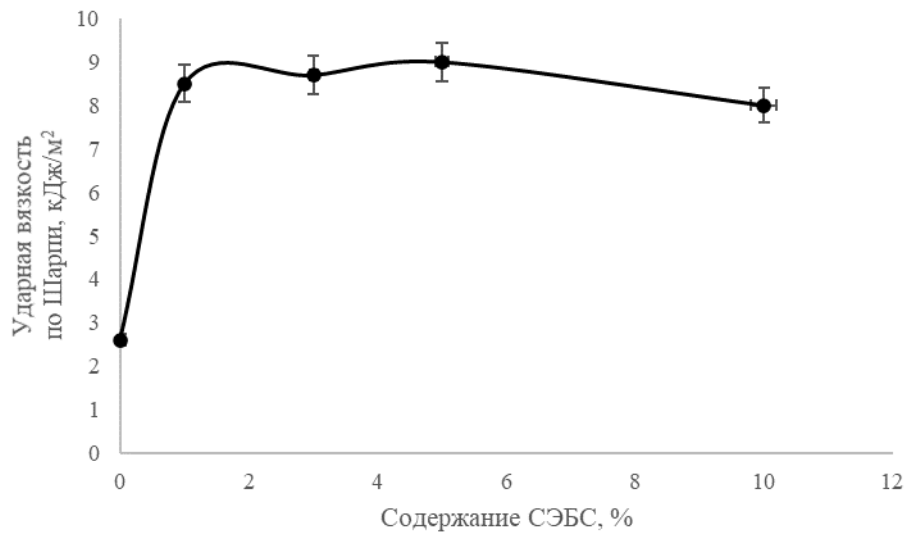


Рисунок 3.1 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом от содержания СЭБС в композиции состава ПС (вторич)+СЭБС

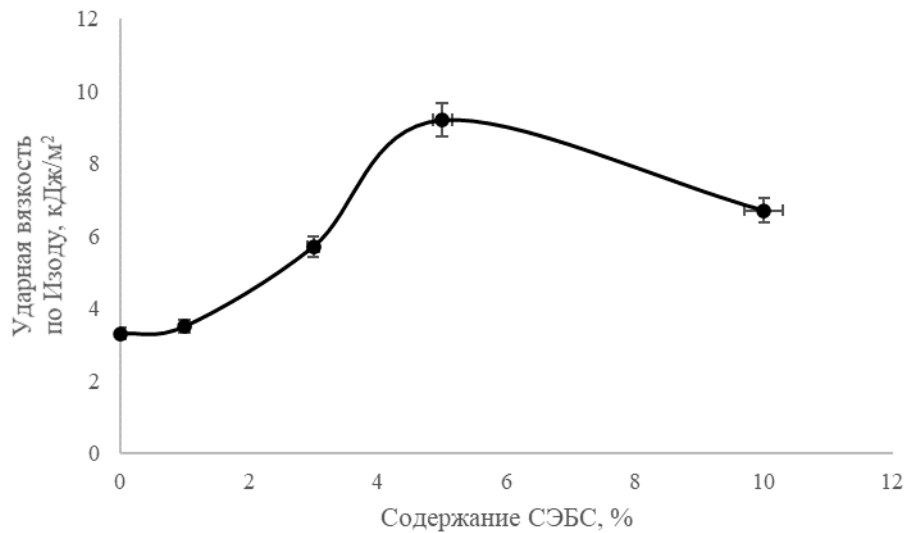


Рисунок 3.2 – Зависимость ударной вязкости по Изоду образцов с надрезом от содержания СЭБС в композиции состава ПС(вторич)+СЭБС

По сравнению с вторичным ПС композиции ПС(вторич)+СЭБС показали более высокую ударную вязкость. На рисунке 1 видно, что ударная вязкость композиций ПС(вторич)+СЭБС увеличивалась с содержанием СЭБС и достигла максимального значения при содержании СЭБС 5 мас.%. Значение ударной вязкости композиции ПС(вторич) + 5 мас.% СЭБС было выше по Шарпи в 3,5 раза и по Изоду в 2,8 раза, чем у отходов ПС пленки. Молекулы СЭБС содержат этиленбутиленовые гибкие цепи, которые хорошо поглощают энергию удара. СЭБС, возможно, увеличивает эластичность матрицы ПС. Из полученных данных видно, что при возрастании концентрации СЭБС наблюдается эффект снижения прочности при растяжении композиций, что является известной тенденцией при модификации эластомерами. При введении СЭБС от 3% до 10%, был замечен незначительный рост удлинения получаемой композиции, что, возможно, происходит за счет хорошей совместимости вторичного ПС и ТЭП. Известно, что введение частиц каучука приводит к изменению разрушения материала от хрупкого до пластичного. Композиции ПС(вторич)+СЭБС показали меньшую прочность при растяжении, чем вторичный ПС (Рисунок 3.3).

Одним из основных особенностей при модификации блок-сополимером СЭБС является улучшение деформационно-прочностных свойств модифицированной матрицы. Увеличение содержания термоэластопласта, соответственно, ведет к увеличению относительного удлинения при растяжении (Рисунок 3.4).

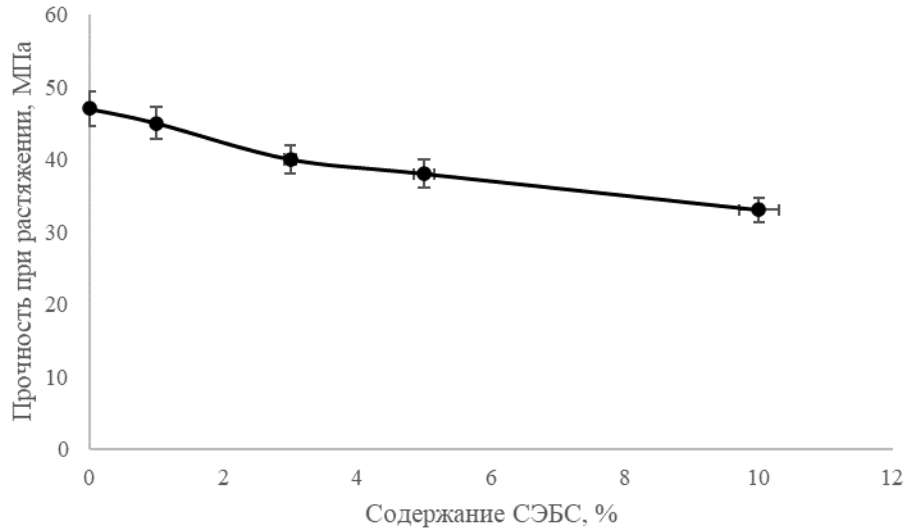


Рисунок 3.3 – Зависимость прочности при растяжении от содержания СЭБС в композициях ПС(вторич)+СЭБС

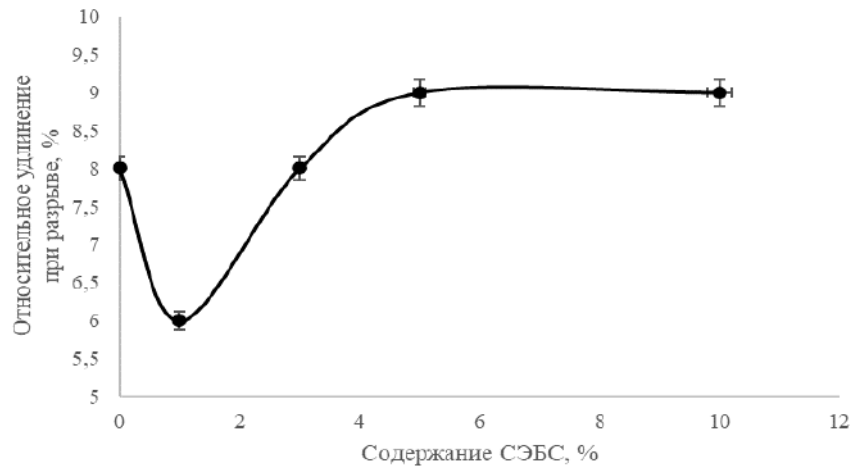


Рисунок 3.4 – Зависимость относительного удлинения при растяжении от содержания СЭБС в композиции состава ПС(вторич)+СЭБС



Известно, что введение частиц каучука приводит к изменению разрушения материала от хрупкого до пластичного. С увеличением содержания СЭБС изменяется вид кривой растяжения (Рисунок 3.5).

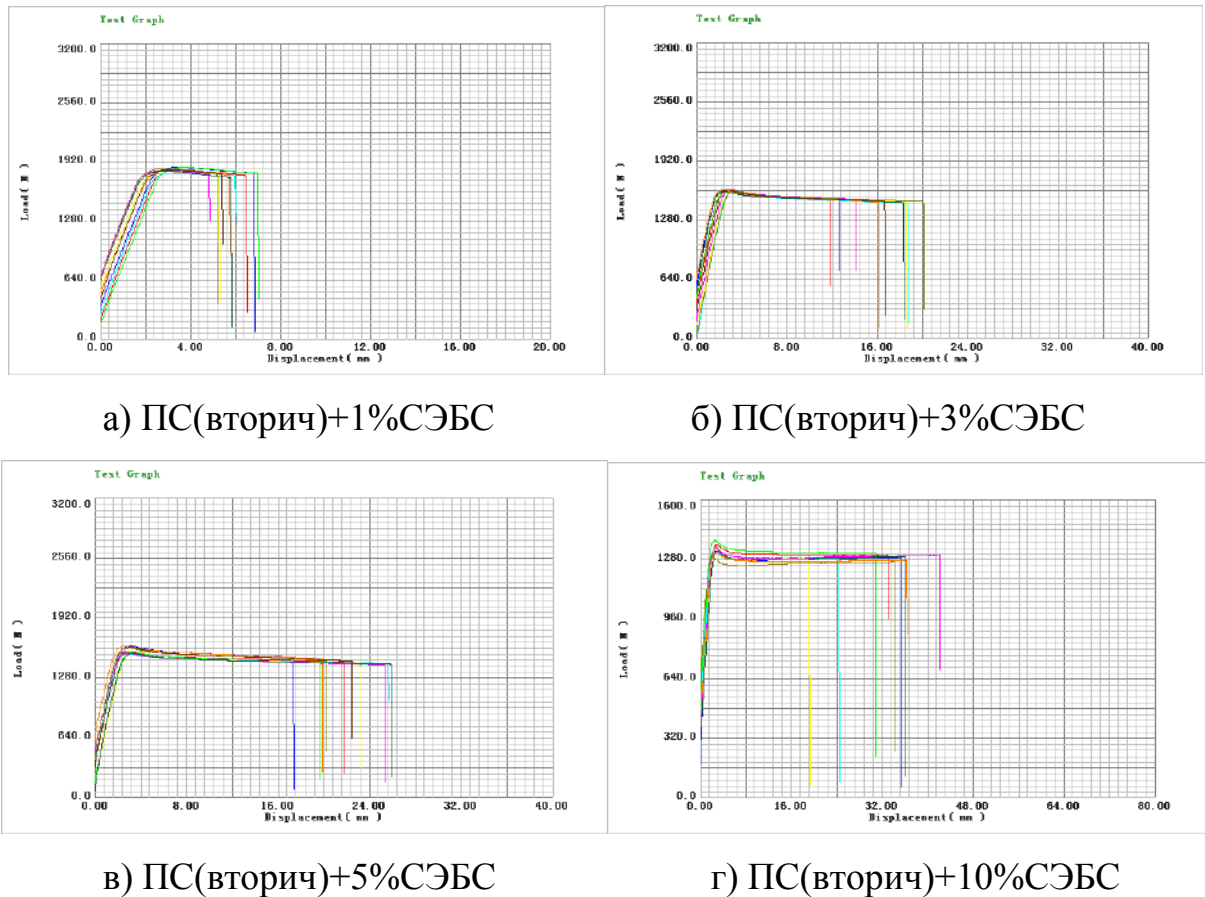


Рисунок 3.5 – Изменение характера кривой растяжения для композиций состава ПС(вторич)+СЭБС

Уже при введении 3 мас.% СЭБС был замечен значительный рост удлинения получаемой композиции - в 3,4 раза, что возможно происходит за счет хорошей совместимости вторичного ПС и СЭБС. Известно, что введение частиц каучука приводит к изменению разрушения материала от хрупкого до пластичного.

Для анализа влияния содержания модификатора СЭБС на модуль упругости и предел вынужденной эластичности вторичного ПС были построена зависимость модуля упругости композиции от содержания модификатора (Рисунок 3.6).

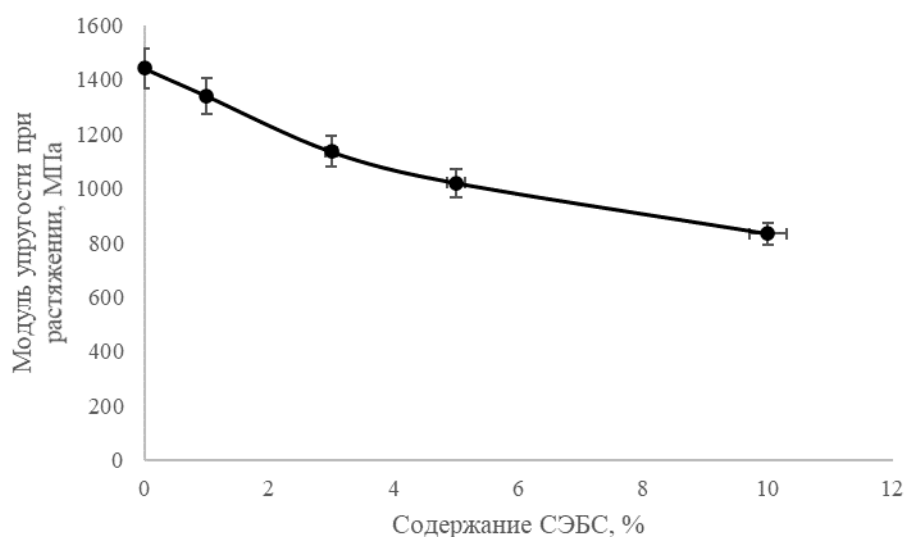
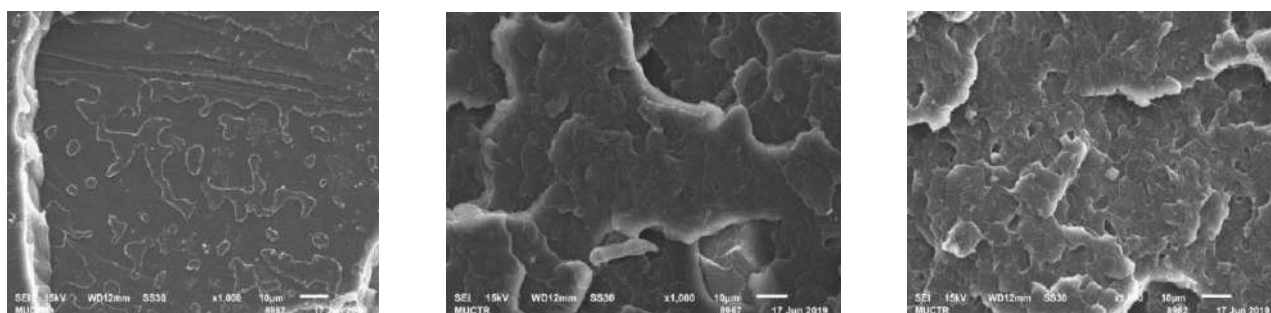


Рисунок 3.6 – Зависимость модуля упругости при растяжении от концентрации модификатора СЭБС в композиции состава ПС(вторич)+СЭБС

С увеличением содержания СЭБС изменяется вид кривой растяжения. Наибольший модуль упругости наблюдался для вторичного ПС, не содержащего модификатор - 1442 МПа. Затем при увеличении содержания СЭБС до 10 мас.% он снизился до 883 МПа. Тем не менее, присутствие термоэластопласта СЭБС необходимо для улучшения условий переработки отходов ПС пленки.

В работе проводили изучение морфологии поверхности разрушения литьевых образцов композиции ПС(вторич)+СЭБС (Рисунок 3.7).



а)

б)

в)

Рисунок 3.7 – Распределение частиц СЭБС в композиции: а) – ПС(вторич), б) – ПС(вторич)+1%СЭБС, в) – ПС(вторич)+5%СЭБС, x1000

Поверхность вторичного ПС показала хрупкое разрушение (Рисунок 3.7, а). При введении 1 мас.% СЭБС видно проявление пластической деформации, возникающей при ударном разрушении поверхности (Рисунок 3.7, б). Поскольку частицы СЭБС диспергированы в матрице вторичного ПС, то ударный копер произвел скольжение вдоль направления удара. Из сравнения микрофотографий а, б и в рисунка 3.7 видно, что увеличение содержания СЭБС в композиции ПС(вторич)+СЭБС приводит к появлению большого количества трещин при деформировании. Это показывает, что ударная вязкость, видимо, улучшается вдоль направления распространения крейза (микротрещин).

Таким образом, благодаря хорошему взаимодействию стирольных цепей СЭБС с вторичным ПС, улучшается передача энергии и диспергирование частиц термоэластопласта в матрице вторичного ПС. Равномерное распределение частиц СЭБС эффективно улучшает ударную вязкость композиций на основе вторичного ПС при увеличении содержания модификатора.

### 3.1.2 Влияние малеинизированного стирол-этиленбутилен-стирола на физико-механические характеристики вторичного полистирола

Блок-сополимеры полистирол-эластомер являются технологически совместимыми с широким диапазоном различных полимерных материалов, т.е. смеси характеризуются улучшенными свойствами по сравнению с исходными полимерами. Обычно наиболее типичным улучшением является увеличение ударной вязкости, а среди других преимуществ можно упомянуть улучшение прочности при растяжении, стойкости к растрескиванию под действием напряжений [93, 106].

Измерения ударной вязкости по Шарпи и Изоду образцов исследуемых композиций с надрезом показали, что увеличение ударной вязкости композиций на основе отходов ПС наблюдалось уже при введении 1 мас.% мСЭБС по сравнению с вторичным ПС (Таблица 3.2, Рисунок 3.8 и 3.9).

Таблица 3.2 – Значения показателя ударной вязкости композиции состава ПС(вторич)+мСЭБС

Материал	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>
ПС(вторич)	2,6	3,3
ПС(вторич)+1%мСЭБС	8,8	3,5
ПС(вторич)+3%мСЭБС	11,0	3,6
ПС(вторич)+5%мСЭБС	12,0	3,7
ПС(вторич)+10%мСЭБС	8,3	3,6

Ударная вязкость композиции ПС(вторич) + 1 мас.% мСЭБС в 3 раза больше, по сравнению с немодифицированным вторичным ПС. С ростом содержания мСЭБС значение ударной вязкости по Шарпи увеличивалось, и

показала максимальное значение при содержании до 5 %. Значение ударной вязкости возрастает по сравнению с исходным вторичным ПС в 3-5 раз. Изменения ударной вязкости по Изоду были незначительными. Увеличение количества каучуковой фазы в составе композиций может увеличить вероятность смешения термоэластопласта и полистирола, и в результате ударная вязкость системы может уменьшиться, что и наблюдалось при введении 10 мас.% мСЭБС во вторичный ПС.

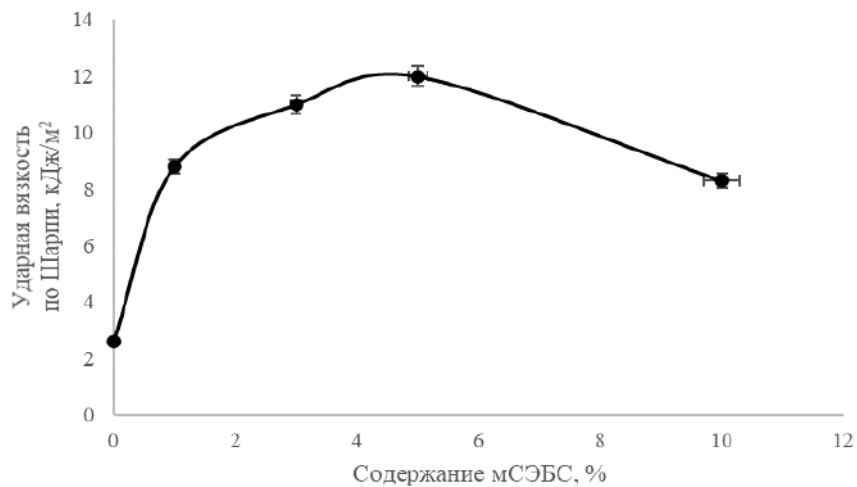


Рисунок 3.8 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом от содержания мСЭБС в композиции состава ПС(вторич)+мСЭБС

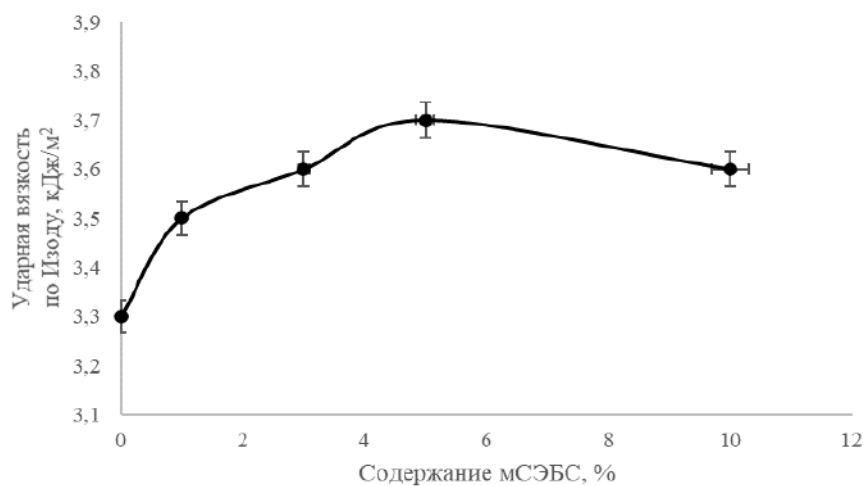


Рисунок 3.9 – Зависимость ударной вязкости по Изоду образцов с надрезом от содержания мСЭБС в композиции состава ПС(вторич)+мСЭБС

В таблице 3.3 и на рисунках 3.10 и 3.11 показаны результаты изменения прочности при растяжении и относительного удлинения композиций ПС(вторич)+мСЭБС. Увеличение содержания мСЭБС в данной композиции изменяет вид кривой растяжения (Рисунок 3.12).

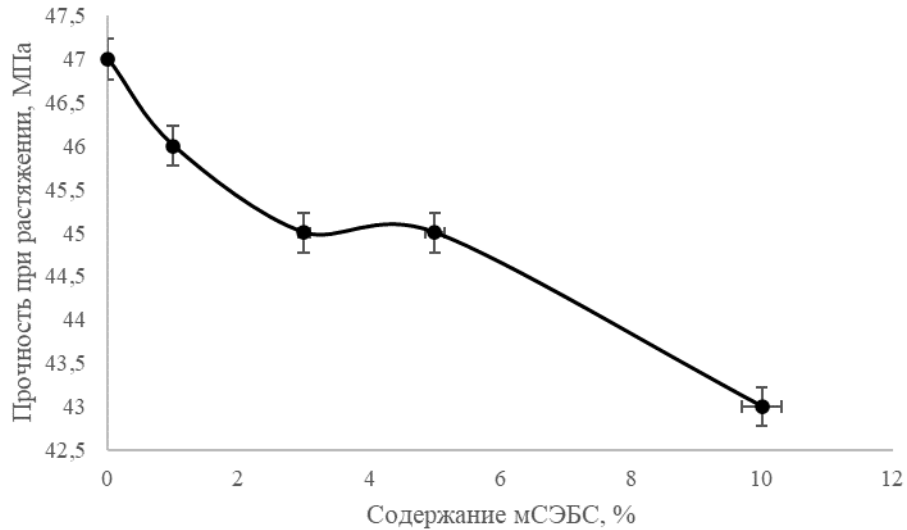


Рисунок 3.10 – Зависимость прочности при растяжении от содержания мСЭБС в композициях ПС(вторич)+мСЭБС

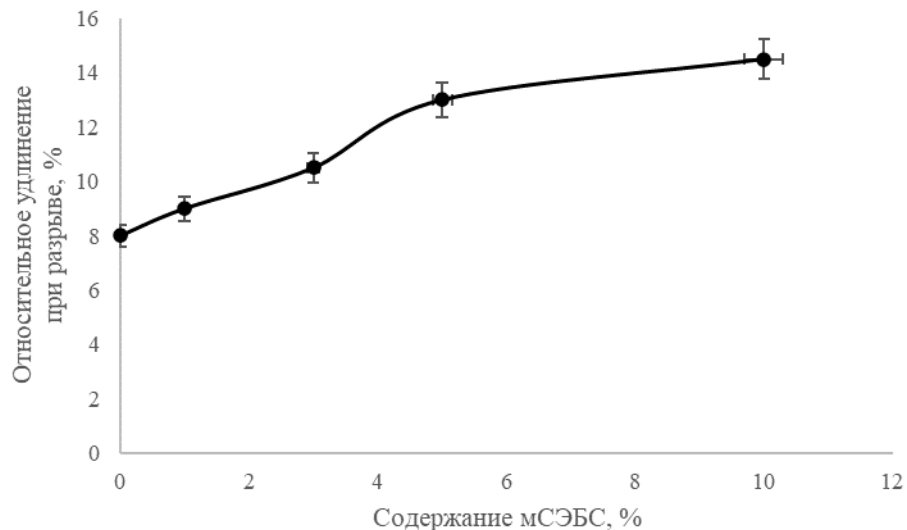
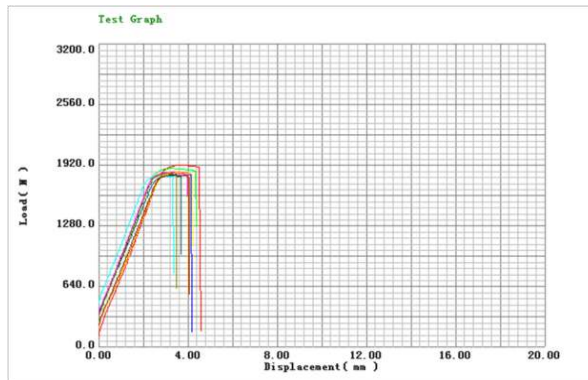


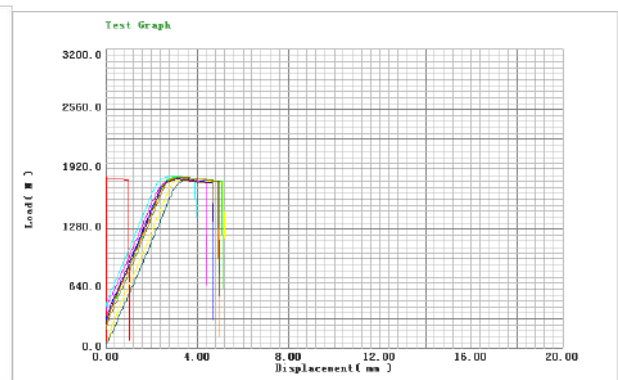
Рисунок 3.11 – Зависимость относительного удлинения при растяжении от содержания мСЭБС в композиции состава ПС(вторич)+мСЭБС

Таблица 3.3 – Значения физико-механических характеристик при растяжении композиции состава ПС(вторич)+мСЭБС

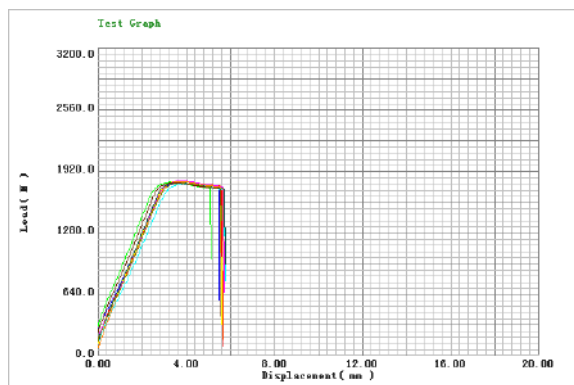
Материал	Модуль упругости, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
ПС(вторич)	1442	47	8
ПС(вторич)+1%мСЭБС	1355	46	9
ПС(вторич)+3%мСЭБС	1175	45	10,5
ПС(вторич)+5%мСЭБС	1025	45	13
ПС(вторич)+10%мСЭБС	850	43	14,5



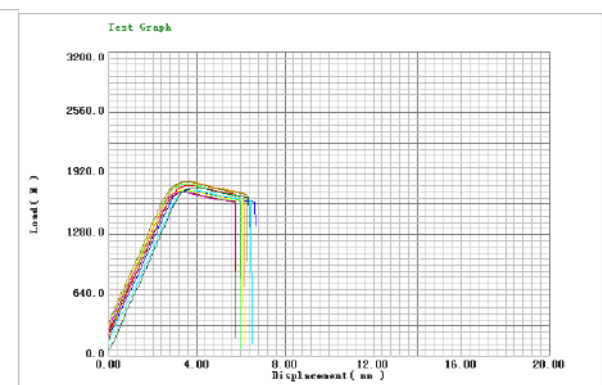
а) ПС(вторич)+1%мСЭБС



б) ПС(вторич)+3%мСЭБС



в) ПС(вторич)+5%мСЭБС



г) ПС(вторич)+10%мСЭБС

Рисунок 3.12 – Изменение характера кривой растяжения для композиций состава ПС(вторич)+мСЭБС

Из полученных данных видно, что при увеличении концентрации мСЭБС наблюдается эффект снижения прочности при растяжении композиций, что является известной тенденцией при модификации эластомерами. При введении термоэластопластов от 3% до 10%, был замечен значительный рост удлинения получаемой композиции, приблизительно в 2 раза, что, возможно, происходит за счет хорошей совместимости вторичного ПС и ТЭП. Выявлено, что увеличение концентрации модификатора мСЭБС приводит к изменению характера разрушения композиции на основе вторичного ПС от хрупкого до пластического.

В работе была изучена морфология поверхности разрушения образцов композиции ПС(вторич)+мСЭБС с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). При рассмотрении СЭМ микрофотографий поверхностей сколов образцов композиции ПС(вторич)+мСЭБС видно, что частицы эластомерной фазы при введении 5% мСЭБС равномерно распределены в полистрольной матрице (Рисунок 3.13 б) и структура композиции однородна.

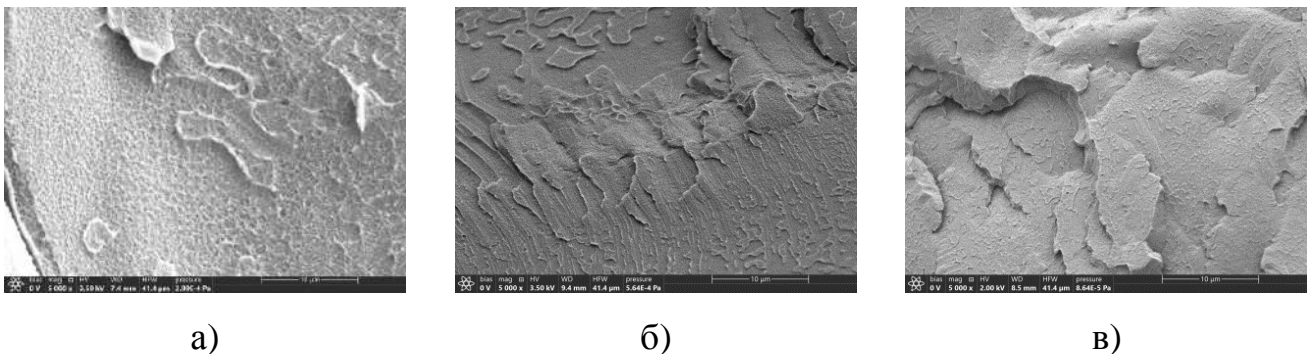


Рисунок 3.13 – Распределение частиц мСЭБС в композиции: а) ПС(вторич), б) ПС(вторич)+5%мСЭБС, в) ПС(вторич)+10%мСЭБС, х5000

Показано, что в композициях с увеличением содержания термоэластопласта мСЭБС повышается вероятность агломерации частиц термоэластопласта мСЭБС в полимерной матрице при переработке, что приводит к увеличению их размера, что приводит к образованию более рыхлой структуры композиции (Рисунок 3.13 в).



Вероятно, увеличение размера частиц модификатора при увеличении его содержания и приводит к ухудшению ударной вязкости композиции ПС(вторич) +10 мас.% мСЭБС.

Выявлено, что высокая полярность функциональных групп малеинового ангидрида в мСЭБС увеличивает его совместимость с неполярным вторичным полимером, за счет чего свойства с мСЭБС выше, чем с СЭБС. Таким образом, оптимальным содержанием мСЭБС является 5 мас.%, при этом ударная вязкость возрастает в 4,5 раза, относительное удлинение композиций также возрастает. Увеличение содержания малеинизированного термоэластопласта приводит к ухудшению прочности при растяжении композиций, что является известной тенденцией при модификации эластомерами. Наблюдается эффект уменьшения модуля упругости при увеличении содержания термоэластопласта (Таблица 3.3).

### **3.1.3 Влияние монтмориллонита на физико-механические характеристики вторичного полистирола**

Снижение прочностных показателей при введении термоэластопластов обосновало введение нанонаполнителя – монтмориллонита в композицию.

Свойства и технологию получения наполненных полимерных композиционных материалов во многом определяет концентрация наполнителя. Как отмечалось в обзоре литературы, введение наполнителя и его концентрация оказывает, пожалуй, основное влияние на физико-механические свойства полимерных композитов, технологию и методы переработки исходных полимеров в них [107-109].

При нахождении концентрации органобентонита, обеспечивающей оптимальное сочетание механических свойств получаемых композитов и технологических параметров их переработки, был получен и исследован ряд наполненных образцов вторичного полистирола, концентрация наполнителя в

которых варьировалась от 1 до 5 мас.%. Наполнение вторичного полистирола органобентонитом оказывается оправданным еще и экономически, так как стоимость органобентонита не превышает 130 рублей за килограмм.

Результаты исследования ударной вязкости по Шарпи и Изоду образцов исследуемых композиций с надрезом при увеличении содержания ММТ представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения ударной вязкости композиции и физико-механических характеристик при растяжении композиции ПС(вторич)+ММТ

Материал	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>	Модуль упругости, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
ПС(вторич)	2,6	3,3	1442	47	8
ПС(вторич)+1%ММТ	7,9	3,3	1450	49	7,5
ПС(вторич)+3%ММТ	7,8	3,5	1670	50	7,1
ПС(вторич)+5%ММТ	7,7	3,4	1920	52,5	7

Из полученных результатов видно, что введение 1 мас.% ММТ значительно увеличивает ударную вязкость по Шарпи вторичного ПС (Рисунок 3.13 и 3.14). Напряжение, соответствующее растяжению в условиях растяжения образца, практически не зависит от концентрации органобентонита и составляет около 47 МПа до достижения его значения 5 мас.%.

Было показано, что при увеличении степени наполнения органобентонитом свыше 1 мас.%, удлинение при разрыве композитов монотонно уменьшается. Это, очевидно, связано с ограничением сегментальной подвижности за счет

адсорбционного взаимодействия полимера с поверхностью нанонаполнителя (Рисунок 3.15 и 3.16).

В работе установлено, что ударная вязкость композиции ПС(вторич) + 1 мас.% ММТ в 3 раза выше, чем у вторичного ПС. С увеличением содержания органоглины ударная вязкость по Шарпи уменьшается. Однако, значение данного показателя у композиций ПС(вторич)+ММТ оказалось выше значения немодифицированного вторичного ПС.

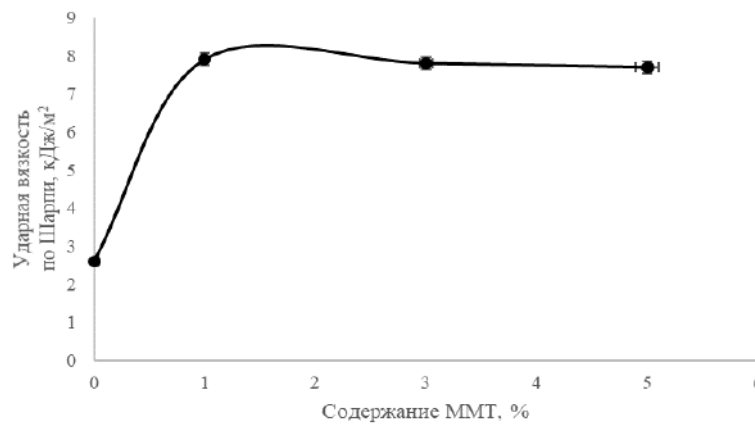


Рисунок 3.13 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом от содержания ММТ в композиции ПС(вторич)+ММТ

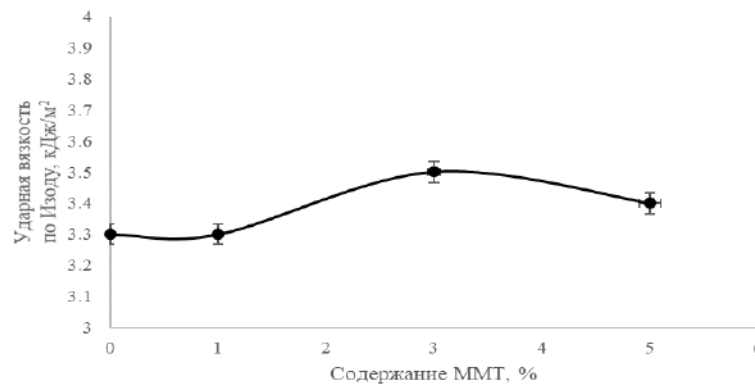


Рисунок 3.14 – Зависимость ударной вязкости по Изоду образцов с надрезом от содержания ММТ в композиции ПС(вторич)+ММТ

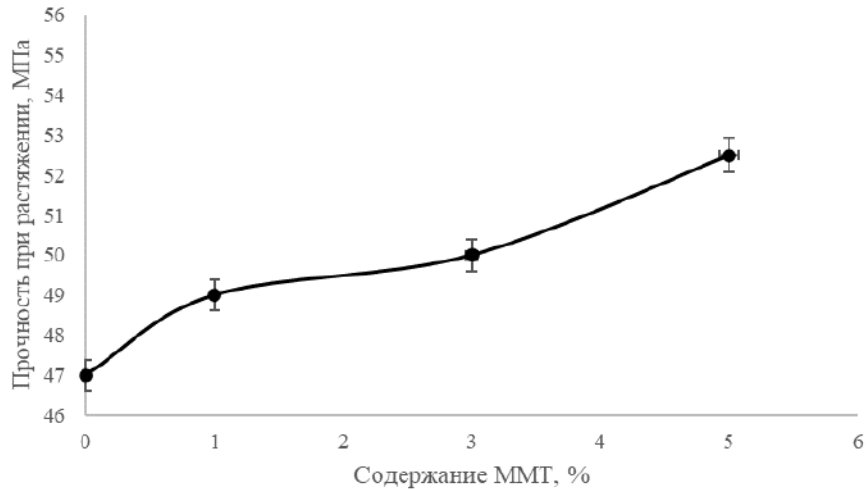


Рисунок 3.15 – Зависимость прочности при растяжении от содержания ММТ в композициях ПС(вторич)+ММТ

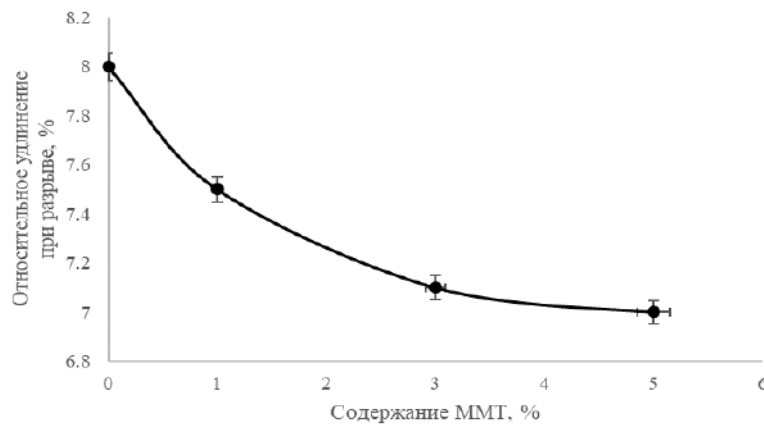


Рисунок 3.16 – Зависимость относительного удлинения при растяжении от содержания ММТ в композициях ПС(вторич)+ММТ

Существенным оказалось значительный рост модуля упругости композиции на основе вторичного ПС при увеличении содержания ММТ: с 1450 до 1920 МПа (Рисунок 3.17).

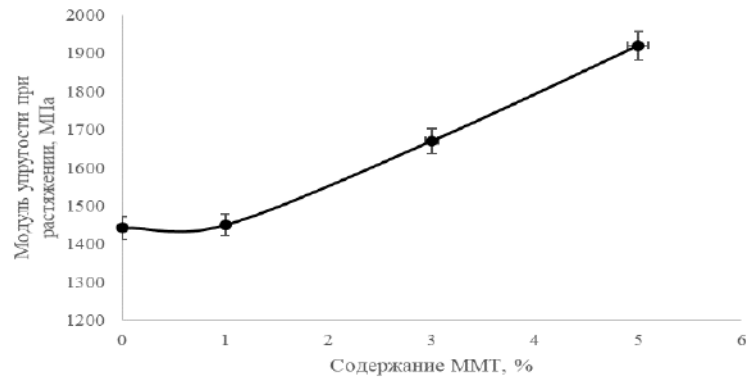


Рисунок 3.17 – Зависимость модуля упругости при растяжении от концентрации модификатора ММТ в композиции ПС(вторич)+ММТ

Максимальное значение модуля упругости достигается при концентрации ММТ 5 мас.%, при этом он в 1,3 раза больше, чем у немодифицированного вторичного ПС.

СЭМ снимки показали сложный характер поверхностей разрушения композиций: с увеличением концентрации ММТ до 5 мас.% в композиции на основе вторичного ПС наблюдается увеличение шероховатости поверхности, она деформируется, что, вероятно, связано с образованием агломератов органоглины (Рисунок 3.18).

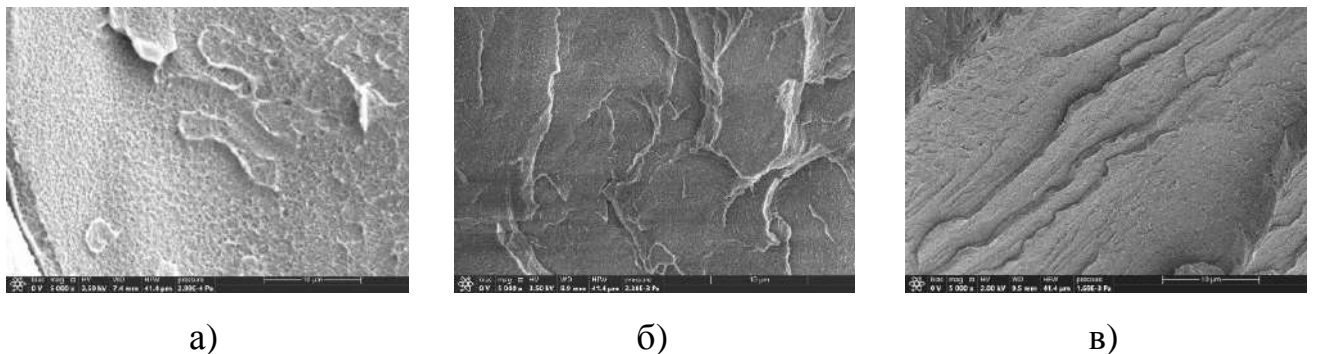


Рисунок 3.18 – Поверхность разрушения после удара образцов: а) ПС (вторич), б) ПС(вторич)+1%ММТ в) ПС(вторич)+5%ММТ, x5000

Кроме того, заметен рост площади поверхности разрушения во вторичном ПС + ММТ (Рисунок 3.18, б), что может быть связано с поглощением энергии при

трещинообразовании (увеличении пути трещины) в присутствии органоглины в модифицированном вторичном полимере (Рисунок 3.18, б и в).

### 3.1.4 Совместное влияние монтмориллонита и малеинизированного стирол-этиленбутилен-стирола на физико-механические характеристики вторичного полистирола

Совместное введение в композицию модификатора и нанонаполнителя показало интересные закономерности изменения свойств. Высокая полярность малеиновых групп в мСЭБС увеличивает совместимость между наполнителем и полимером, поскольку мСЭБС хорошо совместим со многими полимерами благодаря наличию этилен-бутиленового промежуточного блока в своем строении [110, 111]. Во время процесса смешения на границе раздела фаз, вероятно, происходит взаимодействие между основной цепью мСЭБС и ПС, а также между функциональными группами мСЭБС и ММТ.

Результаты физико-механических характеристик композиции ПС(вторич)+ММТ+5%мСЭБС представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Значения физико-механических характеристик композиции ПС(вторич)+ММТ+5%мСЭБС

Материал	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>	Модуль упругости, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
ПС(вторич)	2,6	3,3	1442	47	8
ПС(вторич)+1%ММТ+5%мСЭБС	9,2	5,8	1620	48	16

ПС(вторич)+3%ММТ +5%мСЭБС	8,8	5,4	1410	46	14
ПС(вторич)+5%ММТ +5%мСЭБС	8,8	5,3	1220	46	10

Ударная вязкость композиций ПС(вторич) + ММТ + 5 мас.% мСЭБС увеличилась по сравнению с вторичным ПС. На рисунке 3.19 и 3.20 показана зависимость между содержанием ММТ в композиции ПС(вторич) + ММТ + 5 мас.% мСЭБС и ударными свойствами. При добавлении всего 1 мас.% ММТ ударная вязкость показала максимальное значение. Ударная вязкость композиции ПС + 1 мас.% ММТ + 5 мас.% мСЭБС выше в 3,6 раза по Шарпи и в 1,6 раза по Изоду по сравнению с вторичным ПС.

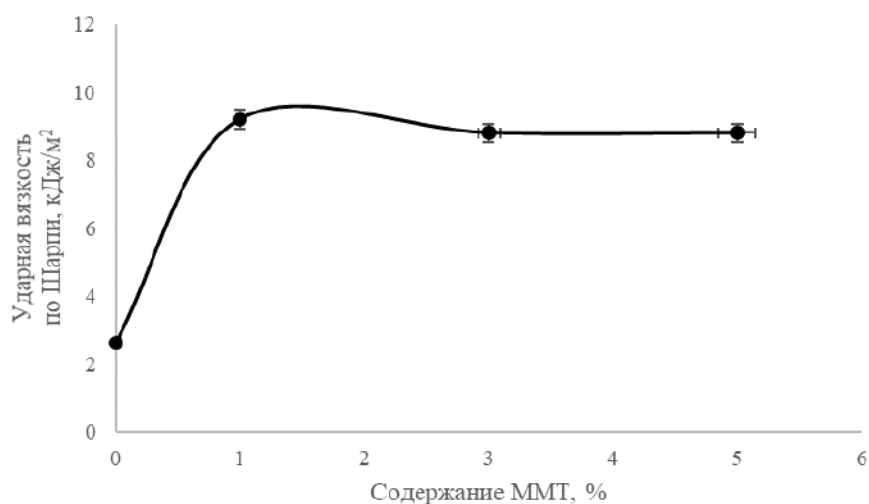


Рисунок 3.19 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом от содержания ММТ в композиции состава ПС(вторич)+ММТ+5%мСЭБС

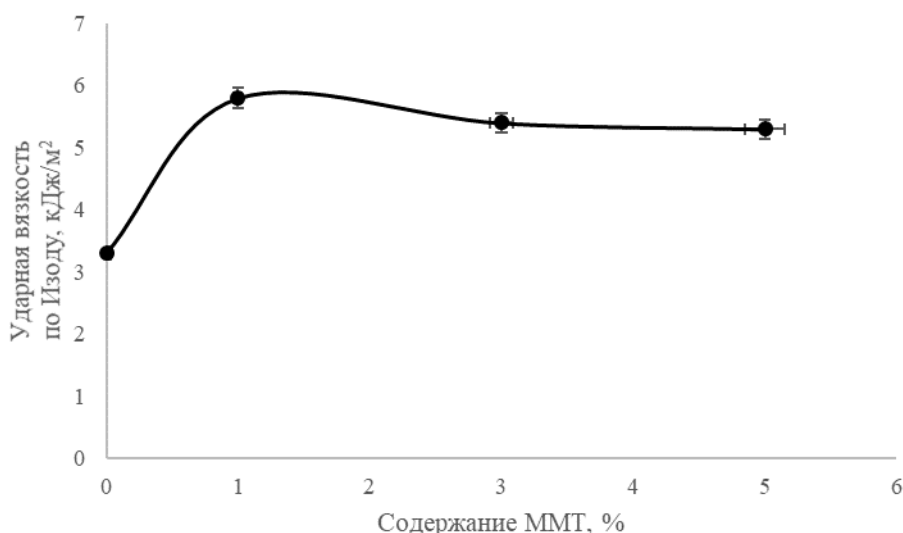


Рисунок 3.20 – Зависимость ударной вязкости по Изоду образцов с надрезом от содержания ММТ в композиции состава ПС(вторич)+ММТ+5%мСЭБС

При увеличении концентрации ММТ ударная вязкость композиции ПС(вторич) +ММТ+5 мас.% мСЭБС незначительно уменьшается, что, вероятно, связано с дополнительным диспергированием эластомерной фазы. Из результатов таблицы 3.5 видно, что прочность при растяжении композиций ПС(вторич)+ММТ+5 мас.% мСЭБС меньше по сравнению с композицией на основе отходов ПС.

Было отмечено, что введение 1 мас.% органоглины в модифицированную 5мас.% мСЭБС композицию вторичного полистирола практически не приводит к изменению прочности при растяжении – с 47 до 48 МПа, однако при этом в два раза возрастает относительное удлинение при растяжении (Рисунки 3.21 и 3.22). Модуль упругости возрастает при совместном введении 1 мас.% ММТ и 5 мас.% мСЭБС до 1620 МПа, а затем при дальнейшем увеличении содержания ММТ до 5 мас.% - снижается до 1220 МПа.



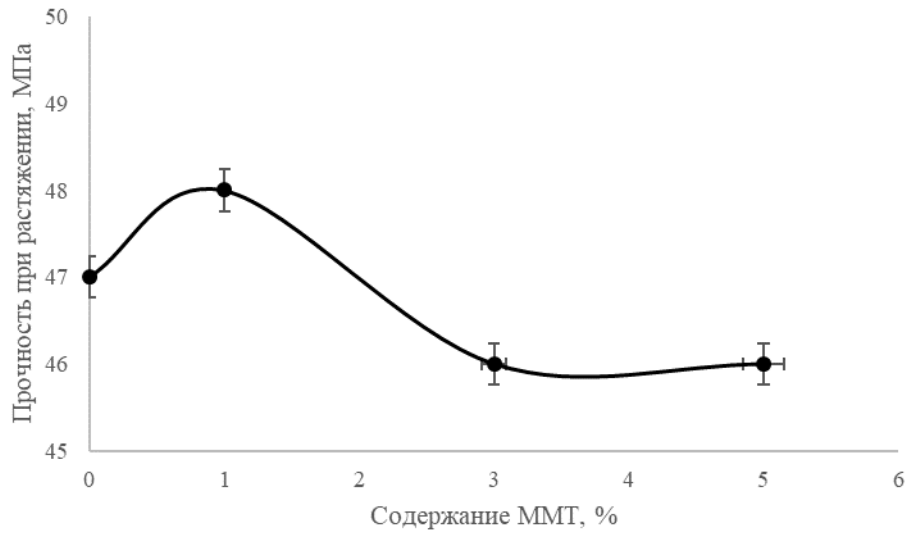


Рисунок 3.21 – Зависимость прочности при растяжении от содержания ММТ в композициях ПС(вторич)+ММТ+5%мСЭБС

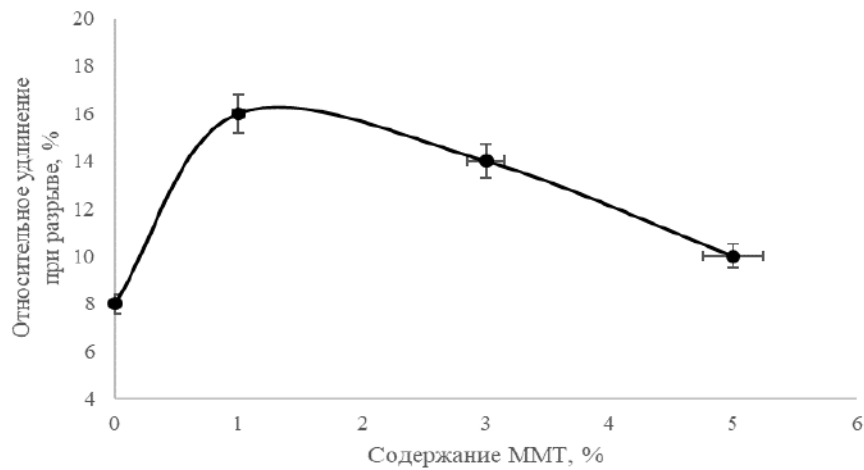


Рисунок 3.22 – Зависимость относительного удлинения при растяжении от содержания ММТ в композициях ПС+ММТ+5%мСЭБС

Из сравнения микрофотографий СЭМ, представленных на рисунке 3.23, а, б и в, подтверждается предположение о возможном уменьшении размера частиц эластомера мСЭБС в присутствии органоглины ММТ в композиции ПС(вторич)+ММТ+5 мас.% мСЭБС.

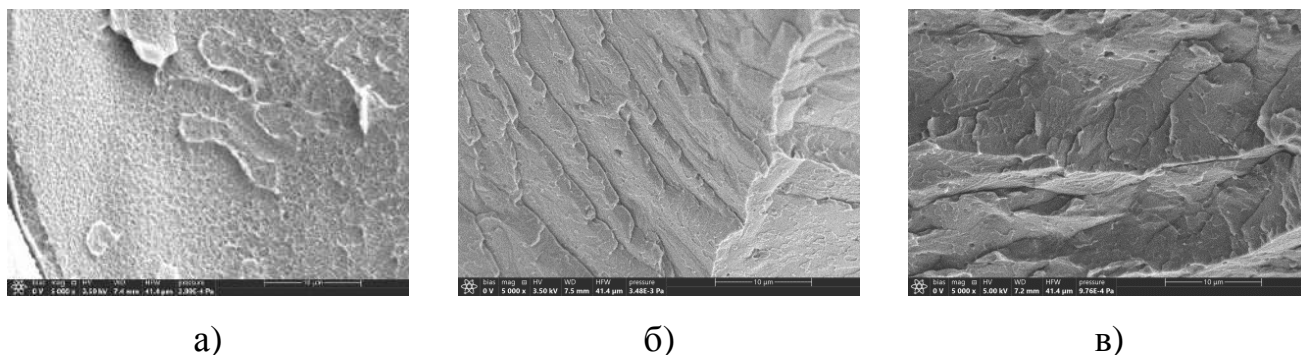


Рисунок 3.23 – Распределение частиц ММТ и мСЭБС при совместном введении в композиции: а) ПС (вторич), б) ПС(вторич)+1%ММТ+5%мСЭБС, в) ПС(вторич)+5%ММТ+5%мСЭБС, x5000

Согласно полученным результатам, с одной стороны, включение только органоглины ММТ во вторичный ПС увеличило модуль упругости, но уменьшило предел текучести, а с другой стороны, модификация отходов ПС мСЭБС привела к уменьшению модуля упругости и предела текучести, а также к увеличению ударной вязкости и относительного удлинения при растяжении ПС. При совместном введении ММТ и мСЭБС по сравнению с вторичным ПС возрастает ударная вязкость и относительное удлинение, причем наибольшие значения ударных показателей наблюдаются при совместном введении 1 мас.% ММТ и 5 мас.% мСЭБС во вторичный ПС.

Модуль упругости композиции ПС(вторич)+ММТ+мСЭБС, как ожидался, должен быть выше, чем у композиции ПС(вторич)+мСЭБС, и ниже, чем у композиции ПС(вторич)+ММТ. Однако на практике значение модуля упругости композиции ПС(вторич)+ММТ+5 мас.% мСЭБС ниже, чем у композиции с ММТ. Можно предположить, что такие изменения связаны с морфологией эластомерной фазы мСЭБС: размер частиц эластомера уменьшается в присутствии органоглины ММТ в системах полимер-эластомер-органоглина.

На рисунке 3.24 показано схематическое изображение морфологических изменений в композициях ПС+эластомер+ММТ с увеличением содержания ММТ при фиксированной концентрации эластомера [112].

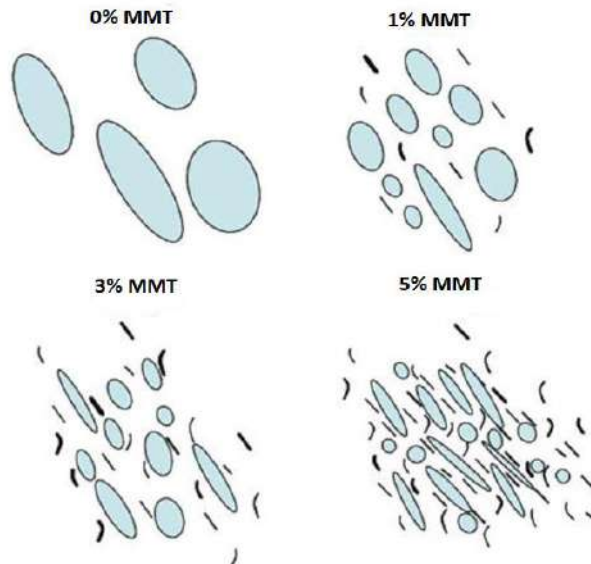


Рисунок 3.24 – Схематическое изображение морфологических изменений в композициях ПС / эластомер / ММТ с увеличением содержания ММТ при фиксированной концентрации эластомера

Следует отметить, что благодаря наличию стирольных мономеров в молекулярных цепях мСЭБС, он имеет хорошую совместимость с полистирольной матрицей, следовательно, затруднено отслоение резиновых частиц. В этой ситуации агрегация органоглины между частицами каучука и матрицей может способствовать его разрыхлению, в результате чего модуль упругости и предел текучести вторичного ПС могут уменьшаться.

Методом ТГА была изучена термостойкость совместной композиции (Рисунок 3.25).

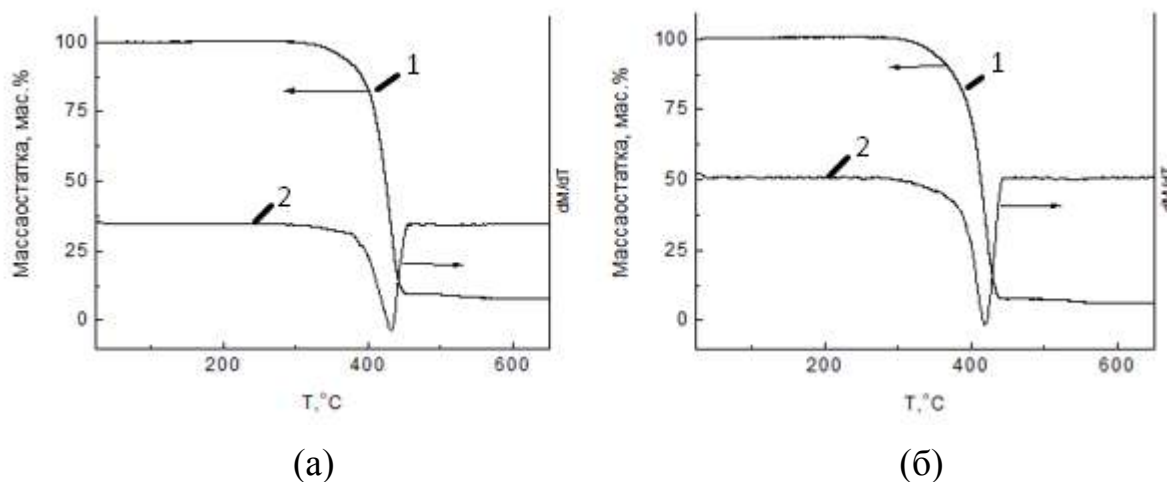


Рисунок 3.25 – Кривые ТГА (1) и ДТГ (2) композиций: а) ПС (вторич), б) ПС (вторич) + 1%ММТ + 5%мСЭБС

В наполненных и модифицированных композициях температура начала термической деструкции увеличивается с 353 °С для ПС (вторич) до 362 °С для композиции ПС (вторич) + 1 мас.% ММТ + 5 мас.% мСЭБС, увеличивается также масса остатка при 400 °С с 6,0 до 8%.

При рассмотрении кривой ДТГ (производная от изменения массы, выраженная отношением  $dM/dT$ , являющаяся скоростью разложения) было показано, что температура максимальной скорости разложения всех исследованных образцов одинакова и составляет величину  $\sim 410$  °С.

Изученные ИК-спектры вторичного полистирола и композиций на его основе были практически идентичны, новых полос, принадлежащих введенным добавкам, не было видно (Рисунок 3.26).

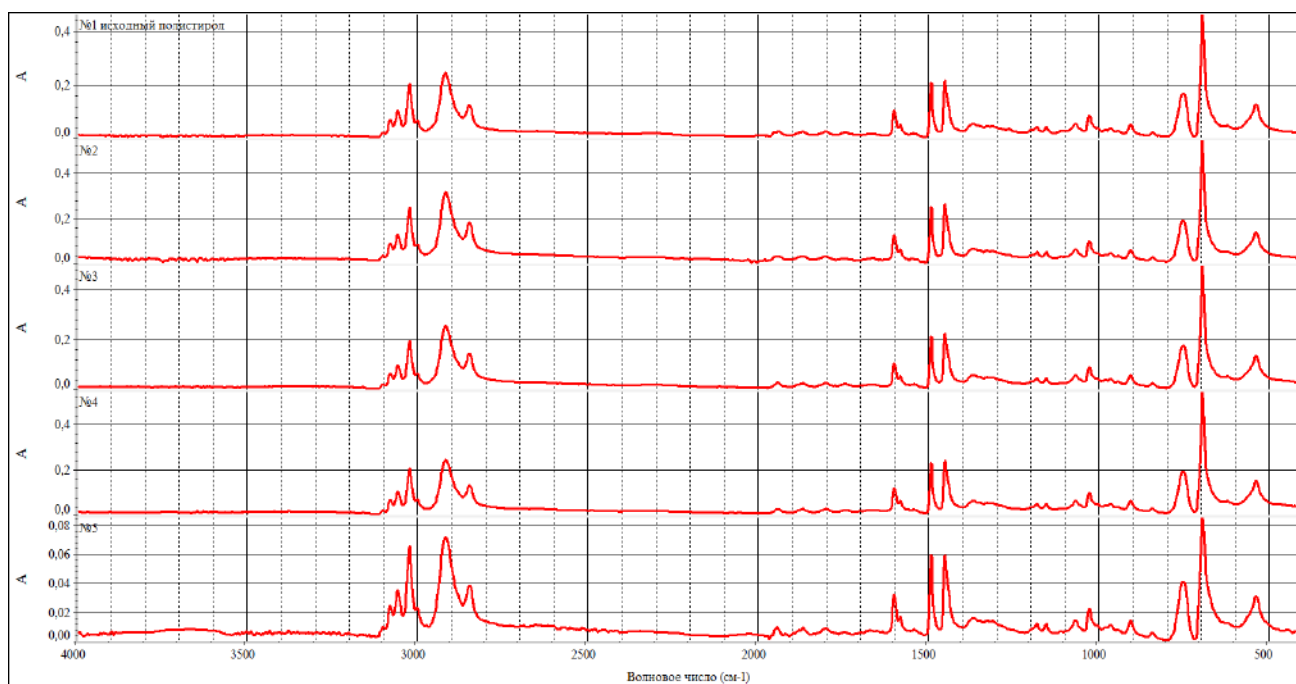


Рисунок 3.26 – ИК-спектры: 1 – ПС (исходный); 2 – ПС(вторич)+5%мСЭБС; 3 – ПС(вторич)+1%ММТ+5%мСЭБС; 4 – ПС(вторич)+1%ММТ; 5 – ПС(вторич)

Поскольку добавок в образцах очень мало, полосы их спектров перекрываются полосами полистирола, или они вообще отсутствуют.

Структуру образцов полученных композиций изучали методом рентгенофазового анализа. При включении органоглины в полистирол в композиции ПС + 1% ММТ на дифрактограмме наблюдалось появление трех максимумов слабой интенсивности при  $d = 3.32, 3.16$  и  $3.02 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 26.80, 28.14$  и  $29.58^\circ$ ) (Рисунок 3.27). Первый и третий максимумы характерны для чистого ММТ. Появление второго максимума позволяет нам предполагать, что структура этих образцов интеркалирована.

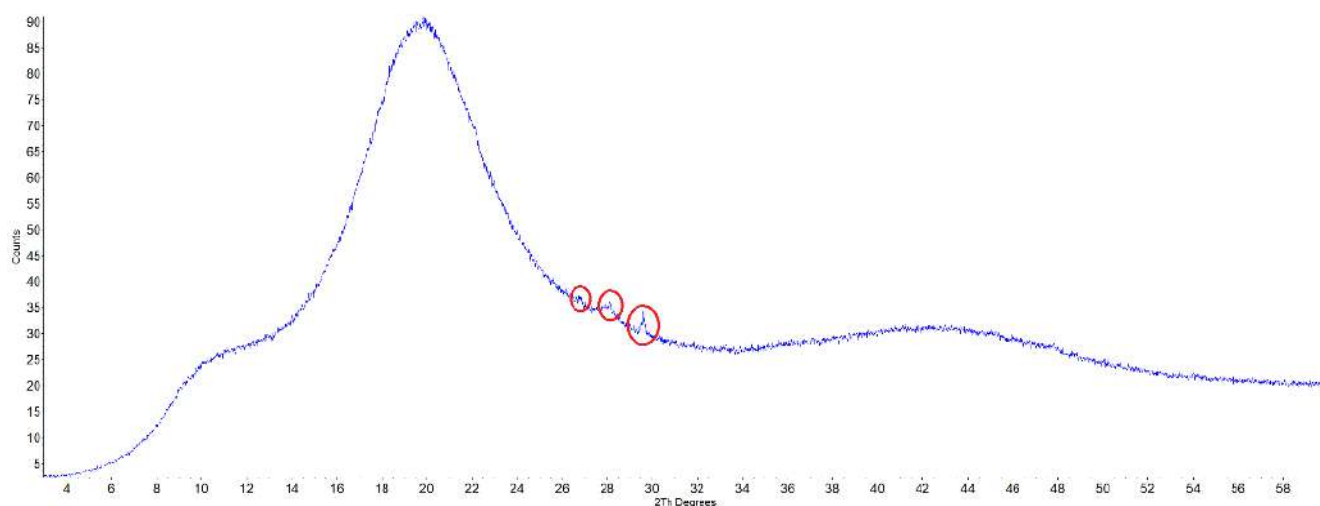


Рисунок 3.27– Дифрактограмма ПС (вторич) + 1% ММТ

На дифрактограмме композиции ПС (вторич) + 1 мас.% ММТ + 5 мас.% мСЭБС (Рисунок 3.28) можно было увидеть два максимума при  $d = 3.18$  и  $3.01 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 27.98$  и  $29.56$ ), характер появления которых позволяет характеризовать данную структуру как смешанную интеркалированно-экслолированную – структуру с достаточно равномерным распределением полимера и модификатора между слоями монтмориллонита, приводящую к улучшению ряда изученных свойств разработанных композиций.

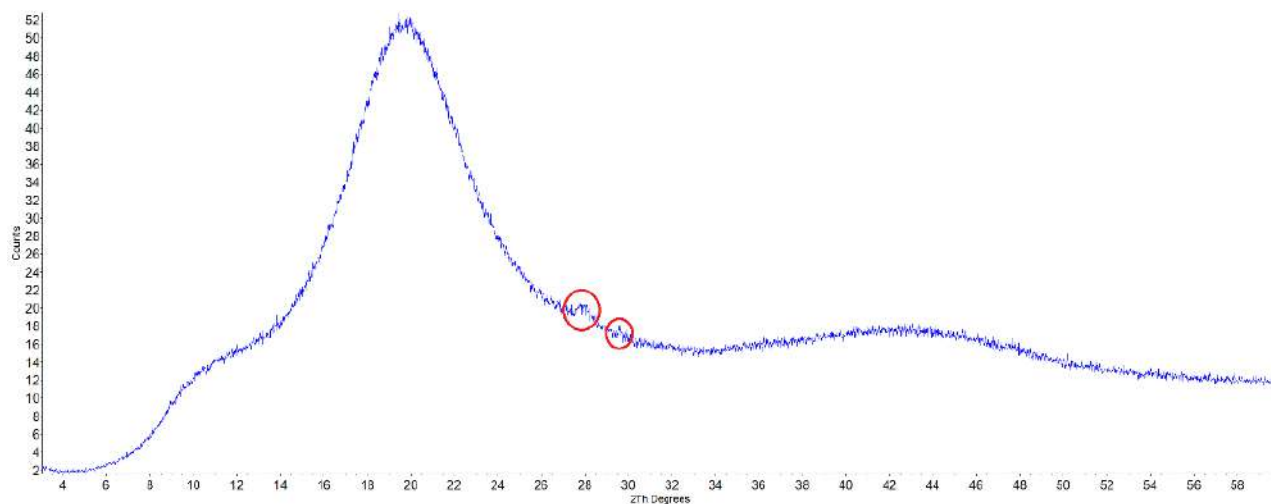


Рисунок 3.28 – Дифрактограмма ПС(вторич) + 1% ММТ + 5% мСЭБС

Таким образом, результаты показали, что молекулы ПС и мСЭБС встраиваются в поры ММТ, что приводит к частичному расслоению структуры. Таким образом, молекулярным цепям мСЭБС и ПС легче проникнуть внутрь

слоев нанонаполнителя ММТ. Можно также предположить, что введение в нанокомпозит на основе ПС и ММТ малеинизированного термоэластопласта в количестве около 5% способствует поглощению энергии развития трещины, тем самым увеличивая трещиностойкость нанокомпозита.

### **3.2 Изучение температурных переходов модифицированных композиций на основе вторичного полистирола**

С целью определения оптимального температурного режима формования полимеров используются различные физические методы. Наиболее предпочтительным является термомеханический метод, так как он связан с изучением деформируемости системы, т.е. характеристики, наиболее важной для переработки полимеров в твердой фазе. Метод термомеханического исследования полимеров нашел чрезвычайно широкое распространение как один из наиболее удобных методов, позволяющих определять температуры перехода полимера из одного физического состояния в другое, а также получать информацию о поведении полимерного вещества в широком температурном интервале. Как известно, результаты, полученные термомеханическим методом, достаточно хорошо согласуются с физико-механическими исследованиями [113].

Введение наполнителей обычно приводит к изменению не только температур переходов, но и общего характера термомеханической кривой. При введении наполнителей происходит повышение температур стеклования  $T_c$  и текучести  $T_t$ , а также заметное изменение вида кривой.

Исследования температурных переходов модифицированных композиций на основе вторичного полистирола проводились на консистометре Хепплера при нагреве испытуемого образца со скоростью 1–2 °С в минуту в соответствии с ГОСТ 32618.1-2014. Термомеханические кривые композиций на основе отходов ПС с добавками модификаторов в количестве 1 мас.% представлены на рисунке

3.29. Следует отметить, что приведены только участки термомеханических кривых для определения температуры начала подвижности сегментов ( $T_{ст}$ ) в температурном диапазоне 50-140 °С.

Из рисунка достаточно четко видно различие в температурах стеклования вторичного ПС и модифицированных образцов. Композиции, модифицированные ММТ и СЭБС, показывают увеличение температуры стеклования образцов на 10-15 °С. При этом совместное введение органоглины ММТ и термоэластопласта мСЭБС в композицию на основе отходов ПС также демонстрирует увеличение температуры стеклования композиций от 105 до 113 °С, что может быть связано с уменьшением подвижности макромолекул.

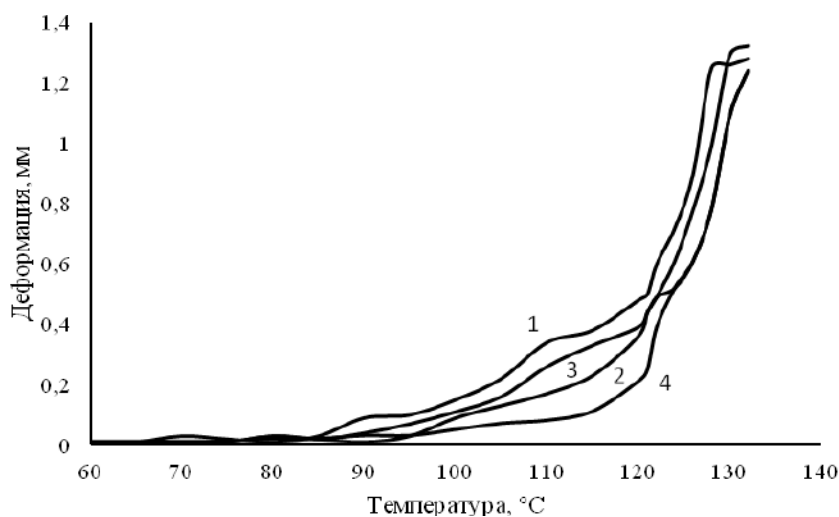


Рисунок 3.29 – Термомеханические кривые исследованных композиций на основе вторичного ПС

Следует отметить, что приведены только участки термомеханических кривых для определения температуры начала подвижности сегментов ( $T_{ст}$ ) в температурном диапазоне 50 – 140 °С. Из рисунка 3.29 достаточно четко видно различие в температурах стеклования вторичного ПС и модифицированных образцов. Значения температур стеклования для всех исследованных композиций, определенные по термомеханическим кривым, представлены в таблице 3.6.



Таблица 3.6 – Значения температур стеклования композиций на основе вторичного ПС

Композиция	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$
1. ПС(вторич)	105
2. ПС(вторич)+1%ММТ	109
3. ПС(вторич)+ 5%мСЭБС	112
4. ПС(вторич)+1%ММТ +5%мСЭБС	113

Из таблицы видно, что совместное введение органоглины ММТ и термоэластопласта мСЭБС несколько увеличивает температуру стеклования композиций на основе отходов ПС от 105 до 113  $^\circ\text{C}$ , что может быть связано с уменьшением подвижности макромолекул. Выявлено, что композиции, модифицированные ММТ и СЭБС, также показывают увеличение температуры стеклования образцов.

Полученные результаты ТМА коррелируют с характером изменения физико-механических свойств изученных композиций.

Термические свойства модифицированных композиций на основе вторичного полистирола были также изучены методами ДМА и ДСК. Результаты динамического механического анализа представлены в таблице 3.7 и рисунке 3.30.

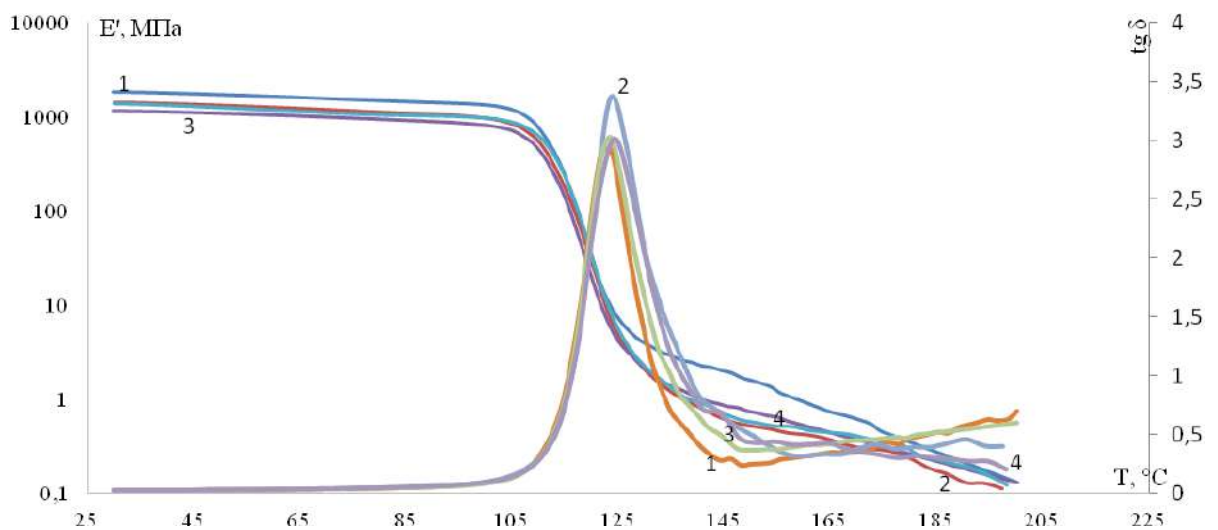


Рисунок 3.30 – Температурная зависимость модуля упругости и тангенса угла механических потерь композиций: 1 – ПС(вторич), 2 – ПС(вторич)+1%ММТ, 3 – ПС(вторич)+5%мСЭБС, 4 – ПС(вторич)+1%ММТ+5%мСЭБС

Введение наполнителя приводит к небольшому смещению температуры стеклования в область меньших температур. Значения температур стеклования композиций близки, однако при совместном введении органоглины и малеинизированного термоэластопласта температура стеклования немного увеличилась, что может быть связано с уменьшением сегментальной подвижности макромолекул.

Таблица 3.7 – Зависимость максимума угла механических потерь от температуры исследованных композиций на основе вторичного ПС

Композиция	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$	Max tg угла мех. потерь
ПС (вторич)	123	2,91
ПС (вторич) + 1% ММТ	122	3,36
ПС (вторич) + 5% мСЭБС	123,5	3,025
ПС (вторич) + 1%ММТ + 5% мСЭБС	125	3,01

Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии представлены на рисунке 3.31.

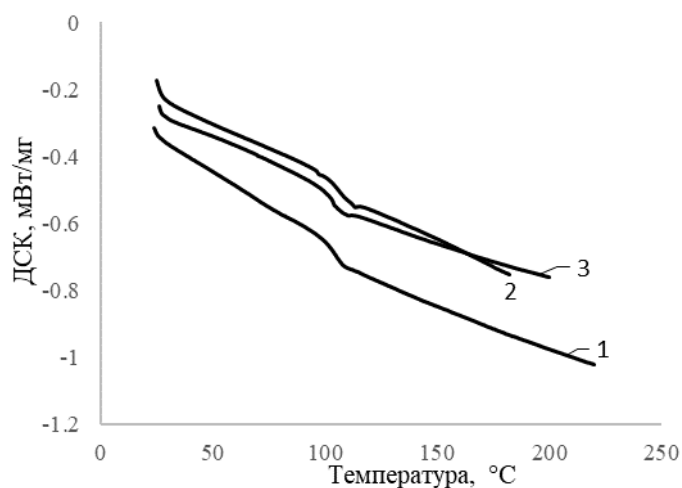


Рисунок 3.31 – ДСК кривые исследованных композиций на основе вторичного ПС: 1 – ПС (вторич), 2 – ПС (вторич) + 1%ММТ, 3 – ПС (вторич) + 1%ММТ + 5%мСЭБС

Введение 1 мас.% ММТ приводит к незначительному увеличению температуры стеклования по сравнению с исходным вторичным полистиролом.

Таким образом, результаты, полученные методами ДМА и ДСК, показали некоторое увеличение температуры стеклования при совместном введении нанонаполнителя и термоэластопласта.

### **3.3 Изучение реологических свойств модифицированных композиций на основе вторичного полистирола**

Ввиду того, что физико-механические характеристики композиционных материалов на основе вторичных полимеров определяются равномерностью распределения частиц наполнителя и термоэластопласта, способностью к агломерации и термодинамической совместимостью полимера и наполнителя, то необходимо установление оптимального технологического режима, способного обеспечить, по крайней мере, высокую равномерность распределения вводимых добавок и подавление способности частиц наполнителя к агломерации. Очевидно, что решение этих задач невозможно без изучения реологических свойств разрабатываемых композиций [114].

Реологические свойства расплавов наполненных полимеров имеют очень важное значение при выборе оптимальных технологических условий переработки. Вязкость расплавов, а также температура текучести  $T_T$  полимеров существенно зависят от концентрации наполнителя, формы его частиц и равномерности их распределения в матрице полимера [115]. При этом если в расплаве формируется структура, образованная частицами наполнителя, то реологические свойства определяются в значительной мере этой структурой. Собственные реологические свойства полимерной среды также играют первостепенную роль и по-разному сказываются на реологическом поведении наполненной различными наполнителями системы.

В нашей работе модифицирующие добавки вводились в том числе с целью повышения текучести отходов ПС. Результаты измерения ПТР исследуемых

композиций по ГОСТ 11645-73 показаны на рисунке 3.32, представленном в виде диаграммы, из которого видно, что введение модификатора мСЭБС наиболее эффективно для увеличения текучести вторичного ПС.

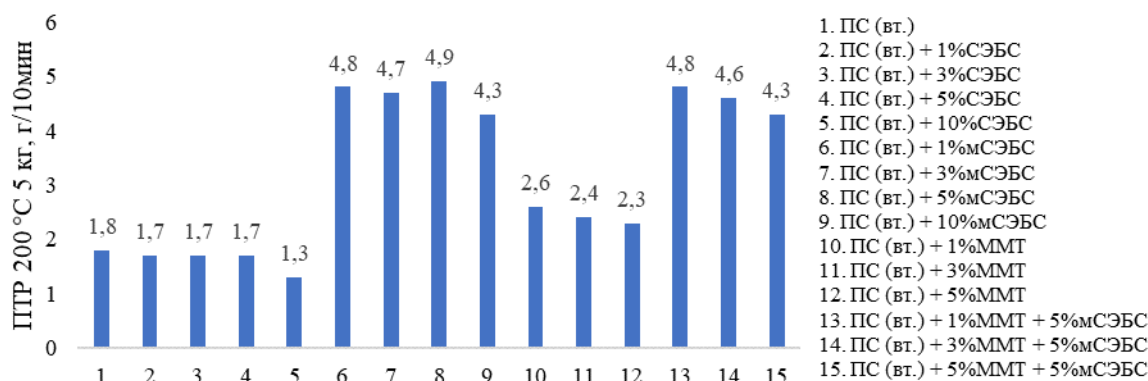


Рисунок 3.32 – Значения показателя текучести расплава модифицированных композиций

Как видно из рисунка 3.32, максимальное значение ПТР достигнуто при введении в композицию 5 мас.% мСЭБС: ПТР увеличился в 2,7 раза. Такая же закономерность наблюдается при добавлении 1 мас.% ММТ как во вторичный ПС, так и в композицию ПС(вторич)+5%мСЭБС: ПТР увеличился в 1,4 и 2,7 раза, соответственно.

В работе изучены реологические характеристики разрабатываемых композиций. На рисунке 3.33 представлены кривые течения и зависимость вязкости от напряжения сдвига первичного и вторичного ПС при  $T = 190$  °С.

Вязкость исследуемых расплавов уменьшается с увеличением напряжения и скорости сдвига и повышением температуры, следовательно, расплавы являются псевдопластичными. Показано, что вязкость расплава исходного ПС немного выше вязкости расплава вторичного ПС, которая находится в пределах от 100 до 640 кПа·с в интервале напряжений сдвига 10-84 кПа.

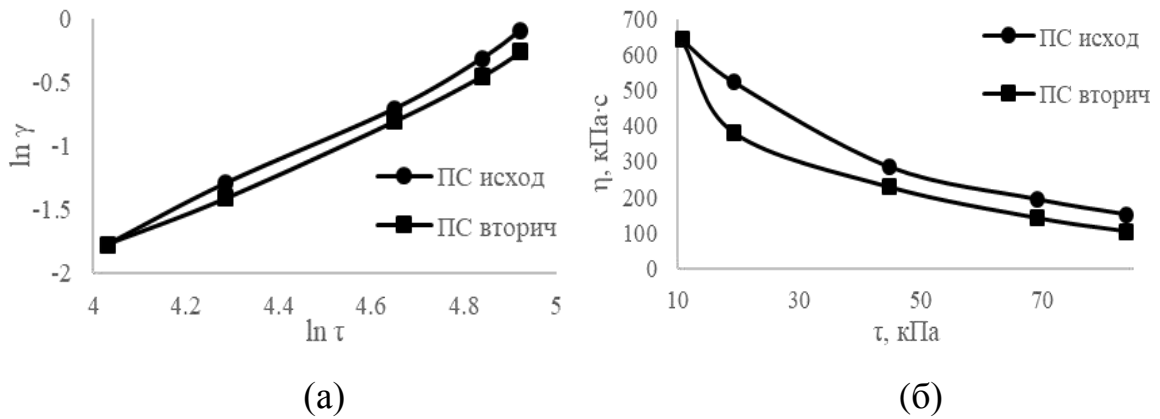


Рисунок 3.33 – Кривые течения (а) и зависимость вязкости от напряжения сдвига (б) исходного ПС и вторичного ПС при  $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$

Влияние введения модифицирующих добавок на вязкость композиций на основе вторичного ПС показано на рисунке 3.34, а и б.

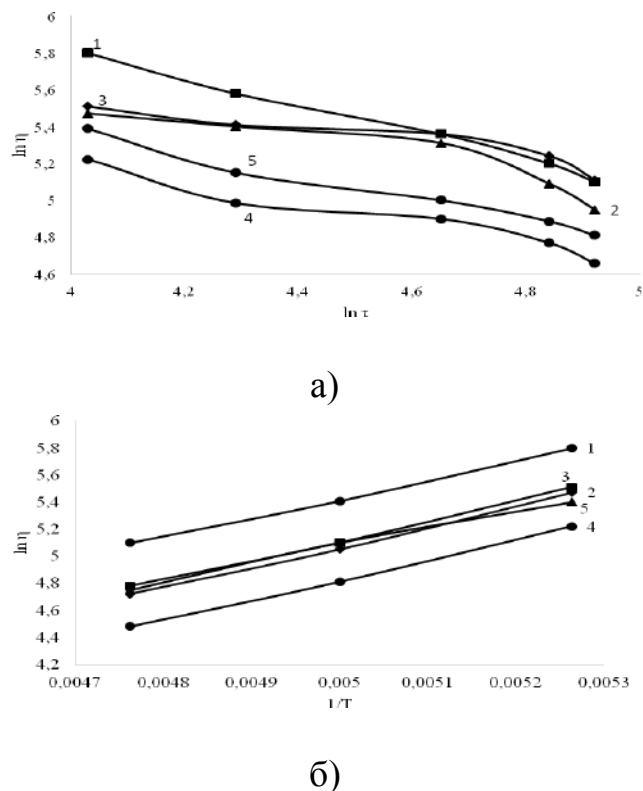


Рисунок 3.34 – Логарифмическая зависимость вязкости композиций на основе вторичного ПС от логарифма напряжения сдвига (а) и обратной температуры (б) при нагрузке 1,2 кг: 1 – ПС (вторич); 2 – ПС (вторич) + 1%ММТ; 3 – ПС (вторич) + 1%СЭБС; 4 – ПС (вторич) + 1%мСЭБС; 5 – ПС (вторич) + 1%ММТ + 5%мСЭБС

Показано, что введение мСЭБС снизило вязкость композиций с 5,4 до 4,8, что свидетельствует о том, что мСЭБС в качестве модификатора позволяет получить как более высокие значения ПТР, так и меньшую вязкость композиций, что может повлиять на увеличение производительности перерабатывающего оборудования.

Для оценки энергии активации был построен график при нагрузке 1,2 кг (Рисунок 3.34 б). Рассчитанная энергия активации для всех композиций находилась в пределах 12 кДж/моль, только для совместной композиции она была наименьшей и составляла 10 кДж/моль (Таблица 3.8).

Уменьшение значений энергии активации вязкого течения модифицированной композиции на основе вторичного ПС показывает, что в композициях существует адсорбционное взаимодействие полимера и модифицирующих добавок. При этом наблюдается увеличение текучести и снижение вязкости отходов ПС при совместном введении мСЭБС и органоглины, что особенно важно при получении изделий методами, где реализуется сдвиговое течение (литьё под давлением).

Таблица 3.8 – Значения энергии активации композиций на основе вторичного ПС

Композиции	Энергия активации, кДж/моль
ПС(вторич)	12
ПС(вторич)+1%СЭБС	12
ПС(вторич)+1%мСЭБС	12
ПС(вторич)+1%ММТ	12
ПС(вторич)+1%ММТ+5%мСЭБС	10

Результаты изучения реологических и физико-механических свойств подтверждают то, что композиция вторичного полистирола, содержащая 1 мас.% ММТ и 5 мас.% мСЭБС, является оптимальной: она обладает улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами по сравнению со вторичным полистиролом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что введение малеинизированного стирол-этиленбутилен-стирола (мСЭБС) для обеспечения улучшения реологических свойств в композиции вторичного полимера позволило разработать материал, обладающий одновременно достаточной прочностью и улучшенной ударной вязкостью.

2. Выявлено, что совместное введение наномодификатора - органоглины и малеинизированного термоэластопласта в композицию на основе вторичного ПС позволяет получить композицию с оптимальным соотношением прочности и ударной вязкости при увеличении удлинения при растяжении. Установлено, что в композите формируется морфология со смешанной интеркалированно-экслоирированной структурой. Обнаружен эффект повышения ударной вязкости образцов с надрезом при совместном введении в композицию 1% ММТ и 5% мСЭБС.

3. Разработаны методы переработки вторичного полистирола на основе биоксиально ориентированной пленки и установлено, что полученные композиции обладают пониженной вязкостью, что позволяет увеличить производительность процесса их переработки методом литья под давлением для изделий технического назначения. Получены акты внедрений от предприятий ООО «РамУпак» (Москва, Россия) и Мультипак (Гомель, Белоруссия).

Показаны перспективы дальнейшей разработки новых композиций функционального назначения на основе отходов полистирола. Разработанные композиционные материалы могут быть рекомендованы в качестве ударопрочных и защитных материалов в различных отраслях техники.



**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- БОПС – биоксиальноориентированный полистирол
- ВПС – вспененный полистирол
- ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия
- ММТ – монтмориллонит
- мСЭБС – малеинизированный стирол-этиленбутилен-стирол
- ОПС – ориентированный полистирол
- ПС – полистирол общего назначения
- ПТР – показатель текучести расплава
- СБС – стирол-бутадиен-стирол
- СМ – стирольный мономер
- СЭБС – стирол-этиленбутилен-стирол
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТЭП - термоэластопласт
- УВИ – ударная вязкость по Изоду
- УПС – ударопрочный полистирол
- УВШ – ударная вязкость по Шарпи
- ЭБ – этилбензол
- MDO – Machinery Direction Orientation
- TDO – Transvery Direction Orientation

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Шерышев М.А. Технология переработки полимеров: изделия из полимерных листов и пленок в 2 ч. Часть 1: учебное пособие для вузов / М. А. Шерышев. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – 301 с.
2. Abdullah I., Mohammad D. Thermoplastic Natural Rubber Blends // Prog. Polymer Science. – 1998. – V. 23. – PP. 665-703.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин [и др.]; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008. – 560 с.
4. Технология полимерных материалов: учебное пособие для вузов / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, Э.С. Шульгина. – СПб: Профессия, 2011. – 536 с.
5. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. Том 3. П-Я. / В.А. Каргин; под ред. В. А. Кабанова и др. – М.: Сов. Энци., 1977. –1152 с.
6. Niessner N. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymer / Niessner N., Gausepohl Y., Scheirs J. – UK, 2003. – 792 p.
7. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для студ. вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев [и др.]; под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусевой. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 2006. – 600 с.
8. Manas Chanda. Chemical aspects of polymer recycling // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2021. – Volume 4. – Issue 3. – PP. 133-150.
9. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Ударопрочные полимерные смеси на основе полистирола // Пластмассы. – 2013. – №10. – С. 27-37.
10. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.

11. Datta J., Kopczyńska P. From polymer waste to potential main industrial products: Actual state of recycling and recovering // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2016. – V. 46. – № 10. – PP. 905-946.
12. Hopewell J., Robert D., Edward K. Plastics recycling: challenges and opportunities // *Phil. Trans. R. Soc. B*. – 2009. – № 364. – PP. 2115–2126.
13. Осовская И.И. Термопласты. Новейшие достижения в технологии и переработке полимеров. Кейсы и тесты: учебное пособие / И.И. Осовская, А.А. Новикова. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2019. – 134 с.
14. Кочнев А.М. Модификация полимеров: Монография / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2008. – 533 с.
15. Kockmann A., Porsiel J.C., Saadat R., Garnweitner G. Impact of nanoparticle surface modification of the mechanical properties of polystyrene-based nanocomposites // *RSC Adv*. – 2018. – V. 8. – № 20. – PP. 11109-11118.
16. Neto Cesar Pedrini, Bischoff Eveline, Santos Kelly S., Oliveira Ricardo V.B., Mauler Raquel. S. The effects of styrenic oligomers on the thermomechanical properties of toughened polystyrene nanocomposites // *Polym. Bull*. – 2018. – V. 75. – № 2. – PP. 569-580.
17. Samakande A., Hartmann P. C., Cloete V., Sanderson R.D. Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene–clay nanocomposites // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – PP. 1490-1499.
18. Gilman J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites // *Appl. Clay. Sci*. – 1999. – V. 15. – PP. 31-49.
19. LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview // *Appl. Clay Sci*. – 1999. – V. 15. – PP. 11-29.
20. Sadhu S., Bhowmick A.K. Preparation and properties of styrene–butadiene rubber based nanocomposites: the influence of the structural and processing parameter // *Appl. Polym. Sci*. – 2004. – V. 92. – PP. 698-709.
21. Akbari Abozar, Talebanfard Samin, Hassan Azman. The effect of the structure of clay and clay modifier on polystyrene-clay nanocomposite morphology: A review // *Polym.-Plast. Technol. and Eng*. – 2010. – V. 49. – № 14. – PP. 1433-1444.

22. Arora Artee, Choudhary Veena, Sharma D.K. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites // *J. Polym. Res.* – 2011. – V. 18. – № 4. – PP. 843-857.
23. Jaymand Mehdi. Surface modification of montmorillonite with novel modifier and preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposite by in situ radical polymerization // *J. Polym. Res.* – 2011. – V. 18. – № 5. – PP. 957-963.
24. Simons Ranya, Qiao Greg G., Powell Clem E., Bateman Stuart A. Effect of surfactant architecture on the properties of polystyrene-montmorillonite nanocomposites // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – № 11. – PP. 9023-9031.
25. Borriello Carmela, De Maria Antonella, Schwarz Massimo. Compatibilizzazione di nanocariche inorganiche per la preparazione di compositi polimerici // *Energ. ambiente e innov.* – 2010. – V. 56. – № 1. – PP. 48-59.
26. Nayak Sanjay K., Mohanty Smita. Dynamic mechanical, rheological, and thermal properties of intercalated polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites: effect of clay modification on the mechanical and morphological behavior // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V. 112. – № 2. – PP. 778-787.
27. Panwar A., Choudhary V., Sharma D.K. A review: polystyrene/clay nanocomposites // *Plast. Compos.* – 2011. – V. 30. – PP. 446-459.
28. Xie W., Hwu J.M., Jiang G.J., Buthelezi T.M., Pan W.P. A study of the effect of surfactants on the properties of polystyrene montmorillonite nanocomposites // *Polym Eng Sci.* – 2003. – V. 43. – PP. 214-222.
29. Dazhu C., Haiyang Y., Pingsheng H. and Weian Z. Rheological and extrusion behaviour of intercalated high-impact polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites // *Compos Sci Technol.* – 2005. – V. 65. – PP. 1593-1600.
30. Krishnan A.K., George K.E. Polymer blend nanocomposites: effect of mercapto silane modified kaolin clay on the thermal properties of polypropylene/polystyrene blend // *Polym. Adv. Technol.* – 2014. – V. 25. – № 9. – PP. 955-962.
31. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Влияние вакуумного ультрафиолета на микро- и наноструктуру поверхности

- модифицированных полистирольных композитов // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 14-19.
32. Kim M.H., Park O.O. Fabrication of syndiotactic polystyrene nanocomposites with exfoliated clay and their properties // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – V. 125. – PP. 630-637.
33. Zoé O. G. Schyns, Michael P. Shaver Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review // Macromolecular Rapid Communications – 2020 – V. 42 – 3.
34. Geo C J, Praseetha P Nair, K E George Modification of Polystyrene using Rubber and Nano Fillers // ChemTech - Vol.6 - №.3 - pp 1850-1851.
35. Moskalyuk, O.A.; Belashov, A.V.; Beltukov, Y.M.; Ivan'kova, E.M.; Popova, E.N.; Semenova, I.V.; Yelokhovskiy, V.Y.; Yudin, V.E. Polystyrene-Based Nanocomposites with Different Fillers: Fabrication and Mechanical Properties // Polymers – 2020. - № 12 – 2457.
36. Щутилин Ю.Ф. Некоторые особенности структуры блоксополимеров диенов со стиролом // Высокомолек. соед. – 1977. – Т. 19. – №10. – 2300 с.
37. Лушкова А.В. Влияние добавок термоэластопластов к вторичным полиолефинам и полистиролу на переработку методом литья под давлением / А.В. Лушкова, В.В. Мясоедова, И.А. Таран // Полимеры 2019: Сборник трудов 20 Ежегодной научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов, 28-29 мая 2019 года. / Ин-т хим. физ. РАН. – М., 2019. – С. 93-95.
38. Данилов И.В. Химическая модификация вторичного полистирола. / И.В. Данилов, А.В. Прусаков, А.В. Багряшов, А.М. Кочнев // Новые материалы и технологии НМТ-2000: Тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф., 24-25 окт. 2000 года. – М.: ЛАТМЭС, 2000. – С. 87-88.
39. Моисеев В.В. Термоэластопласты / В.В. Моисеев – М.: Химия, 1985. – 184 с.
40. Xiaoming S.A, Lei Z.B., Runzeng W.C., Xinggong C. D., Man A.E., Yi S.F. Study on Preparation and Properties of Polystyrene/styrene-ethylene/butylene-styrene Composites // Advanced Materials Research. – 2011. – Vols. 284-286. – PP. 1886-1889.

41. Zhou J. Study on the Blend of SBS and Polystyrene and Properties of Their Mixture Advances in Engineering Research / J. Zhou, X. Du, W. Yue // Advances in Engineering Research. – 2017. – V. 112. – P. 253.
42. Banerjee, R.; Ray, S.S.; Ghosh, A.K. Microstructure Development and Its Influence on the Properties of Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene/Polystyrene Blends // Polymers – 2018 - № 10 - 400.
43. Biron M. Thermoplastics and Thermoplastic Composites / M. Biron – Elsevier Ltd., 2018. – 1134 p.
44. Власов С.В., Марков А.В. Ориентированные полимерные пленки // Полимерные материалы. – 2003. – № 6. – С. 12-14.
45. Абдель-Бари Е.М. Полимерные пленки / Е.М. Абдель-Бари; пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб: Профессия, 2005. – 352 с.
46. МакКин Лоуренс. Свойства пленок из пластмасс и эластомеров / М. Лоуренс; пер. с англ. – СПб: Научные основы и технологии, 2014. – 528 с.
47. Басов Н. И., Броя В. Техника переработки пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 528 с.
48. Власов С.В., Марков А.В. Ориентационные процессы при производстве изделий из термопластичных полимерных материалов // Полимерные материалы. – 2007. – № 10. – С. 16-19.
49. Производство изделий из полимерных материалов: Учеб. Пособие / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб: Профессия, 2004. – 464 с.
50. Шварцманн П. Термоформование. Практическое руководство / П. Шварцманн; под ред. А. Иллиг; пер. с англ. под ред. М.А. Шерышева – СПб: Профессия, 2007. – 288 с.
51. Vilaplana F., Ribes-Greus A., Karlsson S. Degradation of recycled high-impact polystyrene: Simulation by reprocessing and thermooxidation // Polym. Degrad. Stab. – 2006. – V. 91. – PP. 2163–2170.
52. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика / Дж. Шайерс; пер. с англ. – СПб: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.

53. Клинков А.С. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 100 с.
54. Шерышев М.А. Технология переработки термопластических листов и пленок в объемные изделия: Учеб.пособие / М.А. Шерышев; под ред. Г.П. Романова. – М.: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 157 с.
55. Производство БОПС будет налажено в Гомеле // Химия Украины. – 2005. – № 18. – С. 27.
56. "КОМУС": завод по производству БОПС-пленки. Пр-во и реализ. мороженого и быстрозамороз. продуктов. – 2006. – № 5. – С. 56.
57. Меньшикова Е.А. Токсичные загрязнители из пластиковых отходов / Е.А. Меньшикова // Лучшие научные исследования 2022: Сборник статей IV Международного научно-исследовательского конкурса, 20 февраля 2022 года. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2022. – С. 16-19. – EDN HCCMWC.
58. Кухарчик Т.И. Загрязнение почв микропластиком при производстве пенополистирола / Т.И. Кухарчик, В.Д. Чернюк // Почвоведение. – 2022. – № 3. – С. 370-380. – DOI 10.31857/S0032180X2203008X. – EDN WBCSHL.
59. Заика К.А. Экологические эффективные методы переработки пластмасс на примере России и других развитых стран / К.А. Заика, М.Н. Вагапова, А.Е. Гаглоева // Наука и молодежь в XXI веке: материалы III Всероссийской студенческой научно-технической конференции, 30 ноября 2017 года. – Омск: Омскбланкиздат, 2017. – С. 73-75.
60. Российский рынок полистирола: дефицит на фоне роста цен [Электронный ресурс] / CREON Group – URL: <https://creon-group.com/rossijskij-rynok-polistirola-deficit-na-fone-rosta-cen/>.
61. Грибова Е.А. Разработка технологии вторичной переработки полистирола / Е.А. Грибова // Наука, техника, промышленное производство: история, современное состояние, перспективы: Материалы региональной научно-

практической конференции студентов и аспирантов, 13-28 декабря 2021 года. – Владивосток: Дальневосточный федеральный университет, 2022. – С. 361-364. – EDN OMMOFG.

62. Kotiba Hamad, Mosab Kaseem, Fawaz Deri. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – Volume 98. – Issue 12 – PP. 2801-2812.

63. Narinder Singh, David Hui, Rupinder Singh, I.P.S. Ahuja, Luciano Feo, Fernando Fraternali. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications // *Composites Part B: Engineering*. – 2017. – Volume 115. – PP. 409-422.

64. Абрамов В.В., Чалая Н.М. Вторичная переработка полимерных отходов: анализ существующих методов // *Полимерные материалы*. – 2010. – № 11. – С. 25-29.

65. Matthew G. Davidson, Rebecca A. Furlong, Marcelle C. McManus. Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Volume 293. – PP. 126163.

66. Абрамов В.В., Чалая Н.М. Организационно-технические проблемы сортировки отходов пластмасс // *ТБО*. – 2019. – № 4(154). – С. 12-17.

67. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учебное пособие / В.В. Ананьев, М.И. Губанова, И.А. Кирш, Г.В. Семенов, Г.К. Хмелевский. – М.: МГУПБ, 2006. – 110 с.

68. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Осипчик В.В., Олихова Ю.В. Получение композиционных материалов на основе вторичных полимеров методом реакционной экструзии // *Пластические массы*. – 2006. – №5. – С. 46-49.

69. Клинков А.С. Утилизация полимерной тары и упаковки: учебное пособие / А.С. Клинков. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 64 с.

70. Кирш И.А. Установление закономерностей влияния ультразвукового поля на физико-химические свойства и структуру расплавов полимеров при их вторичной переработке: дис. ... канд. хим. наук. МГУПП, Иваново, 2016. – 235 с.

71. Сперанская О. Пластик и пластиковые отходы в России: ситуация, проблемы и рекомендации / О. Сперанская, О. Познизова, О. Цитцер, Я. Гурский //



Международная Сеть по Ликвидации Загрязнителей (International Pollutants Elimination Network). – 2021. – С.42-47.

72. Чертенков А.В. Переработка пластика / А.В. Чертенков // Научные дискуссии в эпоху мировой нестабильности: пути совершенствования: Материалы IV международной научно-практической конференции, 30 июня 2022 года. – Ростов-на-Дону: Общество с ограниченной ответственностью "Манускрипт", 2022. – С. 400-405. – EDN HBPNO.

73. Николаев А.А. О технологиях сортировки и переработки строительных отходов // ТБО. Обращение с отходами. – 2021. – № 8(182). – С. 36-39.

74. Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, Martin Sharkey, Harald Berresheim, Stuart Harrad. Hexabromocyclododecane in polystyrene packaging: A downside of recycling? // Chemosphere. – 2018. – Volume 199. – PP. 612-616.

75. Dolores S.M., Patricia A.M., Santiago F., Juan L. Influence of biodegradable materials in the recycled polystyrene // J. Appl. Polym. Sci. – 2014. – V. 131. – № 23. – PP. 41161.

76. Леонтьева С.А. Требования к сортировке и переработке полиэтиленовых и пластиковых отходов / С.А. Леонтьева // Актуальные вопросы энергетики: Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, 25-27 мая 2022 года / Редколлегия: П.А. Батраков (отв. ред.) [и др.]. – Омск: Омский государственный технический университет, 2022. – С. 127-132. – EDN MTUSSX.

77. Patent number EP1325066 Europe. Polystyrene reclamation process. 19.01.2005 / David R. Cistone, L. Steven Moore, Edmond J. Carreras. – 14 p.

78. Patent number WO2005023922. Use of dialkyl carbonates as solvents for expanded polystyrene. 17.03.2005 / Marcello Notari, Franco Rivetti. – 25 p.

79. Kim J.S., Lee W.Y., Lee S.B., Kim S.B., Choi M.J. Degradation of polystyrene waste over base promoted Fe catalysts // Catal. Today. – 2003. – V. 87. – PP. 59-68.

80. Ukei H., Hirose T., Horikawa S., Takai Y., Taka M., Azuma N., Ueno A. Catalytic degradation of polystyrene into styrene and a design of recyclable polystyrene with dispersed catalysts // Catal. Today. – 2000. – V. 62. – PP. 67-75.

81. Ke H., Li-hua T., Zi-Bin Z., Cheng-Fang Z. Reaction mechanism of styrene monomer recovery from waste polystyrene by supercritical solvents // *Polym. Degrad. Stab.* – 2005. – V. 89. – PP. 312-316.
82. Суворова А.И. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов / А.И. Суворова, И.С. Тюкова // Учебно-методический комплекс дисциплины. – Екатеринбург, Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Экология и природопользование". – 2008. – С. 143.
83. LaMantia F. P., Valenza A. Long-Term Thermomechanical Degradation of Molten Polystyrene // *Polymer Degradation and Stability.* – 1985. – V. 13 (2). – P. 105-111.
84. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под. ред. Г.Е. Заикова - СПб: Профессия, 2006. – 400 с.
85. Marcilla A., Beltran M., Conesa J.A. Catalyst addition in polyethylene pyrolysis: Thermogravimetric study // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2001. – V. 58. – PP. 117-126.
86. Schirmer J., Kim J.S., Klemm E. Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2001. – V. 60. – PP. 205-217.
87. Van Grieken R., Serrano D.P., Aguado J., Garcia R., Rojo C. Thermal and catalytic cracking of polyethylene under mild conditions // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2001. – № 58-59. – PP. 127-142.
88. Компания Ineos Styrolution приступает к производству полистирола из вторичного стирола // *Chem. J.* – 2019. – № 4. – С. 45.
89. Кузнецова Н.А. Получение композиционного материала на основе отходов ЦСП и вторичного полистирола / Н.А. Кузнецова, И.В. Шашков, А.А. Кузнецова // *Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: Материалы 9 Международной научно-инновационной молодежной конференции, 9-10 нояб., 2017. Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов. – 2017. – С. 119-121.*

90. Мусафирова Г.Я. Композиционные покрытия на основе вторичного полистирола, каучука и битума / Г.Я. Мусафирова // 7 Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 8-11 нояб. 2010 года: Сборник материалов. – М.: Интерконтакт Наука. – 2010. – С. 465-467.
91. Hamad Kotiba, Kaseem Mosab, Deri Fawaz. Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly (lactic acid)/polystyrene polymer blend // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46. – № 9. – PP. 3013-3019.
92. Peydro M.A., Parres F., Crespo J.E., Juarez D. Study of rheological behavior during the recovery process of high impact polystyrene using cross-WLF model // J. Appl. Polym. Sci. – 2011. – V. 120. – № 4. – PP. 2400-2410.
93. Fu Xiaoting, Ding Mingming, Tang Changyu, Li Bo, Zhao Zeyong, Chen Dai-Qiang, Zhang Qin, Fu Qiang, Long Han, Tan Touwen. Toughening of recycled polystyrene used for TV backset. // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – V. 109. – № 6. – PP. 3725-3732.
94. Истомин Д.А. Пластик и экология / Д.А. Истомин, Д.Р. Галиулин, Н.П. Коновалов // Вода и жизнь: Сборник статей, 14 апреля 2022 года. – Иркутск: Иркутский национальный исследовательский технический университет, 2022. – С. 43-48. – EDN WEFSRB.
95. Бракк Д.Г. Обеспечение экологической безопасности в аспекте воздействия утилизации пластиковых отходов на здоровье населения и окружающую среду / Д.Г. Бракк // Экономическая безопасность. – 2022. – Т. 5. – № 2. – С. 673-694. – DOI 10.18334/ecsec.5.2.114416. – EDN VIYYSR.
96. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. Введ. с 01.01.1975. М. 12 с.
97. ГОСТ 32618.1-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 1. Общие принципы. Введ. с 01.03.2015. М.: Стандартиформ, 2014. 12 с.
98. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. Введ. с 01.12.1980. 16 с.

99. ГОСТ 4647-80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. Введ. с 01.06.1981. 27 с.
100. ГОСТ 19109-2017. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду. Введ. С 01.10.2018. 19 с.
101. Малкин А.Я. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки / А.Я. Малкин, С.А. Вольфсон, В.Н. Кулезнев // М.: Химия, 1975. – 288 с.
102. Кулезнёв В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнёв, В.А. Шершнев // М.: КолосС, 2007. – 312 с.
103. Мишак В.Д., Семиног В.В., Лебедев Е.В. Регулювання властивостей сумішей вторинних термопластів полімерними добавками // Полімер. ж. – 2009. – V. 31. – № 3. – РР. 244-250.
104. Ла Мантия Ф. Стабилизируем вторичный полимер // Пластикс. – 2007. – № 3 – С. 41-44.
105. Altnau Gerald. Neue Wege des Kunststoff-Recycling // Kommunalwirtschaft. – 2002. – № 5 – РР. 298, 300-301.
106. Узденский В.Б. Модификация полимерных материалов. Практическое руководство для технолога // ЦОП Профессия, 2021. – 200 с.
107. Пол Д., Полимерные смеси. Книга в 2-х томах / Д. Пол, К. Бакнелл // Москва: Научные основы и технологии, 2009. – 1224 с.
108. Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы: учебное пособие для вузов / М.Л. Кербер [и др.]; под редакцией М.Л. Кербера. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – 316 с.
109. Назаров В.А., Лукьянов Д.Д. Способ переработки вторичного сырья из полимерных материалов и устройство для его осуществления // Изобрет. машиностр. – 2007. – № 6. – С. 28-30.
110. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. Использование метода компатибилизации для направленного регулирования свойств нового поколения композиционных материалов // Пластические массы. – 2000. – № 9. – С. 21-24.

111. Физические и химические процессы при переработке полимеров: учебное пособие / М.Л. Кербер, А.М. Буканов, С.И. Вольфсон, И.Ю. Горбунова. – СПб: НОТ, 2013. – 314 с.
112. Babak Akbari, Reza Bagheri, Deformation behavior and mechanical properties of polystyrene/organoclay/SEBS, *Mechanics of Materials*. – V. 103. – 2016. – PP. 11-17.
113. Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Структура и реологические свойства смесей полимеров в критической области // *Каучук и резина*. – 2000. – № 6. – С. 37.
114. Тагер А.А. Физико-химия полимеров (4-е издание, переработанное и дополненной) / А.А. Тагер – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
115. Namad Kotiba, Kaseem Mosab, Deri Fawaz. Effect of recycling on rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)/polystyrene polymer blend // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46. – № 9. – С. 3013-3019.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке  
РХТУ им.Д.И.Менделеева  
д.х.н. Щербина А.А.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «РамУпак»  
Никодимов А.В.



## АКТ

внедрения работы «Разработка композитов на основе отходов полимерных листов и пленок  
из полистирола»

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО «РамУпак» внедрена научная работа аспиранта Мжачих Ивана Евгеньевича с использованием вторичного полистирола с нано добавками, рецептура которых разработана на кафедре технологии переработки пластмасс

РХТУ им.Д.И.Менделеева (зав.кафедры профессор Горбунова И.Ю., доцент Костромина Н.В., аспирант Мжачих И.Е. , главный специалист Кравченко Т.П.)

Разработанные материалы из вторичного полистирола отличались хорошими эксплуатационными , деформационно-прочностными характеристиками , устойчивостью к высоким температурам , а также стойкостью к трещинообразованию.

Предложены оптимальные технологические параметры процесса переработки представленного композиционного материала в ряде изделий для пищевой промышленности : «Ножи», «Вилки», «Ложки», «Емкости».

Проведены все виды испытаний на использования вторичного полистирола. Они уже используются в качестве сырья на предприятии в количестве 40 тонн в месяц. В 2021г.предприятие переработало указанного материала 480 тонн. В 2022г.- 360 тонн.

Главный технолог

Пугачева Т.Ю.

01.09.2022г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Д.х.н. Щербина А.А.



«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. ген. директора  
МУЛЬТИПАК  
Кочкарев Ф.В.



АКТ

Внедрения работы «Разработка композитов на основе отходов полимерных листов и пленок из полистирола»

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии МУЛЬТИПАК (г.Гомель, Белоруссия) внедрена научная работа аспиранта Мжачих Ивана Евгеньевича с использованием композита на основе вторичного модифицированного полистирола, рецептура которого разработана на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева (зав. Кафедрой профессор Горбунова И.Ю., доцент Костромина Н.В., аспирант Мжачих И.Е., главный специалист Кравченко Т.П.).

Разработанные материалы на основе вторичного модифицированного полистирола показали улучшенные эксплуатационные, деформационно-прочностные характеристики, а также повышенную стойкость к трещинообразованию.

Подобраны оптимальные технологические параметры процесса переработки данного композиционного материала при производстве ряда изделий как на экструзионной линии, так и на термоформовочном оборудовании: «Лента», «Контейнер», «Банка», «Лоток».

Проведены все виды испытаний композита на основе вторичного модифицированного полистирола. Данные материалы используются в качестве сырья на предприятии в количестве 11-15 тонн в месяц. В 2021г. Было переработано 160 тонн. В 2022г. – 180 тонн.

Главный технолог (



М.П.

12.09.2022г.