

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева
Горбунова Ирина Юрьевна

Научный консультант: доцент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, кандидат технических наук
Костромина Наталья Васильевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук Сидоров Олег Иванович начальник лаборатории Федерального государственного унитарного предприятия «Федеральный центр двойных технологий Союз» (ФГУП «ФЦДТ Союз»)

доцент, кандидат технических наук Скопинцев Игорь Викторович профессор кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» Московского политехнического университета

Ведущая организация Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»

Защита состоится «23» ноября 2023 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <https://diss.muctr.ru> федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.05
кандидат химических наук, доцент Биличенко Юлия Викторовна



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 биаксиальноориентированной полистирольной пленки носит обрывочный характер. Недостаточно внимания уделяется вопросу использования термоэластопластов для модификации свойств вторичного полистирола. Применение

комплексного модификатора термоэластопласта и нанонаполнителя с целью увеличения технологических и эксплуатационных свойств отходов биаксиальноориентированной 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 наполнителя 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 наполнителем 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 для обеспечения хорошей адгезии компонентов композиции позволило разработать материал, обладающий одновременно достаточной прочностью и улучшенной ударной вязкостью. Расширенные испытания модифицированных термоэластопластами и монтмориллонитом отходов ПС показали изменения 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 улучшить экологическую ситуацию в России. В результате проделанной работы получены акты внедрения от предприятий ООО «РамУпак» (Москва, Россия) и Мультипак (Гомель, Белоруссия).

Методология и методы исследования. В качестве объектов исследования использованы полистирол марки 30FEB (ПАО «Нижекамскнефтехим») и отходы биаксиальноориентированной 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: 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 нагревания 10°C/мин на воздухе на образцах массой ~25 мг. Структуру модифицированных образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном системой автоматических системой 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 θ 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель, научная новизна и ее практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научных публикаций, посвященный анализу особенностей процесса производства и свойств модифицированного вторичного полистирола.

Во второй главе описаны методология и методы исследования вторичного полистирола.

В третьей главе приведены результаты исследований и их анализ.

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

3.1.1. Влияние стирол-этиленбутилен-стирольных термоэластопластов на физико-механические характеристики вторичного полистирола

Для повышения деформационно-прочностных свойств вторичного ПС использовали стирол-этиленбутилен-стирольные термоэластопласты в качестве модификаторов. В работе исследовали изменение физико-механических свойств модифицированных композиций на основе вторичного ПС (Таблица 1). Все компоненты вводились в композиции в мас. %.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики композиции ПС (вт.) + СЭБС/мСЭБС

Материал	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	Модуль упругости, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
ПС(вт.)	2,6	1442	47	8
ПС(вт.) + 1%СЭБС/1%мСЭБС	8,5/8,8	1340/1355	45/46	6/9
ПС(вт.) + 3%СЭБС/3%мСЭБС	8,7/11,0	1135/1175	40/45	8/10,5
ПС(вт.) + 5%СЭБС/5%мСЭБС	9,0/12,0	1020/1025	38/45	9/13
ПС(вт.) + 10%СЭБС/10%мСЭБС	8,0/8,3	833/850	33/43	9/14,5

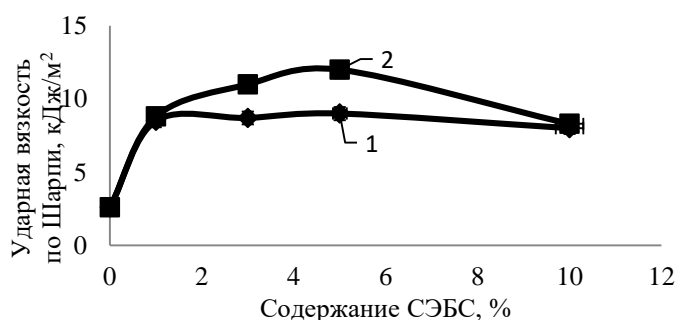


Рисунок 1 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом от содержания термоэластопластов в композиции вторичного полистирола: СЭБС (1) и мСЭБС (2)

Взаимосвязь между содержанием СЭБС и ударными свойствами композитов проиллюстрирована на рисунке 1.

По сравнению с вторичным ПС композиции с малеинизированным термоэластопластом показали более высокую ударную вязкость. На рисунке 1 видно, что ударная вязкость композиций ПС (вт.) с термоэластопластами увеличивалась и достигла максимального значения при содержании 5 % модификаторов. Значение ударной вязкости возрастает по сравнению с исходным вторичным ПС в 3-5 раз. Увеличение количества каучуковой фазы в составе композиций может улучшить совместимость термоэластопласта и полистирола, и в результате ударная вязкость системы может уменьшиться, что и наблюдалось при введении 10% ТЭП во вторичный ПС.

Молекулы ТЭП содержат этиленбутиленовые гибкие цепи, которые хорошо поглощают энергию удара и, возможно, усиливают пластическую деформацию матрицы ПС. Из полученных данных видно, что при увеличении концентрации ТЭП наблюдается эффект снижения прочности при растяжении композиций, что является известной тенденцией при модификации эластомерами. При введении термоэластопластов от 3% до 10%, был замечен рост удлинения получаемой композиции, приблизительно в 2 раза, 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. При введении ТЭП наблюдается снижение прочности при растяжении и модуля упругости. Показано, что наибольший модуль упругости 1442 МПа наблюдался для вторичного ПС, не содержащего модификатор, при увеличении содержания ТЭП до 10% он снижается до 850 МПа (мСЭБС).

Выявлено, что наличие функциональных групп малеинового ангидрида в мСЭБС увеличивает его совместимость с неполярным вторичным полимером, за счет чего свойства с мСЭБС выше, чем с СЭБС. Оптимальным содержанием мСЭБС является 5%, при этом ударная вязкость возрастает в 4,5 раза, очевидно, за счет хорошей смешиваемости вторичного ПС и мСЭБС в расплавленном состоянии благодаря наличию стирольных мономеров в молекулярных цепях малеинизированного термоэластопласта, аналогичных молекулам ПС.

В работе была изучена морфология поверхности разрушения образцов композиции ПС (вт.) + мСЭБС с помощью метода сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ). При рассмотрении СЭМ микрофотографий поверхностей сколов образцов композиции ПС(вт.) + мСЭБС видно, что частицы эластомерной фазы при введении 5% мСЭБС равномерно распределены в ПС матрице и структура композиции однородна (Рисунок 2 б).

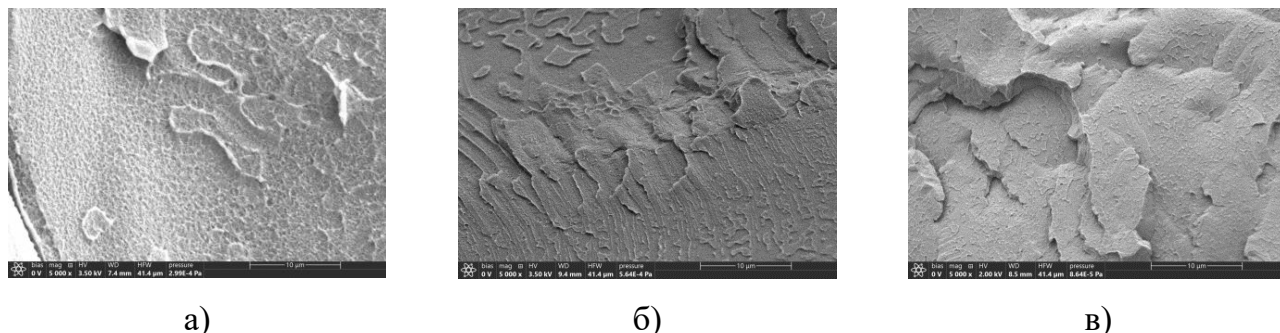


Рисунок 2 – Распределение частиц мСЭБС в композиции: а) ПС(вт.);
б) ПС(вт.) + 5%мСЭБС; в) ПС(вт.) + 10%мСЭБС, x5000

Показано, что в композициях с увеличением содержания термоэластопласта мСЭБС естественно снижается содержание ПС матрицы, и, как следствие, снижается отношение вторичного ПС к мСЭБС, т.е. увеличивается отношения эластомера мСЭБС к вторичному ПС. В связи с этим повышается вероятность агломерации частиц расплава термоэластопласта мСЭБС в полимерной матрице при переработке, что приводит к образованию более рыхлой структуры композиции (Рисунок 2 в).

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

3.1.2. Влияние монтмориллонита (ММТ) на физико-механические характеристики вторичного полистирола

Результаты исследования ударной вязкости по Шарпи образцов исследуемых композиций с надрезом представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические характеристики композиции ПС (вт.) + ММТ

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

Из полученных результатов видно, что введение 1% ММТ значительно увеличивает ударную вязкость по Шарпи по сравнению с вторичным ПС (Рисунок 3).

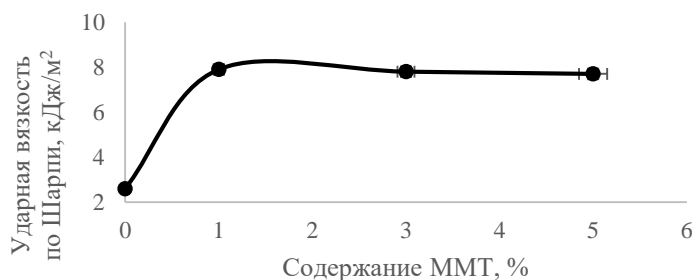


Рисунок 3 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом от содержания ММТ в композиции ПС(вт.)+ММТ

Ударная вязкость композиции ПС (вт.) + 1%ММТ в 3,4 раза выше, чем у вторичного ПС, но с увеличением содержания органоглины данный показатель уменьшается. При введении ММТ в полистирольную матрицу наблюдается некоторое повышение прочности при растяжении и снижение относительного удлинения композиций, что видно из данных таблицы 2.

Увеличение содержания ММТ приводит к существенному росту значения модуля упругости композиции на основе вторичного ПС с 1450 до 1920 МПа (Рисунок 4).

Максимальное значение модуля упругости достигается при концентрации ММТ 5% в ПС вт., при этом он в 1,3 раза больше, чем в композиции без ММТ.

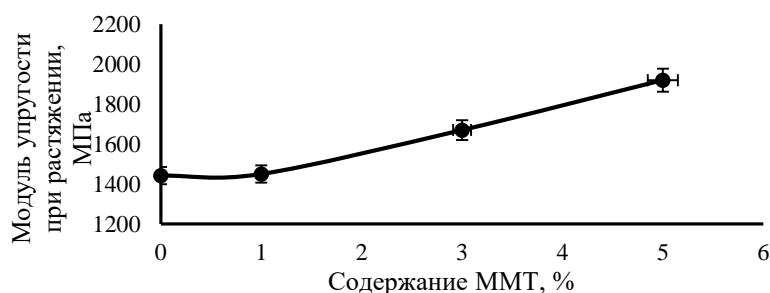


Рисунок 4 – Зависимость модуля упругости при растяжении от концентрации модификатора ММТ в композиции ПС (вт.) + ММТ

СЭМ снимки показали сложный характер поверхности разрушения композиций: с увеличением концентрации ММТ до 5%, она становится более развитой, что, вероятно, связано с изменением пути трещины при разрушении (Рисунок 5).

Кроме того, заметно отсутствие хрупкого разрушения в композиции ПС (вт.) + 5% ММТ (Рисунок 5 в), что может быть связано с поглощением энергии при трещинообразовании (увеличении пути трещины) в присутствии органоглины в модифицированном вторичном полимере (Рисунок 5 б и в).

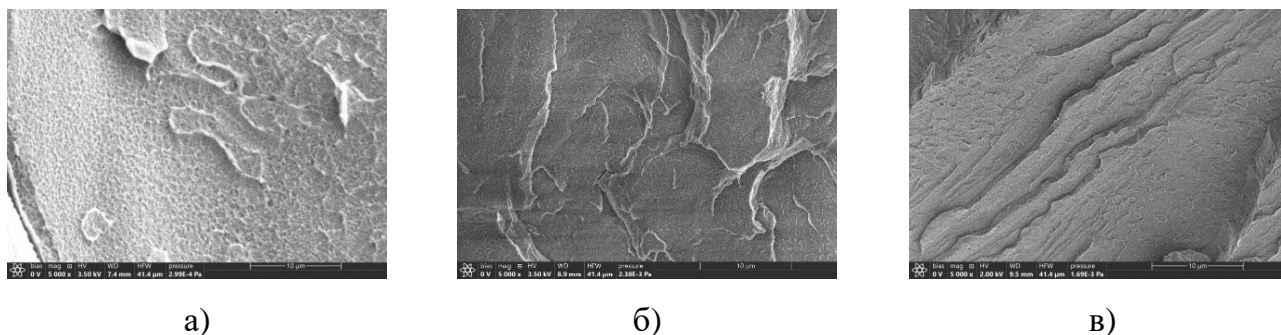


Рисунок 5 – Поверхность разрушения после удара образцов: а) ПС (вт.); б) ПС (вт.) + 1%ММТ; в) ПС (вт.) + 5%ММТ, х5000

Таким образом, введение нанонаполнителя во вторичный полистирол приводит к увеличению модуля упругости, но к уменьшению эластичности полимерного материала, что обосновало совместное введение ТЭП и нанонаполнителя.

3.1.3. Совместное влияние монтмориллонита (ММТ) и малеинизированного стирол-этиленбутилен-стирола (мСЭБС) на физико-механические характеристики вторичного полистирола

Результаты изменения физико-механических характеристик композиции ПС (вт.) + ММТ + 5%мСЭБС представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики композиции ПС (вт.) + ММТ + 5%мСЭБС

Материал	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	Модуль упругости, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
ПС(вт.)	2,6	1442	47	8
ПС(вт.)+1%ММТ+5%мСЭБС	9,2	1620	48	16
ПС(вт.)+3%ММТ+5%мСЭБС	8,8	1410	46	14
ПС(вт.)+5%ММТ+5%мСЭБС	8,8	1220	46	10

Ударная вязкость композиций ПС (вт.) + ММТ + 5%мСЭБС увеличилась по сравнению со вторичным ПС. На рисунке 6 показана зависимость между содержанием ММТ в композиции ПС (вт.) + ММТ + 5%мСЭБС и ударными свойствами. При добавлении всего 1% ММТ ударная вязкость по Шарпи в данной композиции имеет максимальное значение: она выше в 3,6 раза по сравнению с вторичным ПС.

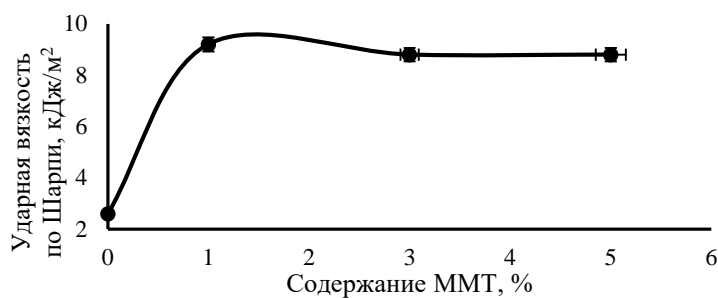


Рисунок 6 – Зависимость ударной вязкости по Шарпи образцов с надрезом от содержания ММТ в композиции ПС(вт.) + ММТ + 5%мСЭБС

При увеличении концентрации ММТ ударная вязкость композиции ПС (вт.) + ММТ + 5%мСЭБС незначительно уменьшается, что, вероятно, связано с дополнительным диспергированием эластомерной фазы. Из результатов, приведенных в таблице 3, видно, что увеличение содержания органоглины в модифицированной мСЭБС композиции вторичного полистирола приводит к некоторому уменьшению прочности при растяжении, возрастает относительное удлинение при растяжении (Рисунок 7). Несколько снижается модуль упругости при растяжении (1400 до 1100 МПа).

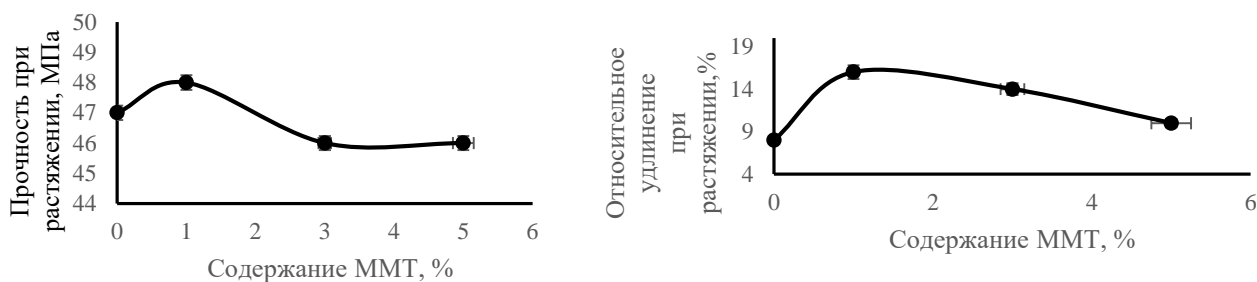


Рисунок 7 – Зависимость прочности при растяжении и относительного удлинения от содержания ММТ в композиции ПС (вт.) + ММТ + 5%мСЭБС

Сравнение микрофотографий СЭМ, представленных на рисунке 8, подтверждает предположение о возможном уменьшении размера частиц эластомера мСЭБС в присутствии органоглины ММТ в композиции ПС (вт.) + 1% ММТ + 5%мСЭБС (Рисунок 8 б).

Также заметно, что при совместном введении во вторичный полистирол 1% наноглины и 5% мСЭБС путь трещины увеличивается (Рисунок 8 б) в отличие от композиции с 5% ММТ (Рисунок 8 в).

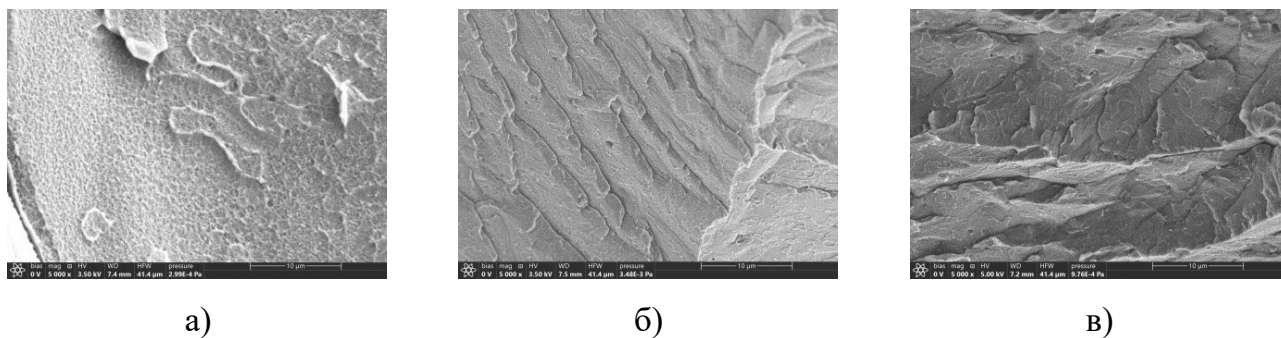


Рисунок 8 – Распределение частиц ММТ и мСЭБС при совместном введении в композиции: а) ПС (вт.), б) ПС (вт.) + 1 %ММТ + 5%мСЭБС, в) ПС (вт.) + 5%ММТ + 5%мСЭБС, x5000

В работе показано, что значение модуля упругости композиции ПС (вт.) + ММТ + 5%мСЭБС ниже, чем у систем только с модификатором или только с наполнителем. Можно предположить, что такие изменения связаны с морфологией эластомерной фазы мСЭБС: размер частиц эластомера уменьшается в присутствии органоглины ММТ в системах полимер-эластомер-органоглина. Повышение степени расслаивания частиц глины в модифицированной композиции приводит к улучшению дисперсности эластомерной фазы, препятствующих слиянию частиц расплава эластомера при переработке, что приводит к увеличению ударных и эластичных свойств композиции.

ИК-спектры вторичного полистирола и композиций на его основе были практически идентичны, новых полос, принадлежащих введенным добавкам, не было видно. Как было показано их полосы перекрываются полосами полистирола, или они вообще отсутствуют.

Структуру образцов полученных композиций изучали методом рентгенофазового анализа. На дифрактограмме наблюдалось появление трех максимумов слабой интенсивности при включении органоглины в полистирол в композиции ПС + 1% ММТ. Первый и третий максимумы характерны для чистого ММТ. Появление второго максимума позволяет нам предполагать, что структура этих образцов интеркалирована.

На дифрактограмме композиции ПС (вт.) + 1%ММТ + 5%мСЭБС можно было увидеть два максимума при $d = 3.18$ и 3.01 \AA ($2\theta = 27.98$ и 29.56), характер появления которых позволяет характеризовать данную структуру как смешанную интеркалированно-экслолированную с достаточно равномерным распределением

полимера и модификатора между слоями монтмориллонита, приводящую к улучшению ряда изученных свойств разработанных композиций.

Методом ТГА была изучена термостойкость совместной композиции (Рисунок 9).

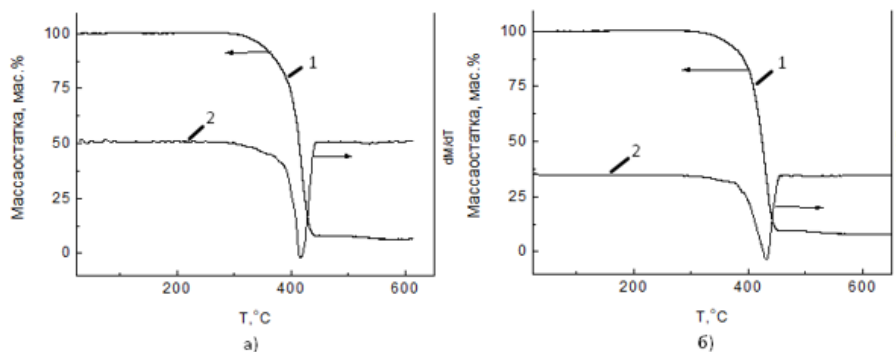


Рисунок 9 – Кривые ТГА (1) и ДТГ (2) композиций: а) ПС (вт.), б) ПС (вт.) + 1% ММТ + 5%МСЭБС

В наполненных и модифицированных композициях температура начала термической деструкции увеличивается с 353 °С для ПС (вт.) до 362 °С для композиции ПС (вт.) + 1%ММТ + 5%МСЭБС, увеличивается также масса остатка при 400°С с 6,0 до 8%, что говорит об увеличении термостойкости разработанной композиции. Кривая ДТГ показывает, что температура максимальной скорости разложения всех исследованных образцов одинакова и составляет ~ 410 °С.

3.2. Изучение температурных переходов модифицированных композиций на основе вторичного полистирола

Термомеханические кривые композиций на основе отходов ПС с добавкой ММТ в количестве 1% представлены на рисунке 10. Следует отметить, что приведены только участки термомеханических кривых для определения температуры начала подвижности сегментов ($T_{ст}$) в температурном диапазоне 50 – 140 °С. Заметно также повышение температуры стеклования (Таблица 4).

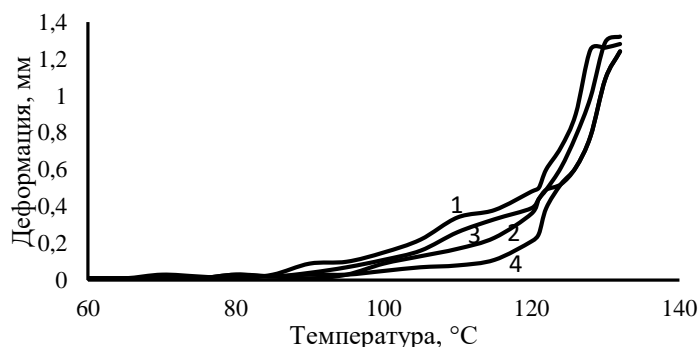


Рисунок 10 – Термомеханические кривые исследованных композиций на основе вторичного ПС: 1 – ПС (вт.), 2 – ПС (вт.) + 1% ММТ, 3 – ПС (вт.) + 5%МСЭБС, 4 – ПС (вт.) + 1%ММТ + 5%МСЭБС

Таблица 4 – Значения температур стеклования композиций вторичного ПС

Композиции	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$
ПС (вт.)	105
ПС (вт.)+1%ММТ	109
ПС (вт.)+5%мСЭБС	112
ПС (вт.)+1%ММТ+5%мСЭБС	113

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

Термические свойства модифицированных композиций на основе вторичного полистирола были также изучены методами ДМА (Таблица 5) и ДСК (Рисунок 11).

Таблица 5 – Зависимость динамического модуля упругости от температуры исследованных композиций на основе вторичного ПС

Композиция	Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	Максимум тангенса угла механических потерь
ПС (вт.)	123	2,91
ПС (вт.) + 1% ММТ	122	3,36
ПС (вт.) + 5% мСЭБС	123,5	3,025
ПС (вт.) + 1%ММТ + 5% мСЭБС	125	3,01

Оба метода показали, что введение наполнителя приводит к небольшому смещению температуры стеклования в область меньших температур. Можно предположить, что наполнитель в этом случае выступает в роли пластификатора, увеличивая сегментальную подвижность макромолекулярных цепей полимера. 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.

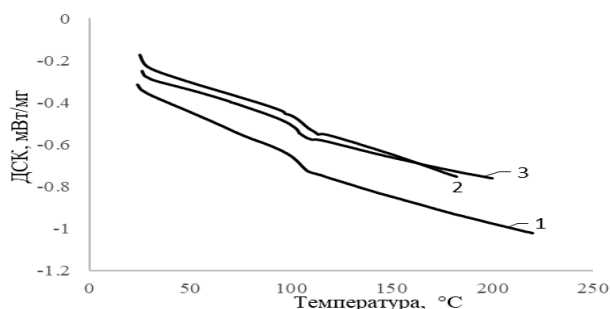


Рисунок 11 – ДСК кривые исследованных композиций на основе вторичного ПС: 1 – ПС (вт.), 2 – ПС (вт.) + 1%ММТ, 3 – ПС (вт.) + 1%ММТ + 5%мСЭБС

Таким образом, результаты, полученные методами ДМА и ДСК, показали некоторое увеличение температуры стеклования при совместном введении во вторичный полистирол наполнителя и термоэластопласта.

3.3. Изучение реологических свойств модифицированных композиций на основе вторичного полистирола

Модифицирующие добавки вводились с целью повышения текучести отходов ПС. Результаты измерения ПТР исследуемых композиций представлены на рисунке 12 (диаграмма), из которой видно, что введение модификатора мСЭБС наиболее эффективно для увеличения текучести вторичного ПС.

Максимальное значение ПТР достигнуто при добавлении 5% мСЭБС: ПТР увеличился в 2,7 раза. Такая же закономерность наблюдается при добавлении 1% ММТ как во вторичный ПС, так и в композицию ПС (вт.) + 5%мСЭБС: ПТР увеличился в 1,4 и 2,7 раза, соответственно.

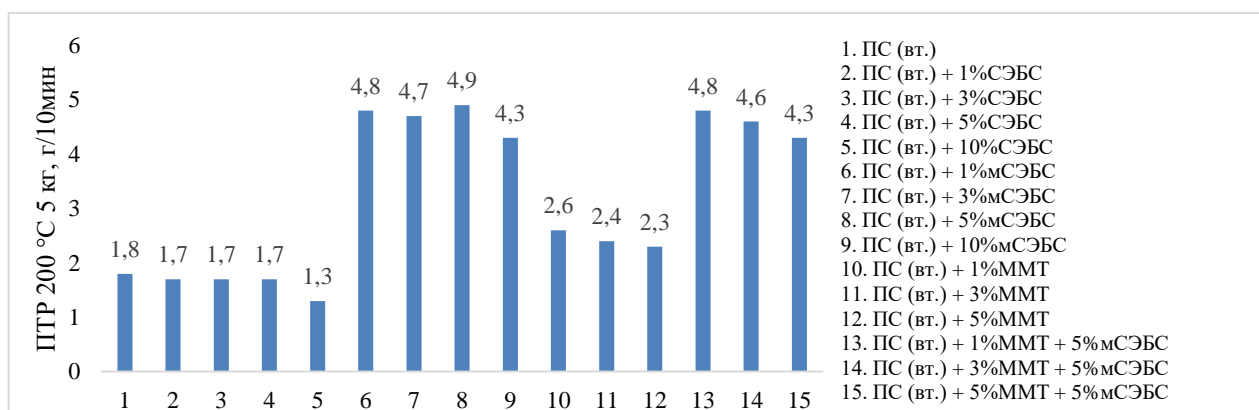


Рисунок 12 – Значения показателя текучести расплава модифицированных композиций

Влияние введения модифицирующих добавок на вязкость композиций на основе вторичного ПС представлено на рисунке 13. Показано, что введение мСЭБС позволяет снизить логарифм вязкости композиций с 5,4 до 4,8, а также получить более высокие значения ПТР, что, несомненно, может повлиять на увеличение производительности перерабатывающего оборудования. Для оценки энергии активации был построен график при нагрузке 1,2 кг (Рисунок 13 б). Рассчитанная энергия активации для всех композиций находилась в пределах 12 кДж/моль, для композиции ПС (вт.) + 1%ММТ + 5%мСЭБС она была наименьшей и составляла 10 кДж/моль.

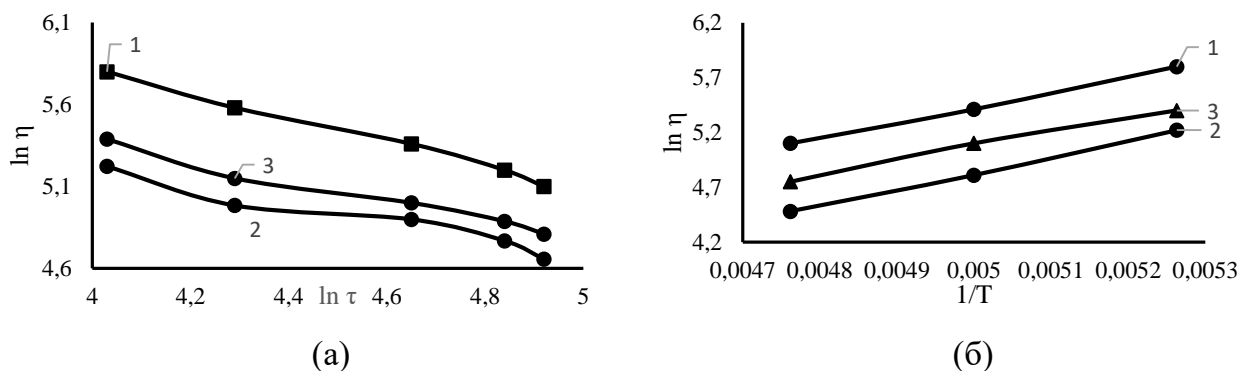


Рисунок 13 – Логарифмическая зависимость вязкости (Па·с) композиций на основе ПС(вт.) от логарифма напряжения сдвига (а) и обратной температуры (б) при нагрузке 1,2 кг: 1 – ПС (вт.); 2 – ПС (вт.) + 5%мСЭБС; 3 – ПС (вт.) + 1%ММТ + 5%мСЭБС

Таким образом, результаты изучения реологических и физико-механических свойств подтверждают вывод: композиция вторичного полистирола, содержащая 1% ММТ и 5% мСЭБС, является оптимальной: она обладает улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению со вторичным полистиролом и приближается по показателям к первичному полимеру.

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, по показателям близкого к первичному полистиролу.
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-эксфолированной 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 биоксиальноориентированной 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 внедрения от предприятий ООО «РамУпак» (Москва, Россия) и Мультипак (Гомель, Белоруссия).

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

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Мжачих И.Е., Горбунова И.Ю., Кравченко Т.П., Чалая Н.М., Колыбанов К.Ю., Шишкинская В.А. Влияние добавок термоэластопласта на свойства вторичного полистирола // Химическая промышленность сегодня – 2022. – № 1. – С.26-31. (CAS)
2. Мжачих И.Е., Костромина Н.В., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю. Рециклинг полимерных материалов с использованием этиленвинилацетата и блок-сополимера стирола // Пластические массы. – 2022. – № 3-4. – С.43-45. (ВАК)
3. Мжачих И.Е., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В., Чалая Н.М., Кравченко Т.П., Шишкинская В.А. Оценка влияния модификаторов на технологические и деформационные свойства вторичного полистирола // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – №8. – С.9-13. (Scopus)
4. Мжачих И.Е., Орозбекова Д.Р., Шель П.Н., Аристов В.М., Путилина П.М. Разработка модифицированных композиций на основе вторичного полистирола // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. Том XXXII. 2018. № 6 (202). - М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – С.89-91.
5. Мжачих И.Е., Шишкинская В.А., Яковлева К.А. Разработка композиций на основе отходов полистирола, модифицированного термоэластопластом // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы теории и практики развития научных исследований» (Омск, 24 января 2022 г.). – АМИ. – 144-148.
6. Мжачих И.Е., Шишкинская В.А., Кравченко Т.П. Изучение возможности использования отходов полимеров // Сборник статей IV Международной научно-практической конференции «Наука и техника: новые вызовы современности» (Москва, 31 января 2022). – Научный клуб "Ракета". – С.76-81.

7. Мжачих И.Е., Шишкинская В.А., Кравченко Т.П. Некоторые экологические аспекты переработки отходов полистирола // Сборник статей II Международной научно-практической конференции «Форум молодых исследователей» (Пенза, 28 февраля 2022). – МЦНС «Наука и просвещение». – С.44-47.
8. Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Мжачих И.Е., Лукашов Н.И., Чалая Н.М. Разработка методов повышения свойств наполненных материалов на основе вторичного полистирола // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 6 (255). –М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 18-20.
9. Шацкая В.А., Шитиков Е.С., Шацкий С.В., Беляева Е.А., Лукашов Н.И., Мжачих И.Е. Разработка методов получения цементно-бетонных материалов повышенного качества с использованием техногенных отходов ТЭЦ // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 6 (255). –М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 94-97.
10. Сухарева Л.А., Яковлев В.С., Яковлев В.В., Мжачих Е.И., Мжачих И.Е. Биотехнология защитных полимерных и неорганических покрытий. Монография // Издательство «Эйдос», 2019. – 328 с.