

На правах рукописи



Помогова Дарья Александровна

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И
СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

Специальность 05.17.06 - Технология и переработка
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва
2019

Работа выполнена на кафедре «Прикладная механика и инжиниринг технических систем» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет пищевых производств».

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор кафедры «Прикладная механика и инжиниринг технических систем» ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»

Кириш Ирина Анатольевна

Официальные оппоненты:

Баблюк Евгений Борисович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии и управление качеством в полиграфическом и упаковочном производстве» ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»

Олихова Юлия Викторовна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технологии переработки пластмасс» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Ведущая организация:

Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» г. Москва

Защита состоится «05» декабря 2019 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал (ауд. 156).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на сайте университета <https://kosygin-rgu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.144.07,
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время быстрыми темпами развивается полимерная промышленность. Это связано не только с созданием новых полимеров, но и с разработкой различного рода композиционных материалов. Такие материалы имеют высокие технологические характеристики, а также отвечают всем необходимым эксплуатационным требованиям. Одновременно с этим все больше внимания уделяется вопросам вторичной переработки полимерных отходов, образующихся как на стадии производства, так и после их использования.

Существенным недостатком утилизации полимерных композиций является тот факт, что в процессе их повторной переработки полимерные смеси представляют собой системы, состоящие из компонентов с разными технологическими и реологическими характеристиками. В результате чего образуются гетерогенные полимерные композиции с неудовлетворительными физико-механическими свойствами по сравнению с индивидуальными полимерами. Даже смешанные отходы, состоящие из полиолефинов, являются термодинамически несовместимыми системами и требуют введения модификаторов.

В большинстве работ, посвященных улучшению совместимости полимеров, рассматриваются химические способы модификации полимерных композиций. Однако в последнее время большое внимание уделяется физическим способам модификации, заключающимся в применении различных технологических приемов. Использование физических методов модификации позволяет получать полимерные композиции на основе различных полимеров с высокими деформационно-прочностными характеристиками, исключая применение различного рода добавок и агентов совместимости. Одним из направлений действия физической модификации является регулирование фазовой структуры полимерных смесей. На фазовую структуру многокомпонентных полимерных систем оказывают влияние следующие факторы: природа полимеров, соотношение компонентов в смеси, размер и форма частиц в дисперсной фазе, молекулярная масса, вязкость, взаимодействие частиц в межфазном слое, условия переработки и т.д. В свою очередь, вязкость и размер частиц дисперсной фазы, входящих в состав смеси полимеров, можно регулировать с помощью воздействия ультразвуковых колебаний (далее УЗ) на расплавы полимеров. Известно, что ультразвуковое воздействие сопровождается разрывом химических связей макромолекул и снижением молекулярной массы полимеров, что может способствовать улучшению совместимости полимеров при их совместной переработке.

Таким образом, актуальным вопросом на сегодняшний день является вторичная переработка полиолефинов как многотоннажных полимеров. Для модификации свойств и фазовой структуры полиолефиновых композиций целесообразно провести исследования в условиях ультразвукового воздействия на расплавы смесей.

Степень разработанности темы. Исследования совместимости полимеров различной химической природы изложены в работах многих отечественных и зарубежных ученых таких как С.С. Воюцкий, А.А. Тагер, Г.Л. Слонимский, А.А. Берлин, Н.К. Барамбойм, В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев, М.С. Акутин, Н.В. Михайлов, М.Л. Кербер, Д. Пол, С. Ньюмен, А. Добри, К. Бакнелл, Р. Скотт и других. Применение ультразвуковых колебаний в качестве метода модификации полимерных

материалов отражено в работах таких авторов как И.Е. Эльпинер, М.Л. Фридман, С.П. Пешковский М.А. Маргулис, Т.Е. Никифорова, В.Н. Хмелев, И.М. Липатова, Кирш И.А.

Однако в настоящее время недостаточно внимания уделяется вопросу изучения структурных особенностей и свойств смесей полимеров, близких по химической природе, но имеющих различные вязкостные показатели при ультразвуковом воздействии на их расплавы.

Цель работы – исследование влияния ультразвукового воздействия на структуру и свойства полиолефиновых смесей.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

-исследовать влияние ультразвукового воздействия на физико-химические свойства полимеров класса полиолефинов в условиях двукратной переработки;

-исследовать влияние ультразвукового воздействия на структурно-морфологические свойства смесей полиолефинов;

-определить влияние ультразвукового воздействия на изменение химической структуры полиолефиновых смесей;

-определить значения состава и условия переработки смесей на основе полиолефинов для создания материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

Научная новизна работы:

-установлено влияние ультразвуковых колебаний на расплавы полиолефинов с различными значениями вязкости в процессе повторной переработки, а также смесей на основе ПЭ и ПП. Выявлено, что ультразвуковое воздействие приводит к уменьшению вязкости, степени кристалличности, разрушающего напряжения исследованных полимеров;

-выявлены принципиальные отличия фазовых структур полиолефиновых смесей, полученных при ультразвуковом воздействии, заключающиеся в формировании волокнистых фазовых структур, с равномерным распределением компонентов смеси, что позволяет получать полимерные композиции с высокими деформационно-прочностными характеристиками;

-установлено, что действие ультразвуковых колебаний на расплавы полиолефиновых смесей приводит к уменьшению кислородсодержащих групп и увеличению групп SH_2 . Предложены механизмы их образования.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты доказывают эффективность использования ультразвуковых колебаний для совместной переработки полимеров класса полиолефинов с получением материалов, обладающих высокими физико-механическими характеристиками. Разработана технология переработки полиолефиновых смесей из первичных и вторичных полимеров при воздействии ультразвуком на их расплавы.

Получена опытная партия материала на основе промышленных отходов полиэтилен-полипропиленовой пленки, обработанных ультразвуковым воздействием. Физико-механические свойства полученного материала соответствуют нормативным показателям для пленочных упаковочных материалов. Полученная композиция рекомендована для использования в качестве среднего слоя в многослойных пленках пищевого назначения (акт о выпуске опытных партий на предприятии ОП

«Интерпластик - 2001» от 25 января 2019г.).

Материалы научных исследований внедрены в учебный процесс при чтении курса лекций по дисциплине «Утилизация упаковки» для студентов, обучающихся по направлению «Технология полиграфического и упаковочного производства».

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальным идентификатором проекта является RFMEFI57418X0191.

Методология и методы исследования. Методология данной диссертационной работы опирается на базовые закономерности в области исследований структуры и свойств полимерных материалов. В методологическом отношении для понимания процессов совместной переработки полимеров были использованы научные основы формирования структуры и свойств полимерных смесей, изложенные в трудах отечественных и зарубежных ученых.

В качестве методов исследования использовались современные методы исследования, в частности, определение деформационно–прочностных характеристик, капиллярная вискозиметрия, аналитическая электронная микроскопия, метод термомеханических кривых, ИК–спектроскопия, дифференциально–термический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

-результаты исследований влияния ультразвуковых колебаний на расплавы полиолефинов с различными значениями вязкости и их смесей при двукратной переработке. Ультразвуковое воздействие на расплавы исследованных полимеров приводит к уменьшению их вязкости, степени кристалличности, разрушающего напряжения;

-результаты исследований влияния ультразвукового воздействия на структурно-морфологические свойства смесей полиолефинов. Установление принципиальных отличий формирования фазовых структур полиолефиновых смесей, полученных при ультразвуковом воздействии и без него;

-доказательство положительного эффекта ультразвукового воздействия на расплавы полиолефиновых смесей, приводящее к уменьшению кислородсодержащих групп и увеличению групп CH_2 ;

-применение ультразвуковой обработки, как способа модификации фазовой структуры полиолефиновых смесей, обеспечивающего высокие деформационно-прочностные показатели материалов на их основе.

Степень достоверности научных положений и выводов. Степень достоверности научных положений и выводов основывается на многократной воспроизводимости полученных результатов, использовании современных методов исследования и обработки полученных результатов. Полученные результаты не противоречат базовым основам в области полимерных наук. Научные положения и выводы подкрепляются актом о выпуске опытной партии материала на химическом предприятии.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации докладывались на международной конференции студентов и молодых ученых - «Химия 2011» Москва, 2011; Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» Москва, 2012 г; Международной

научно-технической конференции «Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития» Магнитогорск, 22 мая 2012г; Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» Москва, 23 ноября 2012г; III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» Новочебоксарск, 21-22 ноября 2013г; IX международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» Тула, 2013г; I Международной молодежной научно-практической конференции «Научные исследования и разработки молодых ученых» Новосибирск, 2014г; XVI Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты» Новосибирск, 2014 г.

Личный вклад автора заключался в формулировании цели и задач научной работы, выборе объектов и методов исследования, проведении научных исследований, в обработке и анализе полученных данных, формулировании выводов и заключения работы. Автор выражает глубокую благодарность проф., к.т.н. Ананьеву В.В. за поддержку и помощь в написании работы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех разделов, выводов, списка использованных источников и приложений. Содержание работы изложено на 111 страницах, содержит 61 рисунок и 11 таблиц. Список литературы включает 145 наименований отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы. Сформулированы цель и задачи диссертационного исследования. Определена научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлены результаты анализа литературы в области вторичной переработки смешанных полимерных отходов. Рассмотрены основные теории совместимости полимеров, виды и механизмы деструкции полимерных материалов. Описаны способы модификации структуры и свойств полимеров и композиций на их основе. Рассмотрено влияние ультразвукового воздействия на расплавы и растворы полимеров.

Во **второй главе** приведены характеристики объектов исследования и схема лабораторной установки для получения композиций, описаны методы экспериментальных исследований.

В качестве объектов исследования были выбраны полипропилен марки – Бален -01020 (ГОСТ 26996-86) (далее ПП), полиэтилен высокого давления марки 15813-020 (ГОСТ 16337-77) (далее ПЭ -158), полиэтилен высокого давления марки - 11503-070 (ГОСТ 16337-77) (далее ПЭ - 115).

Экспериментальные образцы получали методом экструзии с использованием стренговой экструзионной головки в качестве формующего инструмента. Получение экспериментальных образцов проводили на лабораторной экструзионной установке в процессе двукратной переработки исследуемых полимерных материалов и смесевых

композиций на их основе, с использованием ультразвукового воздействия и без него. Параметры ультразвукового воздействия представлены в таблице 1.

Таблица 1– Параметры ультразвукового воздействия

Частота колебаний	22,4 кГц
Интенсивность ультразвукового воздействия	800Вт/см ³
Мощность генератора	300Вт

Реологические свойства полимерных материалов исследовали методом капиллярной вискозиметрии (ГОСТ 11645-86). Для оценки вязкостных свойств полимеров в условиях изменения напряжения сдвига и скорости деформации использовали метод построения кривых течения. Кажущуюся плотность материалов измеряли пикнометрическим методом (ГОСТ 15139-69). Фазовые переходы исследовали методом построения термомеханических кривых. Фазовые превращения, температуры и теплоты плавления исследуемых образцов определяли методом дифференциально–термического анализа на приборе «МСМ–01». Разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве образцов, полученных из полимеров и полимерных смесей, определяли согласно ГОСТ 14236-81. Химическое строение полимеров и полимерных смесей определяли методом Фурье-ИК-спектроскопии на приборе Фурье-спектрометр Varian 660-IR. Определение молекулярной массы полимеров проводили вискозиметрическим методом. Фазовую морфологию полимерных смесей исследовали методом электронной микроскопии, с использованием электронного микроскопа марки «JSM U3».

В третьей главе представлены результаты исследований свойств полиолефинов и композиций на их основе, полученных в процессе двукратной переработки с применением ультразвуковой обработки и без нее.

В разделе 3.1 приведены результаты исследования влияния ультразвукового воздействия на свойства полиолефинов.

В процессе получения образцов было отмечено увеличение текучести расплава при воздействии ультразвуковых колебаний. Реологические исследования полимерных образцов показали, что двукратная переработка ПП приводит к снижению эффективной вязкости, а ультразвуковое воздействие усиливает этот эффект. У образцов полиэтилена, обработанных ультразвуком, прослеживается та же закономерность. Образцы ПЭ, необработанные ультразвуком, имеют тенденцию к увеличению вязкости. Анализ кривых течения ПЭ и ПП свидетельствует о снижении вязкости с увеличением кратности переработки у образцов, обработанных ультразвуком, во всем диапазоне скоростей сдвига. Это можно объяснить тем, что при повторной экструзии термомеханические воздействия вызывают деструкцию полимера, а ультразвуковое воздействие интенсифицирует этот процесс из-за возникающего в расплаве эффекта кавитации, который инициирует процессы разрыва молекулярных связей и как следствие уменьшение молекулярной массы полимеров. В работе¹, проведенные исследования показывают, что уменьшение молекулярной

¹ Кирш, И.А. Установление закономерностей влияния ультразвукового поля на физико–химические свойства и структуру расплавов полимеров при их вторичной переработке/ И.А. Кирш// Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Иваново: ИГХТУ, 2016 – С.305

массы характерно для первых циклов переработки, а далее имеет место тенденция к стабилизации этого показателя. У образцов ПП, необработанных УЗ, наблюдается снижение значений вязкости от цикла к циклу переработки в условиях изменения напряжения сдвига. Для ПЭ, необработанного УЗ, наблюдается увеличение вязкости расплава на втором цикле переработки во всем диапазоне скоростей сдвига, что говорит о возможности образования сшитых структур.

У образцов ПЭ, не обработанных УЗ, значения средней молекулярной массы практически не изменяются, что коррелируется с результатами исследования реологических свойств. У образцов ПП, а также у образцов ПЭ и ПП, полученных с применением ультразвукового воздействия, значения средней молекулярной массы снижаются от цикла к циклу переработки. Наибольшее снижение данного показателя наблюдается у образцов, полученных с применением ультразвукового воздействия.

Исследование кажущейся плотности полимерных материалов показало снижение данного показателя от цикла к циклу переработки у всех образцов независимо от ультразвуковой обработки. При этом значения кажущейся плотности у образцов обработанных ультразвуком ниже, чем у необработанных. Снижение значений плотности можно объяснить увеличением доли аморфной фазы в полимерах.

Результаты дифференциально–термического анализа (ДТА) исследуемых полимеров представлены на рисунке 1.

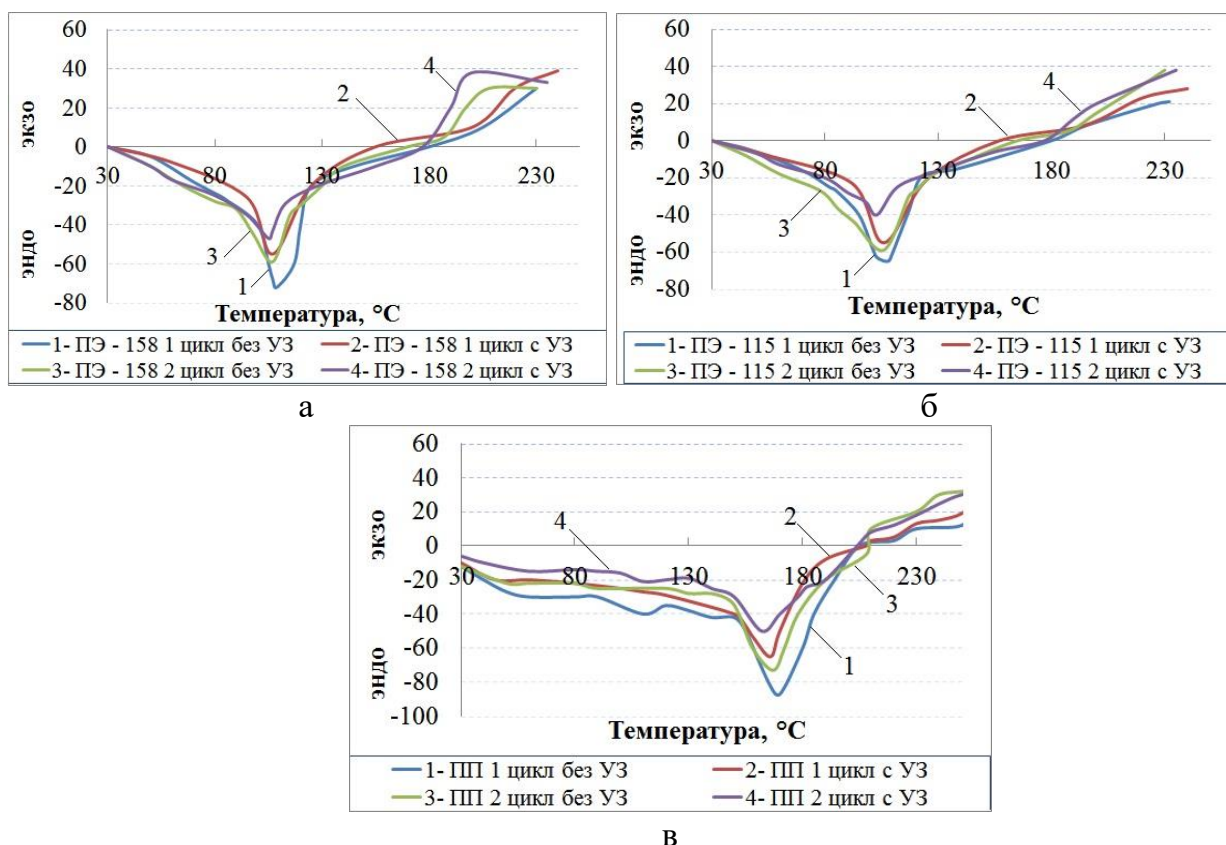


Рисунок 1 – Термограммы ПЭ – 158 (а), ПЭ - 115 (б) и ПП (в)

Температуры плавления полимерных образцов снижаются в среднем на 2°С для ПЭ и 3°С для ПП ко второму циклу переработки. Также следует отметить, что

образцы, полученные с применением ультразвукового воздействия, имеют температуру плавления ниже, чем образцы без ультразвука. Наблюдается снижение теплоты плавления на 20% и 40% для образцов ПЭ и ПП, обработанных ультразвуком, что свидетельствует об уменьшении доли кристаллической фазы в полимерах. Исследования термомеханических кривых показали снижение температур плавления полимерных образцов от кратности переработки и усиление этого процесса ультразвуковой обработкой, что соответствует результатам ДТА, а также увеличение деформации разрушения образцов, полученных с применением ультразвука.

Изменение фазовой структуры полимеров непосредственно отражается на их деформационно-прочностных показателях. Разрушающее напряжение материалов, полученных с применением ультразвукового воздействия, примерно на 15-20% ниже, а относительное удлинение при разрыве в 1,5-2 раза больше, чем у образцов без УЗ. Значения относительного удлинения при разрыве у образцов без УЗ значительно уменьшаются в зависимости от циклов переработки, тогда как этот же показатель у образцов, полученных с применением ультразвукового воздействия, снижается незначительно.

Увеличение относительного удлинения при разрыве можно связать с увеличением доли аморфной фазы в полимерах. В отличие от кристаллических, аморфные области имеют большую способность к растворению кислорода, вследствие менее плотной упаковки макромолекул. Данный фактор может способствовать изменениям химической структуры исследуемых образцов, обработанных ультразвуком, за счет окислительных процессов, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рисунок 2).

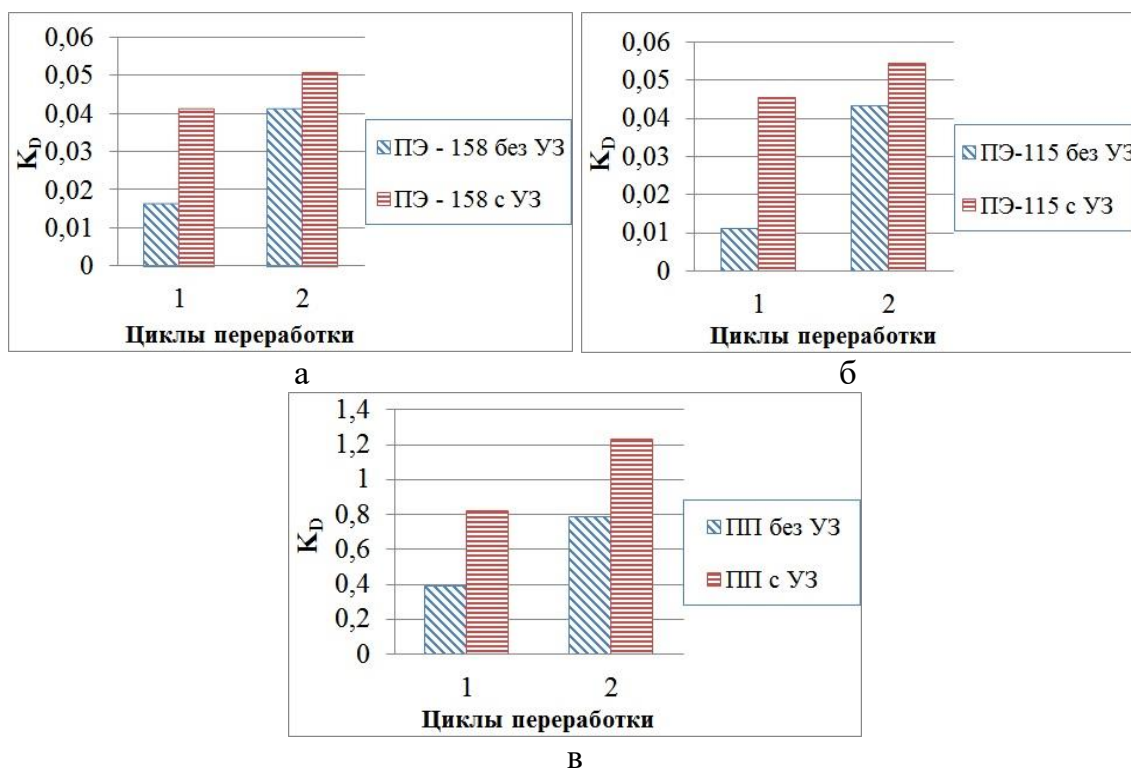


Рисунок 2 – Зависимость суммарного коэффициента кислородсодержащих групп ПЭ – 158 (а), ПЭ– 115 (б), ПП (в) от количества циклов переработки

Результаты ИК-спектроскопии полимерных образцов показали увеличение суммарного коэффициента кислородосодержащих групп в процессе повторной переработки, а также увеличение данного показателя при ультразвуковом воздействии. Это связано с процессами механохимической деструкции, которые интенсифицируются при воздействии ультразвуковых колебаний. Наличие достаточного количества активных центров в образцах является целесообразным для их совместной переработки, так как это может способствовать образованию новых химических связей и увеличению совместимости полимеров в межфазном слое.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования влияния ультразвуковых колебаний на свойства полимерных композиций на основе полиолефинов.

Получены композиции на основе ПП с ПЭ -158 и ПЭ-115 в процентных соотношениях 80:20, 70:30, 50:50, 30:70 и 70:30.

Проведены исследования физико-механических свойств полимерных смесей, полученных с применением ультразвукового воздействия и без него (рисунок 3).

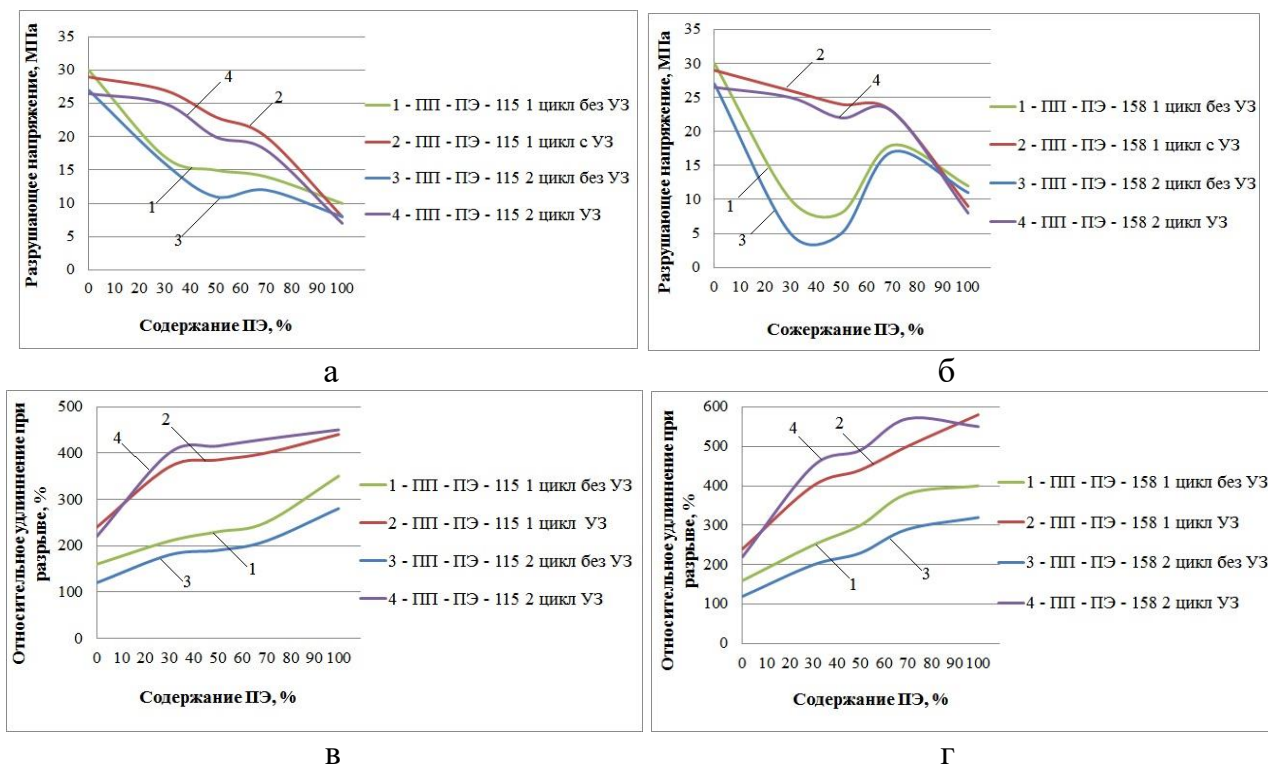


Рисунок 3 – Зависимость разрушающего напряжения при разрыве от процентного содержания ПЭ – 115 (а) и ПЭ – 158 (б) в композиции. Зависимость относительного удлинения от процентного содержания ПЭ - 115 (в) и ПЭ – 158 (г) в композиции

Содержание более чем 20% ПЭ в полиолефиновой смеси приводит к заметному уменьшению разрушающего напряжения полимерной композиции. Воздействие ультразвука в процессе получения полимерных смесей на основе ПЭ-115 и ПП приводит к увеличению разрушающего напряжения примерно в 1,5 раза по сравнению с необработанными ультразвуком образцами, а для композиций на основе ПЭ-158 и ПП – практически в 2-2,5 раза. Значения относительного удлинения при разрыве полимерных композиций ПП - ПЭ-158 и ПП - ПЭ-115, полученных с

применением ультразвукового воздействия, примерно в 1,5 - 2 раза выше по сравнению с контрольными образцами.

На следующем этапе работы были проведены исследования реологических и структурно-морфологических свойств полиолефиновых смесей.

Температура переработки ПЭ/ПП смесей соответствует температуре переработки полимера с большей $T_{пл}$, т.е. для ПП и составляет - 230 °С. Такой температурный режим не характерен для ПЭ. С повышением температуры вязкость ПЭ снижается, причем для образцов, полученных с применением ультразвукового воздействия, снижение данного показателя наблюдается более интенсивно. Также стоит отметить, что у образцов без УЗ значения вязкости на втором цикле переработки выше, чем на первом. Это коррелируется с результатами исследования реологических свойств индивидуальных полимеров при $T=190^{\circ}\text{C}$. При повторной переработке полиолефиновых композиций четко прослеживается тенденция к снижению показателя вязкости, причем данный показатель снижается более интенсивно при ультразвуковом воздействии. При изучении кривых «вязкость-состав» (рисунок 4), можно вывести следующую закономерность: по мере увеличения количества ПЭ в композиции общая вязкость системы снижается, а ультразвуковое воздействие усиливает этот эффект. Исключение составляет композиция без ультразвуковой обработки второго цикла переработки с содержанием 70% ПЭ-158, вязкость которого выше чем у ПП. Таким образом, ультразвуковое воздействие приводит к снижению вязкости в большинстве изученных составов полиолефиновых смесей.

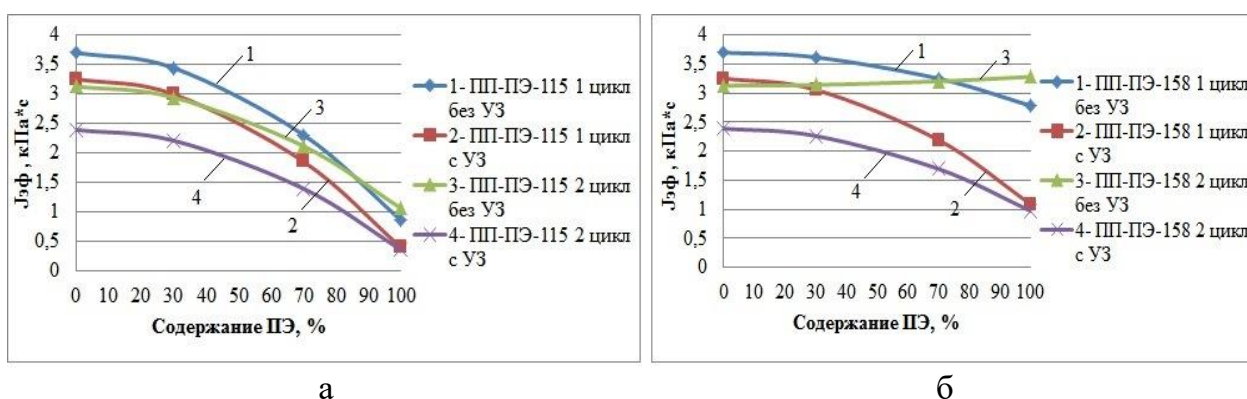


Рисунок 4 – Зависимость вязкости расплава от процентного содержания ПЭ – 115 (а) и ПЭ - 158 (б) в композиции

Методом электронной микроскопии изучены структурно-морфологические свойства полиолефиновых композиций. На рисунке 5 приведены фотографии образцов, полученные после первого цикла переработки с УЗ обработкой и без нее. Проведенный анализ микрофотографий образцов показал наличие различных типов фазовых структур, образование которых напрямую связано с различными значениями вязкости входящих в состав компонентов, а также их соотношения в смеси и воздействием УЗ колебаний в процессе переработки.

После первого цикла переработки, в композициях, полученных с применением ультразвукового воздействия, наблюдается волокнистая структура частиц дисперсной

фазы, размер которых меньше, чем у образцов без УЗ. В контрольных образцах наблюдается преимущественно слоистая фазовая структура. Воздействие ультразвука приводит к уменьшению размеров частиц дисперсной фазы, что способствует лучшему распределению их в объеме матрицы. У образцов, полученных с применением ультразвука, наблюдается формирование фазовой структуры переходного типа с «эффектом астабилизации жидкого цилиндра», когда волокнистая структура изменяется с формированием частиц сферической (в данном случае «каплевидной») формы.

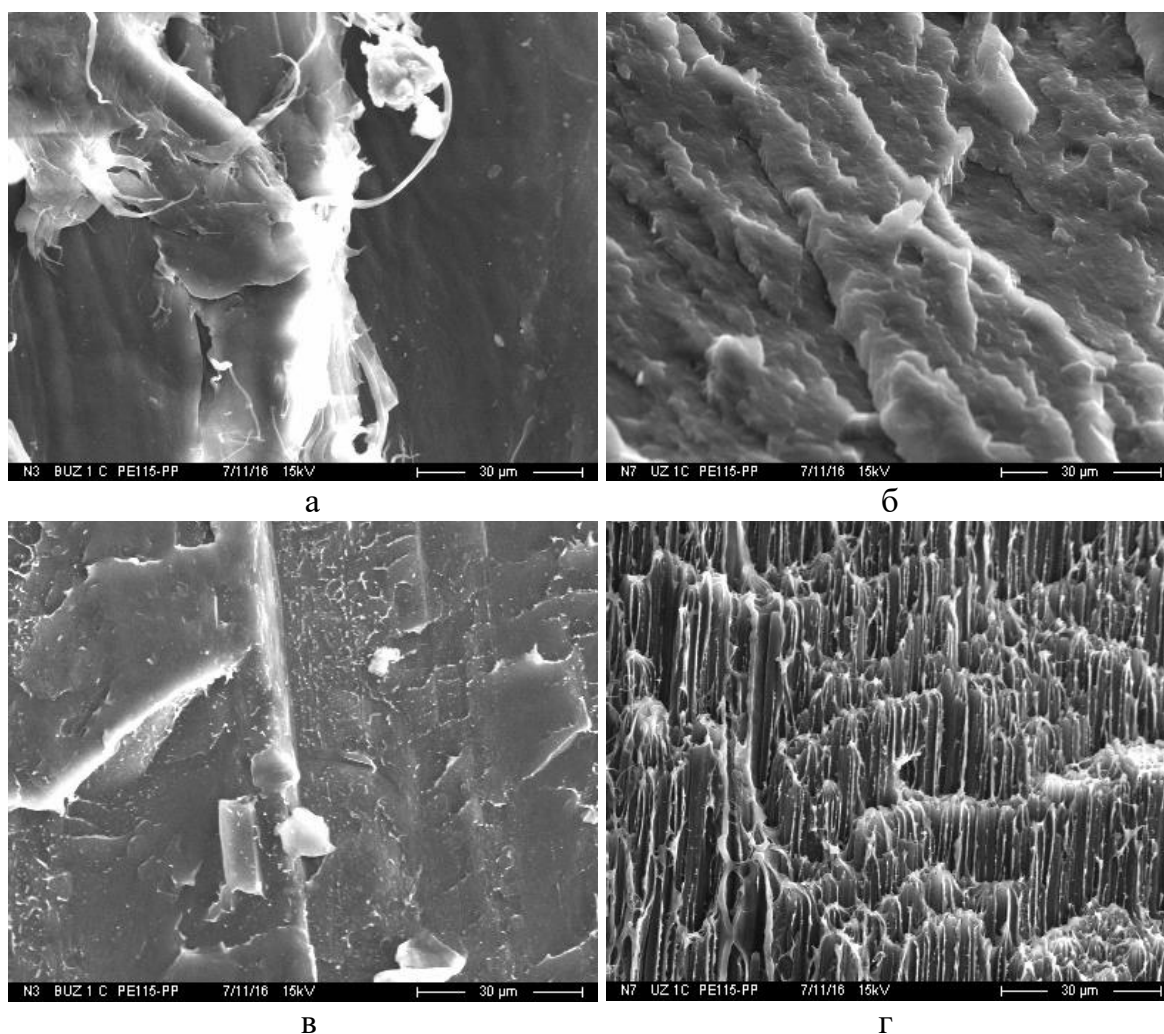


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности скола стренг композиций после первого цикла переработки: ПП (70%)–ПЭ- 115 (30%) (а), ПП (70%)–ПЭ- 115 (30%) с УЗ (б), ПП (30%)–ПЭ- 115 (70%) (в), ПП (30%)–ПЭ- 115 (70%) с УЗ (г)

После второго цикла переработки (рисунок 6) в образцах с высоким содержанием ПП, не обработанных ультразвуком, частицы дисперсной фазы имеют большие размеры и неравномерно распределяются в матрице. В связи с этим, величина площади поверхности межфазной границы снижается, что приводит к понижению сегментального взаимодействия полимеров в переходном слое. При увеличении содержания ПЭ в смеси до 70% частицы дисперсной фазы

распределяются в среде более равномерно. Воздействие ультразвуковых колебаний является определяющим фактором в процессе образования волокнистой фазовой структуры смеси. В композициях, полученных с применением ультразвукового воздействия, наблюдается минимальный размер волокон и их равномерное распределение по всему объему матрицы. Уменьшение размеров частиц приводит к общему увеличению площади взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой, что благоприятным образом может сказаться на их взаимной растворимости и как следствие на увеличении деформационно-прочностных характеристик (рисунок 3).

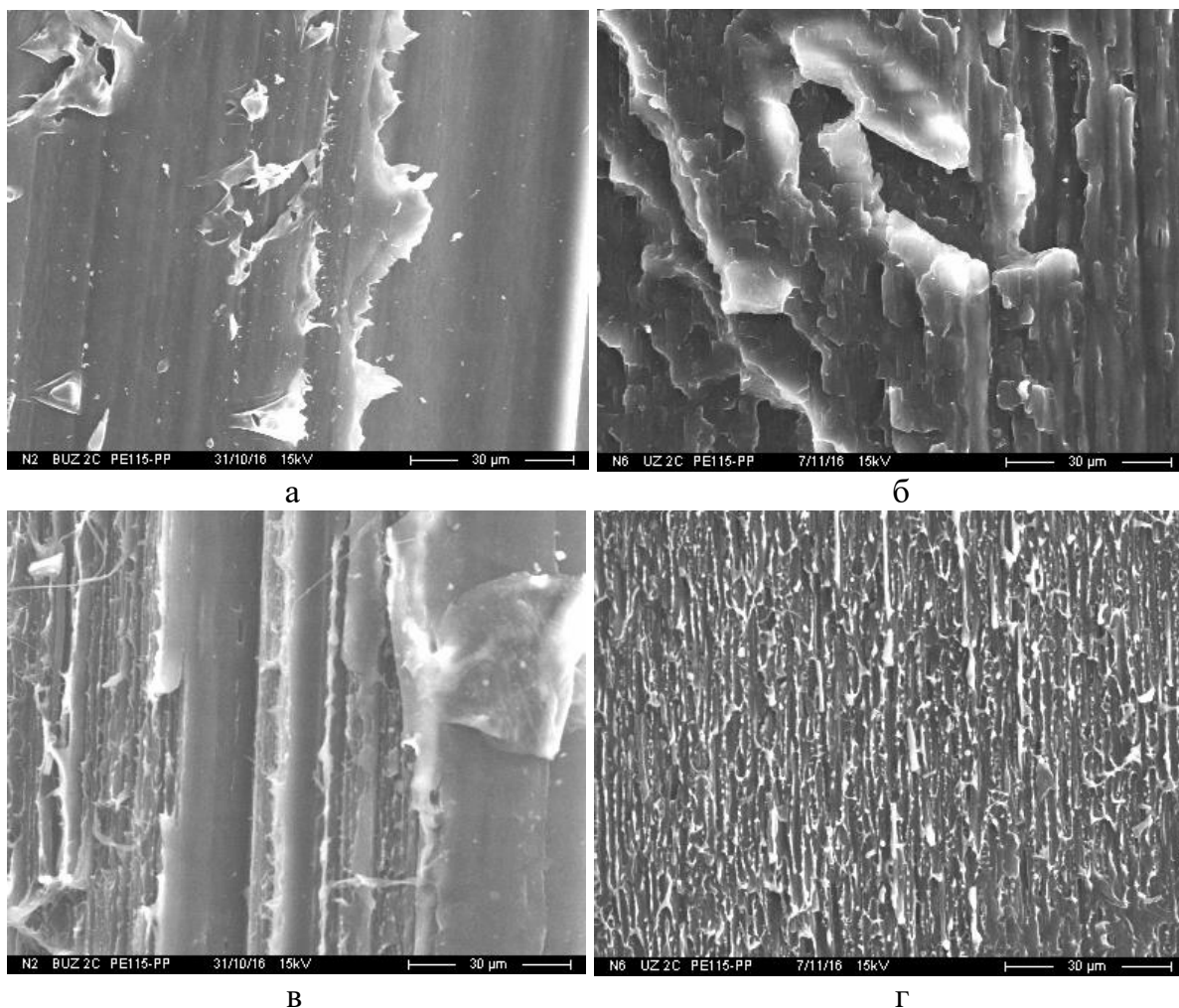


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности скола стренг композиций после второго цикла переработки: ПП (70%)–ПЭ- 115 (30%) (а), ПП (70%)–ПЭ- 115 (30%) с УЗ (б), ПП (30%)–ПЭ- 115 (70%) (в), ПП (30%)–ПЭ- 115 (70%) с УЗ (г)

Исследования кажущейся плотности показали, что полимерные композиции, обработанные ультразвуковым воздействием, имеют меньшие значения плотности независимо от состава смеси, что может косвенно доказывать наличие явлений, связанных с уменьшением степени кристалличности в полиолефиновых смесях. Полученные данные коррелируются с результатами исследования термомеханических свойств полимерных композиций. Температуры плавления композиций

соответствующих циклов переработки, полученных с применением ультразвукового воздействия, ниже в среднем на 4-5°C, чем у образцов без УЗ. Последующая переработка снижает $T_{пл}$ в среднем на 3°C. Также стоит отметить, что ультразвуковое воздействие приводит к увеличению деформационных свойств композиций на 60-80%, что подтверждает предположение о формировании фазовых структур с равномерным распределением компонентов в полимерной системе.

Увеличение доли аморфной фазы может приводить к явлениям изменения химической структуры полимеров данной системы, вследствие осуществления окислительных процессов в данных областях.

Методом ИК-спектроскопии проведены исследования химической структуры полимерных смесей (таблица 2).

Таблица 2 - Результаты ИК-спектроскопии

Материал	Цикл переработки	D1650/D1460 + D1720/D1460		D720/D1460	
		без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ
ПП (70%)-ПЭ - 115 (30%)	1 цикл	0,012	0,011	0,26	0,3
	2 цикл	0,028	0,01	0,05	0,35
ПП (70%)-ПЭ - 158 (30%)	1 цикл	0,011	0,01	0,227	0,29
	2 цикл	0,012	0,008	0,2	0,35
ПП (30%)-ПЭ - 115 (70%)	1 цикл	0,005	0	0,3	0,368
	2 цикл	0,006	0	0,27	0,8
ПП (30%)-ПЭ - 158 (70%)	1 цикл	0,005	0	0,45	0,5
	2 цикл	0,01	0	0,41	0,525

Полученные результаты ИК-спектроскопии позволяют вывести следующие закономерности: суммарный коэффициент кислородсодержащих групп в образцах, без УЗ, увеличивается от кратности переработки, причем, увеличение доли ПП в композициях повышает этот показатель. Эти результаты свидетельствуют о более интенсивной деструкции ПП при двукратной переработке, что коррелируется с исследованиями вязкости данных образцов. Полимерные композиции, полученные с применением ультразвукового воздействия имеют обратную зависимость – снижение значений суммарного коэффициента кислородсодержащих групп от цикла к циклу переработки для смесей, содержащих ПЭ-158 и отсутствие на ИК-спектрах пиков в областях валентных колебаний 1640см^{-1} и 1720см^{-1} для смесей, содержащих ПЭ-115. Двукратная переработка полимерных смесей, не обработанных УЗ, приводит к снижению пика в областях валентных колебаний соответствующих связям $(\text{CH}_2)_x$, независимо от состава композиций, тогда как в образцах обработанных УЗ прослеживается увеличение этого показателя.

Таким образом, ультразвуковое воздействие способствует протеканию нескольких процессов одновременно: реакция окисления полимеров и образование некоторого количества кислородсодержащих продуктов, а также реакция рекомбинации макрорадикалов с последующим изменением структурно-морфологических свойств композиций, что подтверждается результатами

электронной микроскопии. Воздействие ультразвуковых колебаний на расплавы полиолефиновых композиций сопровождается снижением вязкости расплава полимерной смеси, уменьшением кислородсодержащих групп и увеличением групп $(\text{CH}_2)_x$, что в свою очередь влияет на равномерное распределение одного полимера в другом и приводит к увеличению интервала технологической совместимости.

На основании полученных результатов исследований проведена апробация технологии ультразвуковой обработки расплавов полиолефиновых смесей в лабораторных условиях (диаметр шнека – 16 мм, производительность экструдера – 5 кг/ч), а также в промышленных условиях (производительность экструдера – 50 кг/ч). Получена опытная партия материала на основе промышленных отходов полиэтилен-полипропиленовой пленки, обработанных ультразвуковым воздействием. Физико-механические свойства полученного материала соответствуют нормативным показателям для пленочных упаковочных материалов. Полученная композиция рекомендована для использования в качестве среднего слоя в многослойных пленках пищевого назначения. Рекомендовано использовать технологию ультразвуковой обработки расплавов полиолефинов для получения изделий с высокими физико-механическими характеристиками.

ВЫВОДЫ

Выполненная диссертационная научно-исследовательская работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Исследовано влияние ультразвукового воздействия на формирование структуры и свойств полиэтилена и полипропилена, а также полиолефиновых композиций с различными значениями вязкости. Методами капиллярной вискозиметрии, термомеханических кривых и ДТА, исследованиями физико-механических свойств выявлено, что ультразвуковое воздействие на расплавы полиолефинов приводит к уменьшению вязкости, степени кристалличности, разрушающего напряжения. Установлено, что наибольшее воздействие ультразвук оказывает на полипропилен.

Изучена зависимость «вязкость-состав» полиолефиновых смесей, полученных при воздействии ультразвука. Показано, что при ультразвуковой обработке с увеличением количества ПЭ в ПП снижается вязкость полимерной системы.

2. Установлены принципиальные отличия формирования фазовых структур полиолефиновых смесей, полученных с ультразвуковым воздействием и без него. Выявлено, что при воздействии ультразвука наблюдается образование волокнистой фазовой структуры композиций, что приводит к получению материалов с высокими физико-механическими показателями. Установлено, что композиции, полученные с применением ультразвукового воздействия, содержащие 70% ПП в смеси имеют слоистую структуру, но размер частиц дисперсной фазы значительно меньше, чем у образцов, полученных без ультразвука. Показано, что в полиэтилен-пропиленовых композициях, полученных без воздействия ультразвука, формируется слоистая структура с частицами дисперсной фазы анизометричной формы, больших размеров. Определено, что на формирование волокнистой или слоистой структуры также оказывает влияние состав смеси.

3. Методом ИК-спектроскопии доказан положительный эффект

ультразвукового воздействия, заключающийся в уменьшении кислородсодержащих групп и увеличении групп CH_2 . В процессе повторной переработки полиолефиновых смесей без ультразвукового воздействия наблюдается уменьшение групп CH_2 и увеличение кислородсодержащих групп независимо от состава композиций.

4. Разработана технология переработки полиолефиновых смесей при воздействии ультразвука на их расплавы. Показано увеличение технологического интервала совместимости полиолефиновых смесей при воздействии ультразвука на их расплавы.

В результате выполненной работы рекомендовано применение ультразвукового воздействия на расплавы полимерных смесей, как способа модификации полиолефиновых композиций, в том числе смешанных полимерных отходов, обеспечивающего получение материалов с повышенными деформационно-прочностными характеристиками.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Кирш И.А., Помогова Д.А. Изучение свойств вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы полимеров// Пластические массы. - 2012. – №1. С.48-51.

2. Кирш И.А. Помогова Д.А, Согрина Д.А. Изучение воздействия ультразвуковых колебаний на свойства и структуру вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата// Пластические массы.- 2012.-№10.-С.62-64.

3. Кирш И.А., Ананьев ВВ, Чалых Т.И., Помогова Д.А., Согрина Д.А.Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке // Пластические массы.- 2014.- №11-12.- С. 45-48.

4. Кирш И.А., Чалых Т.И., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Помогова Д.А. Влияние ультразвука на термомеханические свойства полимеров различной химической природы и смесей из несовместимых полимеров// Вестник КНТУ.- 2015, т.18, вып.17.- С.126-130.

5. Кирш И.А., Помогова Д.А., Чалых А.Е., Тверитникова И.С. Изучение свойств полиолефиновых композиций при воздействии ультразвука на их расплавы// Пластические массы.- 2018.- №5-6.-С. 5-8.

6. Тверитникова И. С., Кирш И. А., Помогова Д. А., Банникова О. А., Безнаева О. В., Романова В. А.Разработка многослойного упаковочного материала на основе полиолефиновых смесей, модифицированных сополимером этилена с пропиленом, для хранения пищевых продуктов// Техника и технология пищевых производств.-2019.-№ 1(49).- С. 135-143.

Статьи в других изданиях и материалах конференций:

7. Кирш И.А., Помогова Д.А., Согрина Д.А. Изучение свойств вторичных полимеров полипропилена и полиэтилентерефталата и их смеси// Packaging.-2012.-№2(31).-С.28-31.

8. Kirsh I.A., Pomogova D.A., Sogrina D.A. Biodecomposed polymeric compositions on the basis of agriculture's waste// Characterization of polymers and composites. – Institute for engineering of polymer materials and dyes.- Poland.-2013, p. 263-271.

9. Kirsh I.A, Pomogova D.A., Sogrina D.A. Properties' research of secondary polymeric materials on the basis of polypropylene and polyethyleneterephthalat got under the influence of ultrasonic oscillations on polymeric melt// Characterization of polymers and composites. – Institute for engineering of polymer materials and dyes.- Poland.-2013, p. 273-282.

10. Kirsh I.A, **Pomogova D. A.**, Sogrina D. A. Some Aspects of Bio-Decomposed Polymers and Agriculture's Waste// Chemistry and Physics of Modern Materials. Processing, Production and Application.- p. 236-243.
11. Kirsh I.A., **Pomogova D. A.**, Sogrina D. A. Some Aspects of Secondary Polymeric Materials on the Basis of Polypropylene and Polyethyleneterephthalat// Chemistry and Physics of Modern Materials. Processing, Production and Application.-p. 246-254.
12. Kirsh I.A., **Pomogova D. A.**, Sogrina D. A. Modification of Polymers and Mixtures of Incompatible Polymers by Exposure of Their Melts to Ultrasound// Journal of Characterization and Development of Novel Materials (JCDNM) .-Volume 8 Issue 1, 2016 Q1.- p. 119-129.
13. **Помогова Д.А.**, Кирш И. А. Влияние ультразвуковых колебаний на свойства вторичных полимерных материалов различной химической природы// Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов в рамках 16 международной конференции «Химия 2011». – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2011г.-С.23-24.
14. **Помогова Д.А.**, Кирш И. А. Изучение свойств вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы полимеров// Материалы международной научно-технической конференции «Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития.» - Магнитогорск:22 мая 2012г.-С.112-120.
15. Кирш И.А., **Помогова Д.А.**, Согрина Д.А. Изучение влияния ультразвуковых колебаний на свойства полимеров различной химической природы и их смесей// Материалы X международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения.» М.: 23 ноября 2012.-С.121.
16. Согрина Д.А, Кирш И.А., Ананьев В.В., Филинская Ю.А., Банникова О.А., Аксенова Т.И., **Помогова Д.А.** Ультразвуковая модификация свойств полимерных материалов// Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды».-Новочебоксарск.: 21-22 ноября 2013.-С.136-137.
17. **Помогова Д.А.**, Кирш И.А., Ананьев В.В., Филинская Ю.А., Банникова О.А., Аксенова Т.И, Согрина Д.А. Применение ультразвуковой модификации для совместной переработки отходов полимерных материалов// Материалы IX международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии».- Тула.: 2013.-С. 43-44.
18. **Помогова Д.А.**, Кирш И.А., Филинская Ю.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на свойства смесей полиолефинов// Сборник материалов I Международной молодежной научно-практической конференции «Научные исследования и разработки молодых ученых». – Новосибирск: – 2014.- С.113-115.
19. **Помогова Д.А.**, Кирш И.А., Филинская Ю.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на свойства полиолефинов// Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты: сборник материалов XVI Международной научно-практической конференции / Под общ. ред. С.С. Чернова. –Новосибирск: Издательство ЦРНС, 2014. – С.254.
20. **Помогова Д.А.**, Кирш И.А. Исследование воздействия ультразвуковых колебаний на структуру и свойства смесей полиолефинов// Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов. – М.: К64 РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. –С.41.