

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный университет пищевых производств»

На правах рукописи



Помогова Дарья Александровна

Влияние ультразвукового воздействия на структуру и свойства
полиолефиновых смесей

05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д-р.хим.наук, профессор, Кирш И.А.

Москва
2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Состояние и основные подходы к проблеме вторичной переработки полимерных материалов.....	10
1.2 Смеси полимеров. Основные аспекты совместимости полимеров.	13
1.3 Деструкция полимеров.....	20
1.4 Способы модификации свойств полимерных материалов.....	25
1.5 Влияние ультразвуковых колебаний на расплавы и растворы полимеров.....	34
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
2.1 Выбор объектов исследования.....	39
2.2 Получение экспериментальных образцов	40
2.3 Методы исследования.....	44
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	47
3.1 Исследование влияния ультразвукового воздействия на свойства полиолефинов.....	47
3.2 Исследование влияния ультразвуковых колебаний на свойства полимерных композиций на основе полиолефинов.....	62
3.2.1 Влияние ультразвуковых колебаний на физико- механические свойства полиолефиновых композиций.....	64
3.2.2 Влияние ультразвуковых колебаний на реологические свойства полиолефиновых композиций.....	67
3.2.3 Исследование влияния ультразвукового воздействия на структурно-морфологические свойства полиолефиновых композиций.....	70
3.2.4 Исследование термомеханических свойств полиолефиновых композиций.....	79
3.2.5 Исследование влияния ультразвукового воздействия на химическую структуру полиолефиновых композиций.....	84

3.2.6 Апробация технологии переработки полиолефиновых отходов при ультразвуковом воздействии.....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
Список используемых источников.....	96
Приложение А Акт о выпуске опытных партий композиции на основе производственных отходов многослойной полиэтилен-полипропиленой пленки.....	110

ВВЕДЕНИЕ

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 [1]. 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 [2,3]. 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 [4-6].

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 и задачи работы.

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 CH_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; 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.

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 результатам исследований опубликовано 20 печатных работ, в том числе статей в рецензируемых научных изданиях ВАК Министерства науки и высшего образования РФ – 6.

1 Аналитический обзор

1.1 Состояние и основные подходы к проблеме вторичной переработки полимерных материалов

Одним из быстроразвивающихся направлений использования пластмасс является упаковка. Большая часть выпускаемых полимерных материалов используется для изготовления упаковочных материалов, более половины которых предназначено для упаковки пищевых продуктов. Основным требованием, предъявляемым к современным упаковочным полимерным материалам (ПМ), является неизменность их свойств на протяжении всего времени эксплуатации [7,8,9]. Такому требованию отвечают многослойные полимерные материалы, используемые для создания упаковки, обеспечивающей необходимую сохранность продукта. Существует большое разнообразие многослойных полимерных материалов, которые различаются по химическому составу, количеству слоев и их чередованию в материале. Вместе с тем, существенным недостатком является сложность утилизации отходов, образующихся при производстве и после использования таких материалов. Утилизация полимерных отходов путем захоронения в почве или сжиганием нежелательна не только с экологической, но и экономической точки зрения [10,11]. В настоящее время существует несколько направлений в области утилизации полимерных отходов.

Первичная переработка заключается в повторном использовании полимерных отходов, которые образуются непосредственно в процессе производства полимерных материалов и изделий.

Вторичная переработка – это многостадийный процесс, который заключается в разделении, очистке и повторном использовании полимерных

отходов в виде индивидуальных полимеров или их смесей.

Третичная или химическая (сырьевая) переработка направлена на выделение из общей массы полимерных отходов отдельных фракций низкомолекулярных продуктов для дальнейшего их использования. Также, еще одним направлением химической переработки является восстановление полимерных цепей и их химическая модификация. На сегодняшний день химическая переработка полимерных отходов применяется достаточно мало, т.к. это является дорогостоящим процессом, невыгодным с экономической точки зрения.

Еще один способ утилизации полимерных отходов - это сжигание с получением энергии. Однако большим недостатком этого способа является потеря ценных компонентов в процессе сжигания. Таким образом, наиболее предпочтительным направлением восстановления пластмасс является механическая переработка (первичная и вторичная), которая позволит существенно экономить полимерные сырьевые ресурсы путем продления срока их службы [7,12-15].

Повторное использование полимерных материалов имеет ряд трудностей, связанных с высокой степенью загрязненности полимерных отходов, а также большими различиями их химического строения и свойств. Поэтому полимерные отходы фактически представляют собой смеси полимеров неопределенного состава [16-17]. В процессе вторичной переработки наиболее энергоемкой стадией является сортировка и идентификация извлеченных отходов. В промышленном масштабе сортировка смешанных отходов с извлечением ценных компонентов осуществляется поэтапно и включает в себя следующие основные операции: предварительную сортировку вручную на ленточном конвейере, магнитную сепарацию, аэросепарацию, электродинамическую сепарацию, «мокрый» способ и т.д. Такая сортировка позволяет извлекать до 98% компонентов [18, 19].

Сортировка отходов пластмасс является наиболее трудоемким этапом в процессе переработки технологических отходов и отходов потребления. Для

возможности дальнейшего использования полимерных отходов необходимо обеспечить их сортировку не только по классам, но также по маркам, свойствам, цвету и т.д. [20].

В процессе идентификации определяется конкретный вид и доля полимера в смеси полимерных отходов. Идентификация проводится способами, основанными на различии разного рода свойств полимерных материалов [21, 22].

Термические способы сортировки основаны на различии температур плавления компонентов в смеси полимерных отходов. К ним относятся – разделение компонентов из расплава и автоматическая выборка обогреваемыми игольчатыми валками.

В оптических способах сортировки используют детектор ИК-излучения, который производит распознавание материала по заданным критериям, например по цвету.

Наибольшее распространение получили способы сортировки, основанные на разности плотностей полимеров. К ним относятся – «мокрый» способ (разделение в воде), флотационный (разделение в растворах с разными значениями плотности), «сухой» (разделение в потоке газа).

Чаще всего для сортировки отходов используется метод флотации, который основывается на разности плотностей рабочей жидкости и сортируемых полимеров, что позволяет разделять все основные виды пластмасс, за исключением случаев многослойных и наполненных материалов [18]. В качестве рабочих жидкостей используются растворы с плотностью до 1 г/см^3 для сортировки полиолефинов, а также вспененных материалов и растворы с плотностью больше 1 г/см^3 для выделения полиамида, полистирола, полиметилметакрилата и других полимеров [17, 18].

Стоит отметить, что, используя даже несколько способов сортировки полимерных отходов, не удастся полностью разделить полимеры, что в последствии может затруднить их вторичную переработку [3, 18, 21, 23, 24].

Основные стадии вторичной переработки представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Основные этапы переработки полимерных отходов.

Операция	Оборудование
Грубое измельчение	1. Ленточные, дисковые или цепные пилы. 2. Дробилки валковые и роторные 3. Дробление при низких температурах
Тонкое измельчение	Дисковые мельницы
Предварительная промывка	Моечная машина, ванна
Тонкая очистка	Душевые устройства, моечные шнековые машины, гидроциклоны
Сушка	Центрифуги, калориферы
Смешение	Мешалки, смесители
Дозирование	Экструдер, вальцы
Агломерация и грануляция	Агломераторы Грануляторы

Кроме этого на производстве могут использоваться дополнительные стадии, например, уплотнение отходов, фильтрование и т.д. Экструдеры могут быть снабжены дегазаторами, ситами и т.п. В настоящее время разработано и реализуется большое количество технологий по вторичной переработке пластмасс [18, 23, 25], которые осуществляют отдельную переработку полимеров или переработку смешанных отходов близких по химическому составу, т.к. совместная переработка термодинамически несовместимых полимеров приводит к получению композитов с низкими физико-механическими свойствами [26].

1.2 Смеси полимеров. Основные аспекты совместимости полимеров

Понятие совместимости полимеров подразумевает получение материала с определенным комплексом свойств, который состоит из смеси двух и более

высокомолекулярных веществ [27].

Полимерные смеси представляют собой системы, компоненты которой могут необратимо деформироваться при определенных условиях в процессе смешения. Способ смешения обычно определяется природой полимеров и требуемым комплексом свойств получаемого материала [3, 28-35].

Способы получения полимерных смесей представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Способы получения полимерных смесей.

Исходные компоненты	Способ получения
Полимер-мономер; олигомер-олигомер; полимер-олигомер; мономер-мономер	Смешение компонентов с последующим протеканием процесса гомополимеризации, в результате которого происходит расслаивание системы при достижении определенных значений молекулярной массы и концентрации полимера. Размер частиц - 0,05-0,5 мкм.
Растворы полимеров	Смешение растворов полимеров с последующим осаждением и высушиванием. Подбирают такой растворитель или смесь растворителей, в которых смеси полимеров не должны расслаиваться до начала удаления растворителя. Размер частиц дисперсной фазы равен 0,1-200 мкм.
Водные дисперсии полимеров или латексов.	Коагуляция дисперсий полимеров или латексов. Размер частиц дисперсной фазы зависит от природы

	входящих в состав системы ПАВ и варьируется от 0,02 до 0,2 мкм
Расплавы полимеров	Смешение нескольких полимеров при температуре плавления. Размер частиц дисперсной фазы смеси полимеров равен 0,5-10 мкм

К основным способам смешения можно отнести механическое смешение, привитую сополимеризацию и как ее разновидность блок-сополимеризацию и формирование двух взаимопроникающих сеток [24].

По химическому составу компонентов к полимерным смесям относят физические смеси гомо- или сополимеров с различными вариациями структуры и соотношением звеньев в полимерной цепи, а также условно можно отнести блок-или привитые сополимеры. С точки зрения фазовой структуры полимерные смеси разделяют на гомогенные и гетерогенные системы. Гетерогенные смеси, состоящие из нескольких термодинамически несовместимых полимеров, представляют собой композиционные материалы [36].

Определение совместимости полимеров нельзя рассматривать однозначно для каждой полимерной пары. Определяющими факторами здесь являются условия смешения компонентов (в растворе или в расплаве), молекулярная масса, соотношение показателей вязкости, которое определяет тип образующейся структуры смеси, присутствие различного рода наполнителей, пластификаторов и других веществ. Не мало важное значение также имеет состав и соотношение компонентов в смеси. Определяющим фактором влияния на комплекс свойств полимерной смеси является не столько их термодинамическая составляющая совместимости, сколько химическая природа смешиваемых компонентов. Как было упомянуто выше, системы из двух и более полимерных компонентов в большинстве случаев гетерогенны [37-39]. Поэтому в проводимых ранее исследованиях использовались малые концентрации одного компонента в другом, т.к. увеличение этого соотношения приводит к резкому ухудшению физико-

механических свойств композиции в целом [3, 40,41].

В настоящее время существует достаточно условная классификация полимеров, определяющая зависимость свойств полимерной смеси от их химической природы. Хорошо совместимыми считаются следующие пары полимеров: ПУ-АБС, ПУ-ПА, ПУ-ПВХ, ПЭ-ПВХ, ПЭ-ПУ, ПВХ-АБС, ПБТФ-ПКР-АБС, ПБТФ-ПКР-ПУ, ПКР-АБС-ПУ, АБС-ПММА, АБС-ПУ, ПБТФ-ПКР – ПЭТФ. Остальные пары считаются несовместимыми или совместимыми при малой концентрации [36,42,43]

Полимеров, образующих однофазные смеси в любых соотношениях, мало. [44-47] Экспериментальные данные по определению взаимной растворимости полимеров сравнительно немногочисленны и крайне противоречивы. Это объясняется трудностью достижения равновесия вследствие высокой вязкости, а также тем обстоятельством, что разные способы определения фазового состава дают разное число фаз в смеси [3, 39].

Существующая термодинамическая теория совместимости полимеров направлена на определение пределов взаимной растворимости компонентов, а также их связи с химической природой и молекулярной массой полимеров. В большинстве случаев при смешении и переработке полимерные смеси находятся в вязкотекучем состоянии и по структуре близки высоковязким жидкостям, так как температурные режимы предполагают значения температур выше температуры текучести компонентов смеси. Их смешение необходимо рассматривать как смешение высоковязких жидкостей. При смешении такие жидкости могут быть взаимно растворимы и образовывать однофазную структуру или взаимно нерастворимы и, как следствие, образовывать двухфазную или многофазную структуру [27, 47].

Согласно закону термодинамики [48-50], термодинамически устойчивая система образуется при условии уменьшения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Расчет свободной энергии Гиббса делает возможным определение

параметров смеси (состав и температура), при которых может быть достигнута стабильность (однофазность) системы, однако такой расчет не всегда возможен из-за ряда трудностей.

До недавнего времени считалось, что в процессе смешения высокомолекулярных веществ, стабильность системы в большей степени зависит от энтальпии – полимеры совместимы при отрицательных значениях энтальпии и несовместимы при положительных значениях, а энтропия практически не оказывает влияния из-за ее малых значений, которыми можно пренебречь. Однако такая зависимость от энтальпии не всегда соответствует стабильным системам, т.к. значения энтропии системы, состоящей из полимеров с высокой молекулярной массой, могут иметь достаточно большие значения и оказывать большое влияние на стабильность системы в целом, делая полимеры несовместимыми (взаимно нерастворимыми) по отношению друг к другу [3,51].

От общего количества исследованных пар полимеров однофазными являются только 2-5% смесей в различных соотношениях составов. Все остальные смеси двухфазны и являются дисперсиями одного полимера в другом, представляя собой по структуре коллоидную дисперсию типа «полимер в полимере».

Такая сложная коллоидная система характеризуется определенным набором параметров структуры. Наиболее важные из них: размер и форма частиц, их концентрация, природа непрерывной фазы, характер взаимодействия в межфазном слое.

Таким образом, теория смесей полимеров включает в себя две составные части: термодинамическую теорию и коллоидную химию двухфазных коллоидных дисперсий «полимер в полимере» [51].

Зная количественные показатели свойств полимеров, входящих в состав смеси, и используя существующее правило аддитивности, можно определить свойства однофазных смесей. Для гетерофазных смесей такое правило не всегда является верным, поэтому наибольший интерес представляет изучение смесей термодинамически несовместимых полимеров, которые отличаются по величине

термодинамического параметра растворимости, полярности макромолекул и т.д. Исследование смесей аморфных полимеров, а также аморфного и кристаллического, даст возможность определить влияние смешения на структурно-морфологические особенности смеси и вывести общие закономерности для большинства полимерных систем.

На практике изучение свойств реальных систем становится возможным при использовании метода моделирования, создания модельных смесей, близких по свойствам к реальным системам. Наибольшие сложности для анализа представляют смеси типа полимер-полимер в силу присущим только им специфическим особенностям: сложности фазовой структуры, изрезанности межфазной границы.

При рассмотрении полимерной смеси как коллоидной системы особое внимание необходимо уделять взаимодействию макромолекул полимеров в переходном (межфазном) слое, которое зависит от подвижности полимерных цепей, их природы и полярности. Значения толщины межфазного слоя расположены в пределах 1,4 до 16 нм и зависят от степени взаимодействия и взаимного растворения макромолекул смешиваемых полимеров в межфазном слое [38,39,52]. Образование межфазного слоя при взаимной диффузии макромолекул полимеров приводит к размытию границы смешения [53]. Процесс переработки полимерных смесей может сопровождаться определенной степенью деструкции компонентов смеси, что приводит к снижению молекулярной массы макромолекул до размеров сегментов. Такое уменьшение размеров молекул способствует улучшению взаимной растворимости полимеров, посредством переходов сегментов макромолекул одного полимера в фазу другого. Это явление находит объяснение в особенностях конформационной изомерии молекул полимера, которые не могут занимать удобное для них энергетическое положение на границе раздела фаз как в объеме, что приводит в целом к сегментальной растворимости полимеров в смеси [54]. Образование межфазного слоя происходит непосредственно на границе раздела фаз. Важным фактором при образовании переходного слоя, а именно его размеров и толщины, является

сродство смешиваемых полимеров [52]. Явление сегментальной растворимости подтверждается зависимостью работы адгезии от химической природы полимеров.

В работе [54], образование переходного слоя объясняется Ю.С. Липатовым с точки зрения адсорбционной теории адгезии. По этой теории мономеры даже несовместимых полимеров имеют близкую химическую природу, что делает возможным адсорбцию макромолекул дисперсной фазы и дисперсионной среды. Толщина межфазного слоя, образованного в процессе адсорбции одного полимера с другим, может достигать 100 нм.

Для подтверждения наличия межфазного слоя используют различные методы исследования. Например, используя анализ термомеханических кривых, можно судить об отсутствии или наличии переходного слоя по числу температурных переходов. Если на кривой наблюдается два температурных пика, в случае двухкомпонентной смеси, которые соответствуют $T_{ст}$ каждого полимера, то такой вид кривой характерен, когда образование межфазного слоя не происходит или его объем очень мал для регистрации третьего пика на термомеханической кривой. Появление на кривой третьего температурного пика, занимающего промежуточное положение между двумя основными пиками, позволяет судить об образовании межфазного слоя достаточного объема [55,56]

При достаточной степени межмолекулярного взаимодействия в межфазном слое полимерной смеси на термомеханической кривой наблюдается сближение и уширение пиков фазовых переходов [55,56].

Немаловажную роль в образовании переходного слоя имеет химическая природа и сродство мономеров, образующих полимеры, входящие в состав смеси [57].

Процесс образования переходного слоя в смеси термодинамически несовместимых полимеров может характеризоваться не только сегментальной растворимостью компонентов системы, когда сегменты одного полимера взаимодействуют с сегментами другого полимера, но также имеет место образование микроэмульсии. В данном случае макромолекулы одного полимера

являются дисперсной фазой в дисперсионной среде другого полимера. Распределение частиц фазы в среде неравномерно по толщине переходного слоя. Свойства макромолекул в переходном слое существенно отличаются от свойств макромолекул в слое полимера [36].

Снижение молекулярной массы полимеров приводит к увеличению подвижности концевых сегментов макромолекул в межфазном слое, что способствует лучшей сегментальной растворимости системы в целом [57-59].

Поэтому при совместной переработке полимеров имеет место снижение их молекулярной массы, с целью сближения параметров растворимости. Изменение молекулярного веса полимеров можно наблюдать при протекании в них процессов деструкции.

1.3 Деструкция полимеров

Процесс деструкции полимерных материалов обусловлен различными видами внешних воздействий: кислород воздуха, ультрафиолетовое излучение, температура, механические напряжения и т.д. Все эти внешние воздействия приводят к изменениям физической и химической структуры полимеров, сопровождающихся снижением их физико-механических свойств [60,61].

Перечисленные выше факторы воздействуют на полимеры при его переработке, хранении, эксплуатации изделия, а также при вторичной переработке. Время воздействия может быть сравнительно небольшим, но достаточным для возникновения химических и физических изменений в полимерном материале.

Процесс деструкции необходимо рассматривать как многофакторный процесс, поскольку кроме химических и физических превращений, протекающих в полимерном материале в процессе его жизненного цикла, необходимо учитывать их связь с макроскопическими свойствами полимера.

Деструкция полимеров неотъемлемо связана со стойкостью полимерного

материала к внешним воздействиям, которая зависит от строения и химического состава макромолекул полимера, условий переработки, наличия примесей и различного рода стабилизаторов, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения [62].

Формирование той или иной надмолекулярной структуры, возникновение в полимере остаточных напряжений зависит от выбранных режимов и технологических приемов переработки полимеров, т.е. способность полимерных материалов подвергаться деструкции закладывается еще на стадии синтеза полимера, изготовлении изделий и композиционных материалов на его основе.

В работах Шляпникова было начато систематическое изучение влияния надмолекулярной структуры изотропных полимеров на брутто-кинетику их окисления [63].

Так, например, было обнаружено, что кинетика гибели радикалов в процессе окислительной деструкции в полимерах зависит от целого ряда структурных факторов, таких как степени кристалличности полимера, размера кристаллов, конформации участка макромолекулы, содержащей радикал, а также в какой фазе расположены радикалы. Так, в кристаллической фазе полипропилена пероксидные макрорадикалы обладают большей устойчивостью, чем в аморфной фазе.

Кристаллы полиэтилена не растворяют молекулы кислорода, поэтому можно судить о растворимости кислорода в полиэтилене по величине доли его аморфной фазы [64].

Исследования Коршака, Мозговой и Школиной [63, 65] показали, что при хранении на воздухе полиамиды со временем окисляются, образуя перекиси, а повышение температуры приводит к более интенсивному окислению. Так, при кратковременном нагревании полиамидов на воздухе происходит заметное образование перекисей, при этом деструкция еще не наблюдается.

Хардинг и Макнулти исследовали изменения строения нейлона при нагревании на воздухе и установили, что в материале протекает окислительная деструкция, сопровождающаяся гидролизом, что приводит к появлению

хрупкости и снижению прочности материала. В процессе нагревания полиамидов, а также под действием кислорода воздуха можно наблюдать отщепление подвижного атома водорода амидной группы, образование кислородных мостиков и превращение полиамидов в нерастворимые трехмеры [65].

В полимерных материалах протекают химические превращения различного типа также и в результате их взаимодействия с водой, химическими соединениями, примесями, содержащимися в полимерном материале и т.д. Инициирование и интенсификация большинства химических превращений происходит под влиянием внешних факторов: ультрафиолетовых излучений, температуры, проникающей радиации, а также механических и электрических воздействий. Протекание химических превращений характерно как на межмолекулярном, так и внутримолекулярном уровнях. Возможно два варианта химических превращений: деполимеризация (деструкция) и сшивание. В случае деструкции происходит обрыв цепи с образованием окисленных низкомолекулярных соединений (кислоты, альдегиды, спирты и др.), во втором случае возникают более высокомолекулярные продукты по сравнению с исходными полимером. [66]

Считают, что химические превращения (деструкция), протекающие по механизму свободно-радикальных реакций, включают три основные стадии: инициирование, развитие и гибель активных центров. На рисунке 1 представлены основные стадии процесса деструкции [65,67]



Рисунок 1. Общая схема элементарных реакций окисления полимеров

При переработке на полимеры оказывают влияние механические силы

различной природы, что делает ее многофакторным физико-химическим процессом, в ходе которого возможно протекание различных химических превращений. Сдвиговые усилия, приводящие к механохимическим процессам, возникают при переработке полимеров на валковых, червячных и роторных смесителях, при воздействии ультразвуковых колебаний в жидких и твердых средах, вследствие электрогидравлического удара в жидких средах и т.п. [68]

Немаловажную роль в процессе повторной переработки играет количество циклов переработки [7,10].

В процессе рециклинга полимерные материалы претерпевают несколько циклов переработки, т.е. повторно подвергаются различного рода воздействиям, вызывающим дополнительную деструкцию материала. Таким образом, увеличение циклов переработки приводит к снижению физико-механических свойств полимерных материалов. В работе [69] приведены исследования многократной переработки (более 10 циклов) образцов ПЭВП, полученных методом литья под давлением. Было установлено, что многократная переработка приводит к увеличению вязкости материала, тогда как деформационно-прочностные характеристики практически не изменяются.

Чтобы предположить какими свойствами будут обладать вторичные полимерные материалы, и определить возможные области их применения, необходимо установить зависимость свойств полимеров от кратности переработки.

Большую роль в формировании комплекса свойств повторно перерабатываемых материалов играет характер и условия переработки, так, например, материалы, переработанные одинаковое количество циклов, но с помощью различного типа оборудования будут существенно отличаться по свойствам.

В работе [70] приводятся результаты исследований образцов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), многократно переработанных на одношнековом экструдере. Исследования кривых течения образцов показали снижение эффективной вязкости от цикла к циклу переработки во всем диапазоне скоростей

сдвига, т.е. многократность переработки вызывает определенную деструкцию полимера. Однако проводимые аналогичные исследования того же полимера при его многократной переработке на двухшнековом экструдере показали, что при низких скоростях сдвига наблюдается увеличение значений эффективной вязкости. В этом случае протекают два процесса - деструкция и сшивание. При переработке на одношнековом экструдере, увеличение температуры и времени переработки приводит к снижению вязкости расплава полимера вследствие разрыва макромолекул. Также преобладание одного или другого процесса будет зависеть от количества присутствующего кислорода в процессе переработки или от типа молекулярного строения полимерного образца.

В процессе механической переработки полимеров преобладает такой тип механохимических превращений, как механодеструкция. Влияние механодеструкции на эксплуатационные характеристики полимерной композиции может быть различным в зависимости от конкретного типа полимера и энергетического воздействия при переработке. Величина деструкции, протекающей в полимере, определяется изменением молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера.

В системах, состоящих из двух и более полимеров, механодеструкция протекает в каждом компоненте смеси, с образованием определенного количества разного рода макрорадикалов, которые в свою очередь могут взаимодействовать друг с другом, что в дальнейшем может приводить к возникновению сшитых и разветвленных структур.

Основное значение при механосинтезе в смесях полимеров имеет химическая природа компонентов. Соотношение физических свойств компонентов оказывает меньшее влияние. При прочих равных условиях механохимические процессы в смесях сильно зависят от температуры. Выше температуры текучести механокрекинг и, следовательно, механосинтез практически не происходят, поэтому, варьируя температурными условиями переработки в области вязкотекучего и высокоэластического состояния компонентов, можно в широких пределах менять направление процесса

механосинтеза [36]. Вместе с тем, при повышенных температурах преобладают процессы термо- и термоокислительной деструкции, т.к. изолировать процесс переработки от воздействия кислорода практически не представляется возможным [4, 71].

Специфика механохимических превращений в смесях полимеров состоит в сополимеризации компонентов в процессе смешения. Роль образующегося сополимера в процессе формирования свойств полимерной смеси еще окончательно не выяснена, отмечается лишь, что он концентрируется преимущественно на границе раздела фаз, изменяя поверхностное натяжение компонентов [36].

Применение явления сополимеризации для регулирования свойств смесей полимеров связано с дальнейшим совершенствованием методов исследования механохимических превращений при смешении [36].

Процессы деструкции и сопутствующие им механохимические превращения зачастую используют с целью модификации полимеров [72].

1.4 Способы модификации свойств полимерных материалов

На сегодняшний день актуальным направлением в вопросе регулирования свойств полимерных материалов является модификация [52,72-78].

Классическими методами модификации являются: химическая (полимераналогичные превращения, различные формы полимеризации и поликонденсации, формирование привитых полимеров и блок-сополимеров, механо-химические и радиационные процессы, сшивание полимерных цепей и п.т.), физико-химическая (регулирование стерических эффектов и межмолекулярного взаимодействия в многокомпонентных системах) и физическая или структурная (регулирование характера, размера и ориентации надмолекулярных образований) [73].

Химическая модификация представляет собой способ получения

полимерных материалов с новыми свойствами с помощью химических превращений функциональных групп [79].

Например, в работе [80] рассматривается влияние введения полярных функциональных групп карбоновых кислот и их производных (ангидридов, эфиров) в полиолефиновую основу. Было установлено, что введение таких полярных групп способствует увеличению совместимости и образованию адгезионных связей с полимерами, содержащими функциональные группы $-R-NH_2$ и $-R-OH$.

В работе [81] рассмотрены методы улучшения совместимости полимерных смесей путем получения привитых сополимеров.

Использование в качестве добавки малеинового ангидрида или дикумилпероксида в многокомпонентной смеси ПЭВП-ПЭНП-ПС-ПВХ способствует увеличению показателей прочности при небольшом снижении относительного удлинения композиции, а применение СЭВА наоборот увеличивает значения относительного удлинения при незначительном изменении прочности.

Исследования, приведенные в работе [82] показывают, что использование агентов совместимости на основе графтсополимеров полистирола с привитыми звеньями полималеинового ангидрида способствует повышению технологической совместимости полиамида с полимерами стирола. В качестве объектов исследования использовали полимерные смеси ПА-ПС, а также ПА-УПС. Добавление компатибилизаторов значительно повышает значения разрушающего напряжения, ударной прочности, прочности на изгиб исследуемых полимерных смесей.

Для улучшения свойств вторичных полимеров, например, вторичного полиэтилена, используют полиэтиленовый воск и эластопласт ДСТ-30, которые имеют высокую молекулярную массу. Такие модификаторы направлены на улучшение перерабатываемости вторичных полимеров. Результаты исследований набухания и растворимости [80] доказывают, что в процессе совместной переработки происходит образование сополимера и, как следствие, повышение

прочностных характеристик материала.

В работе [83] описывается метод модификации отходов сельскохозяйственных полиэтиленовых пленок вулканизацией с использованием пероксида дикумила. При вулканизации происходит уменьшение карбонильных, винильных, винилиденовых, и гидропероксидных групп в процессе реакции сшивания. Модифицированный материал характеризуется высокими показателями прочности, при этом ПТР расплава составляет 0,1—0,3 г/10мин. Еще одним перспективным методом модификации отходов полиолефинов является термохимическая обработка кремнийорганическими жидкостями. Суть метода заключается в том, что в процессе модификации протекают реакции образования новых химических связей между кислородсодержащими и непредельными связями вторичных полиолефинов с силоксановыми группами кремнийорганических соединений. Протекание реакции характеризуется двумя стадиями: образованием пероксидных и гидропероксидных групп, распад пероксидных и гидропероксидных групп с образованием эфирных и сложноэфирных связей. Термохимическая обработка кремнийорганическими жидкостями применяется для восстановления разрушенных макромолекулярных связей путем их сшивания, для получения материалов с повышенными физико-механическими показателями.

Существующий метод модификации отходов полиэтилена модификаторами на основе эпоксидов и изоцианатов направлен на восстановление макромолекул вторичного полиэтилена, приближает его свойства к первичному материалу. Применение изоцианатов для модификации свойств вторичного полиэтилена является одним из перспективных методов модификации, который позволяет получать композиции с повышенными прочностными характеристиками, а также регулировать значения вязкостных свойств. Высокая реакционная способность модификаторов на основе ненасыщенных изоцианатов инициирует процесс восстановления полимеров, содержащих подвижный атом водорода в функциональных группах или кратные связи. Для модификации вторичного полиэтилена используют изоцианаты в количестве до 2%. Процесс

восстановления структуры и свойств полимеров обусловлен процессом сшивания макромолекул, что подтверждается исследованиями вязкости расплава, а также образованием гель-фракции в образцах. Материалы, модифицированные органическими изоцианатами, характеризуются повышенной стойкостью к тепловому старению и растрескиванию, термостойкостью, износостойкостью. Такие материалы являются хорошими диэлектриками [83].

Перспективным направлением на сегодняшний день является физическая или структурная модификация, что обусловлено применимостью воздействия физических методов практически ко всем известным полимерам и композициям на их основе. Физическая модификация направлена на регулирование химических и структурных свойств первичных и вторичных полимеров. К основным видам физической модификации можно отнести [84]:

- различные виды облучения (инфракрасное, радиационное, ультрафиолетовые, лазерное, токи высокой частоты);
- обработка избыточным давлением и вакуумом;
- воздействие электрического и магнитного полей;
- вибрационная обработка и ультразвуковое воздействие;
- воздействие низких температур и термохимическая обработка);

В ряде стран радиационное воздействие как способ модификации полимеров широко применяется на перерабатывающих производствах [82]. В работах [85-95] рассмотрены процессы, протекающие в полимерах под влиянием ионизирующих излучений. Было установлено, что в полимерах под действием ионизирующего излучения преобладают следующие типы реакций: деструкция и сшивание. Наибольший интерес представляют собой реакции сшивания, поскольку образование сшитых полимерных структур приводит к увеличению физико-механических показателей полимерных материалов и изделий из них. Полимеры, обработанные ионизирующим воздействием и не обработанные, имеют значительные различия в свойствах. Так, сшитый полиэтилен обладает повышенной стойкостью к растрескиванию и к деформации при нагревании, что нехарактерно для обычного полиэтилена. При этом его диэлектрические свойства

и прочность практически не изменяются. Увеличение дозы ионизирующего облучения при воздействии на расплав полиэтилена приводит к уменьшению размеров кристаллитов [90].

В работах Статтона, Парка и Ллойта [96,97] были исследованы прочностные характеристики, а также структура полимеров, обработанных термическим воздействием. Исследования в этой области также проводили Пакшвер и Покровский [96,98]. При обобщении результатов проводимых исследований можно сказать, что термическая обработка приводит к увеличению степени кристалличности полимеров, увеличению их плотности, а также изменениям разрывной прочности, удлинения, показателя преломления и других свойств.

Еще одним способом физической модификации полимерных материалов является обработка ультразвуковым воздействием.

В настоящее время существует большое количество работ, проводимых в области изучения влияния ультразвуковых колебаний на свойства высокомолекулярных соединений. Еще в начале 20 века появились первые теории, описывающие механизм воздействия ультразвука на растворы и расплавы полимеров. Вопросами звукохимии заминались такие исследователи как Френкель, Маргулис, Шмид и Хаггинс [84, 99-109].

Использование ультразвуковой модификации возможно на любой стадии производства полимерных материалов. В процессе синтеза ультразвуковым воздействием обрабатывают мономеры, на стадии изготовления изделий таким способом модифицируют полимерные гранулы, растворы и суспензии. Большое внимание уделяется модификации вторичного полимерного сырья с целью регулирования его свойств. Известно, что озвучивание ультразвуком расплавов и растворов полимеров, а также полимерных смесей способствует образованию определенного количества макрорадикалов, которые впоследствии могут вступать между собой в реакции рекомбинации с образованием сополимеров [110-117].

Ультразвуковые колебания находятся в диапазон частот от 20кГц до 1ГГц. Специфические свойства ультразвука обусловлены малой длиной волны и высокой частотой ультразвуковых колебаний.

При озвучивании ультразвуком гетерогенных систем с несущей жидкостной фазой можно наблюдать такое явление как акустическая кавитация. Суть этого явления заключается в образовании пульсирующих полостей, в результате временного понижения давления в ограниченном объеме жидкости. Переменное изменение величины давления происходит вследствие распространения звуковых волн определенной частоты и амплитуды в жидкой среде. Полости образуются, когда звуковое давление превышает величину когезионной прочности жидкой среды. Известно, что реальная величина когезионной прочности жидкости намного ниже теоретической, вследствие наличия в жидкости определенного рода дефектов - мельчайших пузырьков нерастворенного газа или несмачиваемые твердые частицы. Такие дефекты называют "зародыши" - ядра кавитации [118-120].

Образующиеся в результате кавитации пузырьки по разному воздействуют на полимерную систему в зависимости от их размеров. Так, пузырьки малых размеров (малые пульсирующие пузырьки) имеют небольшую скорость «схлопывания» и образование ударной волны не происходит. Пузырьки больших размеров имеют высокую стабильность размеров в течение длительного времени и небольшие переменные давления при их пульсации. Такие пузырьки можно наблюдать невооруженным глазом. Возникновение в озвучиваемой жидкости интенсивных ударных волн определяется наличием кавитационных пузырьков. Таким образом процесс развития кавитации определяется содержанием того или иного типа пузырьков [119].

На изменение величины пульсирующих пузырьков при ультразвуковом воздействии влияют частота и амплитуда колебаний, продолжительность ультразвукового воздействия и т.д. Образование кавитационных полостей происходит при наличии необходимой минимальной интенсивности ультразвука, определяемой средой, в которой происходит озвучивание. С ростом частоты колебаний кавитация увеличивается до определенного предела, выше которого она начинает снижаться до полного ее исчезновения. Такое явление объясняется тем, что из-за слишком коротких промежутков времени кавитационные полости

не успевают образовываться [121].

После образования полости начинают претерпевать значительные деформации при дальнейшем увеличении давления, что приводит к их схлопыванию, с образованием ударной волны. Мощность ударной волны снижается по мере ее удаления от места схлопывания, но ее достаточно для разрушения химических связей в макромолекулах [122]. При схлопывании внутри парогазовых пузырьков возникают большие давления порядка 10^9 Па, а также увеличение температуры до 1000К. Эти явления являются основными факторами возникновения механокрекинга в озвучиваемых системах [123].

Существует также, предложенная Маргулисом [124,125] электрическая гипотеза природы эффекта кавитации, которая основывается на образовании двойного электрического слоя. Пульсация и передвижение пузырьков кавитации способствует периодическому обновлению поверхности раздела. На образование электрического слоя могут влиять такие факторы как наличие ионов посторонних примесей, а также процессы ориентации. Нескомпенсированный электрический заряд образуется в результате отделения части электрического слоя с поверхности раздела фаз вследствие движения акустических волн [126].

В процессе пульсации кавитационные пузырьки могут терять устойчивость сферической формы, что сопровождается их деформаций и в ряде случаев расщеплением пузырьков, при этом происходит отрыв осколочного пузырька. При воздействии акустического поля в полимере протекают химические процессы, которые объясняются образованием реакционноспособных радикалов Н и ОН. Наличие таких радикалов может привести к реакциям их рекомбинации друг с другом и с веществами, растворенными в жидкой фазе. Согласно гипотезе Э.А. Маргулиса инициирование и протекание звукохимических реакций связано с электрическим пробоем внутри кавитационного пузырька, и образованием различных ионов. Естественно, эти явления будут сопровождаться ионно-молекулярными реакциями [4,5,127].

Подтверждение обеих теорий природы кавитационных явлений (гидродинамическая и электрохимическая) находят в ряде работ [5, 119-127].

Таким образом, ультразвуковые реакции химической природы можно сгруппировать следующим образом:

- реакции, протекающие в газовой фазе кавитационного пузырька;
- реакции между свободными радикалами и молекулами мономолекулярного слоя, протекающие на границе раздела пузырька;
- реакции, протекающие в жидкой среде, инициированные активными веществами газовой фазы;
- реакции, протекающие в жидкой среде, инициированные действием ударных волн.

На интенсивность процесса кавитации влияет природа растворенного в жидкостной среде газа, что подтверждается в работах Уэйслера, Шмида, Ромелля, Мюррея [128]. В присутствии азота деструкция под действием ультразвука протекает менее интенсивно, чем в среде кислорода. В вакууме, при дегазации жидкости или воздействием очень высокого давления кавитация может быть устранена совсем. Дегазация приводит к удалению мелких пузырьков воздуха из жидкости, которые являются «зародышами» кавитации. Но даже при таких условиях можно наблюдать процессы разрыва макромолекул полимеров при озвучивании [128].

В работах Прюда и Грабер приводятся данные исследований, показывающие зависимость интенсивности процесса кавитации от концентрации раствора [128]. При повышении концентрации раствора происходит замедление процессов деструкции. Это может быть связано как со снижением интенсивности колебаний парогазовых пузырьков, так и с увеличением вероятности взаимодействия макрорадикалов [4].

Влияние температуры на кавитацию в экспериментах с использованием ультразвука накладывается на обычные механохимические эффекты. Определена граница (верхняя и нижняя критическая температура), при которой ультразвуковая деструкция прекращается. При снижении температуры увеличение вязкости предотвращает кавитацию. При воздействии высоких температур кавитация заметно снижается, так как давление паров растворителя

становится слишком большим для создания высоких напряжений вследствие быстрого слияния пузырьков. Таким образом, выход реакции, например, при синтезе блок-сополимеров в процессе ультразвукового облучения, уменьшается с ростом температуры [128]. Для различных растворов полимеров, в зависимости от их природы, существуют свои оптимальные диапазоны температур, при которых процессы кавитации под воздействием ультразвука достигают максимума [120, 129].

При действии ультразвука на полимеры, прежде всего, происходит разрушение макромолекул, а степень деструкции полимера зависит от частоты, интенсивности и продолжительности воздействия. Увеличение интенсивности ультразвуковых колебаний приводит к повышению степени деструкции полимеров из-за роста количества пузырьков кавитации. При достижении больших значений интенсивности, в озвучиваемой системе происходит процесс дегазации и наблюдается снижение эффекта кавитации.

Также на деструкцию полимеров в процессе кавитации большое влияние оказывают не только интенсивность и время ультразвукового воздействия, но и, как установили Берлин и Эльцефон, и энергетический фактор. В процессе разрыва химических связей макромолекул полимера образуется некоторое число свободных радикалов, которые могут выступать в роли инициаторов реакций полимеризации, с образованием привитых и блок-сополимеров. Возможность получения сополимеров при воздействии акустического поля на полимерные системы рассматривал Хенглейн [130].

Как уже говорилось ранее, интенсивность ультразвукового поля является определяющим фактором в регулировании процесса деструкции полимерных макромолекул. Увеличение интенсивности ультразвукового воздействия приводит к росту количества пузырьков кавитации, и как следствие увеличивается скорость деструкции полимера [124, 131, 132]. Однако стоит отметить, что также и для температурного воздействия существует определенный диапазон интенсивности ультразвука, за пределами которого деструкции не происходит. Так, например для полистирола оптимальной является интенсивность 10 Вт/см^2 (при

температурах 70 и 80,5С°) [133]. Уэйссер, исследуя роль кавитации [128], приводит данные о ее влиянии на деполимеризацию. Разрушение макромолекулярных цепей способствует образованию молекул меньшей молекулярной массы по сравнению с исходным полимером, что приводит к снижению показателя вязкости. Исследуя роль свободных радикалов в процессах деструкции при воздействии ультразвука на полимеры с высокой молекулярной массой, было установлено, что кавитация необходима для протекания процесса разрыва полимерных молекул.

Скорость деструкции полимеров при ультразвуковом воздействии также зависит от длины макромолекулярной цепи. В работе [134] установлено, что деструкция полиметилметакрилата, сопровождающаяся разрывом цепей и образованием макрорадикалов, возможна при степени полимеризации более 20000, а для деструкции полистирола необходима минимальная степень полимеризации 30000. Таким образом, скорость деструкции макромолекул полимера связана с его молекулярной массой линейной зависимостью.

Даже кратковременная обработка растворов полимеров УЗ приводит к резкому снижению ММ, так как механокрекингу подвергаются в основном макромолекулы с большими значениями степени полимеризации.

1. 5 Влияние ультразвуковых колебаний на расплавы и растворы полимеров

При воздействии ультразвуковых колебаний на растворы и расплавы полимеров происходит одновременное протекание нескольких процессов, которые приводят к существенным изменениям свойств озвучиваемых материалов. В полимерах происходят следующие изменения:

1. Между отдельными макромолекулами образуются химические связи, что приводит к появлению трехмерной структуры. В большинстве случаев при этом повышается температура размягчения и устойчивость к действию растворителей

и веществ, вызывающих набухание, в результате чего в некоторых случаях увеличивается разрывная прочность и повышается устойчивость к истиранию. При более интенсивном сшивании продукты становятся твердыми и хрупкими. Например, повышение температуры размягчения полиэтилена достигает 80—100 °С (получение пленки «Ирратен» в США) [130].

2. В макромолекулах вследствие частичного дегидрирования образуются двойные связи, которые при небольшом содержании хотя и не оказывают заметного отрицательного влияния на свойства полимера, но образуют в макромолекуле «слабые места». В больших количествах двойные связи вызывают окрашивание материала, а в некоторых случаях — появление жесткости и хрупкости.

3. В макромолекуле разрываются химические связи между атомами (углерод — углерод, углерод — кислород, углерод — азот), происходит деструкция и уменьшение степени полимеризации, что приводит в значительной мере к потере всех важнейших механических свойств материала [130].

При действии ультразвука на полимеры происходит образование радикалов и степень полимеризации уменьшается [4]. Хенглейн установил, что при действии ультразвука на полиакриламид и акрилонитрил в водном растворе происходит быстрое образование полимера. При использовании одного акрилонитрила образования полимера не происходит; наблюдается только помутнение водного слоя. Установлено, что если под действием ультразвука происходит только деструкция молекул, то в этом случае можно получать блок-полимеры [135]. Александер и Фокс провели аналогичные исследования, используя полиметакриловую кислоту и стирол. При деструкции водных растворов полиметакриловой кислоты с высокой молекулярной массой с помощью ультразвука (250 кГц) скорость деструкции изменяется в зависимости от формы макромолекул в растворе [128].

Эльпинер и Пышкина определили, что смешанный полиамид (анид Г- 669) при облучении ультразвуком в спиртовом растворе не деполимеризуется; но если облучать раствор в водном спирте (75%) в присутствии водорода, происходит

повышение молекулярного веса и снижение вязкости раствора вследствие образования разветвленных макромолекул. Воздействие ультразвуковых колебаний на расплав полимера в процессе его переработки методом экструзии способствует снижению вязкости расплава и увеличению производительности процесса [136-138].

Длительное ультразвуковое воздействие на расплавы и растворы полистирола с различными значениями молекулярной массы приводит к снижению этого показателя до определенного минимального значения, после чего дальнейшее уменьшение молекулярной массы не происходит. Это явление связано с тем, что ультразвуковые колебания способствуют деструкции макромолекул полимера с наиболее длинными цепями

Полимеры, модифицированные ультразвуковым воздействием, характеризуются увеличением показателя текучести расплава, что объясняется несколькими факторами:

1. Разрыв С–С связей. В процессе схлопывания кавитационных пузырьков и высвобождения большого количества свободной энергии происходит разрыв непрерывной цепочки С–С связей и как следствие снижение молекулярной массы и вязкости. Такие изменения приводят к снижению температуры кристаллизации, плотности и других свойств полимеров.

2. Разрыв водородных связей. Ударные волны, образующиеся в процессе схлопывания кавитационных пузырьков, приводят к разрыву водородных связей в макромолекулах полимеров. Также как и при разрыве С–С связей, разрушение водородных связей способствует снижению вязкости полимера.

В работе [119] приведены исследования воздействия ультразвуковых колебаний на эпоксидную смолу. Время воздействия составило 5 мин, при интенсивности ультразвукового поля 100 Вт/см^2 и амплитудой звукового давления $12 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Результаты исследования показали снижение вязкости эпоксидной смолы на 48 %. Уменьшение показателя вязкости эпоксидной смолы также возможно при использовании низковязких растворителей, что может привести к снижению физико-механических свойств материала [119].

В некоторых работах доказано образование химических связей между соединяемыми поверхностями при ультразвуковой сварке термопластов. В этом случае сварка сопровождается рядом сложных механохимических превращений полимеров на границе раздела (сополимеризация, деструкция, структурирование и т. д.). Пленки из ПЭТ и ПА можно сваривать с помощью ультразвука при температурах, меньших температуры текучести. Под действием УЗ происходит механедеструкция полимеров, способствующая его течению при более низких температурах [5, 57, 65, 119, 139-143].

Ультразвуковая обработка оказывает значительное влияние на структурообразование в полимерах. Кавитация в расплавах полимеров приводит к разрушению крупных кристаллических образований и способствует образованию мелкозернистой кристаллической структуры.

Так, в работе [120] проведенные методом электронной микроскопии исследования структуры ПЭВП показали, что интенсивное ультразвуковое воздействие приводит к аморфизации полимерного материала и снижению степени кристалличности. Наблюдалось увеличение дефектности и неупорядоченности структуры. Такие изменения объясняются процессами образования, роста и распределения зародышей кавитации во время ультразвукового воздействия на расплав полимера [144].

Действие излучения может быть использовано и для смесей полимеров, причем полимеры различного состава и строения образуют при облучении пространственный (сетчатый) полимер.

При действии ультразвука на полимеры прежде всего происходит разрушение макромолекул, при этом в местах разрыва возникает некоторое количество свободных радикалов, которые могут вызывать полимеризацию того же или другого мономера [130].

Представленные в работах [144-145] данные по изучению влияния ультразвука на свойства полиамидов показывают, что под воздействием высокоинтенсивного облучения в полимерах протекают реакции сшивания. При этом, как отмечают Литл, Цетлин и Рафигов, наблюдается снижение степени

кристалличности полимерных образцов. Ультразвуковое озвучивание расплава полиамида сопровождается процессами образования поперечных связей и разрыва главных макромолекулярных цепей, что приводит к условному разделению макромолекул на низкомолекулярную и высокомолекулярную фракции. Для данного материала характерно широкое молекулярно массовое распределение.

В работах [144-145] УЗ волны вводились в полимер в процессе экструзии. Результаты проведенных экспериментов показали, УЗ колебания могут улучшить перерабатываемость ПС, ПЭВП, ЛПЭНП, а также смесей ПЭВП/ПС. УЗ колебания могут также значительно увеличить совместимость и улучшить механические свойства смесей ПЭВП/ПС благодаря образованию ПЭВП/ПС сополимера.

Таким образом, на основании литературных данных можно сделать заключение, что воздействие ультразвуковых волн на растворы и расплавы полимеров и их смесей - это сложный процесс, в результате которого могут происходить одновременно два конкурирующих механизма: деструкция макромолекул с образованием свободных радикалов и образование новых химических связей вследствие реакции рекомбинации макрорадикалов. Ультразвуковое воздействие может способствовать получению композиционных полимерных материалов из термодинамически несовместимых полимеров с заданным комплексом свойств. Применение ультразвуковой модификации при вторичной переработке смешанных полимерных отходов может способствовать упрощению и удешевлению процесса рециклинга.

2 Экспериментальная часть

2.1 Выбор объектов исследования

Важное значение вторичной переработки полимерных смесей обусловлено тем фактом, что применение композиционных материалов растет примерно в четыре раза быстрее, чем суммарное применение всех индивидуальных полимеров. Основными представителями класса полиолефинов являются полиэтилен и полипропилен. Несмотря на то, что эти полимеры относятся к одному классу, они существенно отличаются друг от друга по свойствам. В процессе вторичной переработки, на стадии сортировки, самой большой проблемой является разделение материалов близких не только по химической природе, но и по значениям их плотностей. Поэтому целесообразным является переработка смешанных отходов полиолефинов, с целью исключения дорогостоящей стадии сортировки и удешевления процесса вторичной переработки в целом. В процессе совместной переработки полиолефиновых смесей без применения каких-либо средств модификации практически невозможно добиться получения материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Поэтому, один из эффективных способов производства композиционных материалов, на основе полиолефинов, с хорошими эксплуатационными характеристиками — это модернизация отлаженных технологий. Такой вид переработки экономически выгоден, так как в нем нет необходимости создания новых перерабатывающих производств [2, 137, 138].

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). В таблице 2.1 представлены основные технологические характеристики исследуемых полимеров.

Таблица 2.1 - Основные технологические характеристики исследуемых полимеров

Полимер	ρ , г/см ³	ПТР, г/10мин	T _{пл} , °C	σ_p , МПа	ε_p , %
ПЭВД -15813-020	0,917-0,920	2,0-2,2	105-108	11 -12	600-650
ПЭВД -11503-070	0,917-0,919	7,0-7,3	103-115	9,8-10	450-480
ПП-01020	0,905-0,910	1,7-2,2	160-168	27-34	200-400

2.2 Получение экспериментальных образцов

Экспериментальные образцы получали в процессе переработки индивидуальных полимеров и смесей на их основе с получением стренг методом экструзии.

Работа проводилась на кафедре «Прикладная механика и инжиниринг технических систем» МГУПП. Образцы получали на экструзионной установке, которая была модифицирована за счет установки на формующий инструмент ультразвуковой виброприставки, методом двукратной переработки исследуемых материалов, с использованием ультразвукового воздействия и без него.

Внешний вид лабораторной экструзионной установки, работающей совместно с ультразвуковой виброприставкой, и схемы ультразвуковой виброприставки представлены на рисунках 2.1 и 2.2 соответственно.



Рисунок 2.1 – Внешний вид лабораторной экструзионной установки, работающей совместно с ультразвуковой виброприставкой.

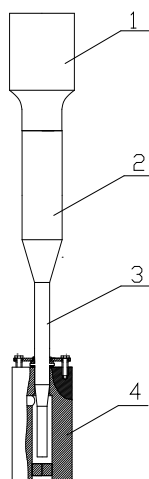


Рисунок 2.2 – Схема ультразвуковой виброприставки:

1 – преобразователь электрических колебаний, 2 – волноводная система, концентрирующая ультразвуковые колебания, 3 – инструмент для ввода ультразвуковых колебаний, 4 – формующая головка.

В таблицах 2.2 и 2.3 представлены основные технологические характеристики лабораторной экструзионной установки и температурные режимы переработки полимерных образцов соответственно.

Таблица 2.2 Основные технологические характеристики лабораторной экструзионной установки.

Технологические параметры экструдера:	
Соотношение L/D –	40
Диаметр шнека -	12 мм
Тип охлаждения	воздушное
Технологические параметры ультразвуковой вибриприставки	
Частота колебаний –	22,4 кГц
Амплитуда ультразвукового воздействия	$A_k=20$
Ширина зазора в месте ультразвукового воздействия	3 мм
Размеры ячейки	1 см x 1 см x 0,3 см
Интенсивность ультразвукового воздействия	800 Вт/см ³
Мощность генератора	300 Вт

Таблица 2.3 - Температурные режимы переработки полимеров и композиций на их основе

Полимерная композиция	Температура переработки образцов, °С			
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона
ПЭ - 158	130	150	170	190
ПЭ - 115				
ПП	180	210	220	230
ПЭ - 158/ПП	180	210	220	230
ПЭ - 115/ПП				

Композиции составлялись посредством смешения исходных компонентов в следующих процентных соотношениях:

- ПП - ПЭ-115 (70:30)
- ПП - ПЭ-158 (70:30)

- ПП - ПЭ-115 (30:70)
- ПП - ПЭ-158 (30:70)
- ПП - ПЭ-115 (80:20)
- ПП - ПЭ-158 (80:20)
- ПП - ПЭ-115 (20:80)
- ПП - ПЭ-158 (20:80)
- ПП - ПЭ-115 (50:50)
- ПП - ПЭ-158 (50:50)

В данной работе были получены следующие виды образцов:

- образцы ПЭ - 115, отобранные по окончании первого и второго цикла переработки;
- образцы ПЭ - 158, отобранные по окончании первого и второго цикла переработки;
- образцы ПП, отобранные по окончании первого и второго цикла переработки;
- образцы ПЭ - 115, полученные с применением воздействия УЗ и отобранные по окончании первого и второго цикла переработки;
- образцы ПЭ - 158, полученные с применением воздействия УЗ и отобранные по окончании первого и второго цикла переработки;
- образцы ПП, полученные с применением воздействия УЗ и отобранные по окончании первого и второго цикла переработки
- образцы на основе смеси ПЭ - 115 и ПП, взятых в соотношении 80:20; 70:30; 50:50; 30:70 и 20:80 соответственно, отобранные по окончании первого и второго цикла переработки;
- образцы на основе смеси ПЭ - 115 и ПП, взятых в соотношении 80:20; 70:30; 50:50; 30:70 и 20:80 соответственно, полученные с применением воздействия УЗ и отобранные по окончании первого и второго цикла переработки;
- образцы на основе смеси ПЭ - 158 и ПП, взятых в соотношении 80:20; 70:30; 50:50; 30:70 и 20:80 соответственно, отобранные по окончании первого и

второго цикла переработки;

- образцы на основе смеси ПЭ - 158 и ПП, взятых в соотношении 80:20; 70:30; 50:50; 30:70 и 20:80 соответственно, полученные с применением воздействия УЗ и отобранные по окончании первого и второго цикла переработки;

2.3 Методы исследования

1. Реологические свойства полимерных материалов исследовали методом капиллярной вискозиметрии (ГОСТ 11645-86). Эксперимент проводился на приборе типа ИИРТ, предназначенном для полимеров в порошкообразном, гранулированном, прессованном виде.

Для ПЭ - 158, ПЭ - 115 и ПП эксперимент проводили при нагрузке 21,6 Н и температуре $190 \pm 5^\circ\text{C}$ и $230 \pm 5^\circ\text{C}$ соответственно.

Для оценки вязкостных свойств полимеров, в условиях изменения в широких пределах напряжения сдвига и скорости деформации, использовали метод построения кривых течения. Для более корректных расчетов при снятии кривых течения на ИИРТ использовали стандартный набор грузов (1,2 кг, 2,16 кг, 2,8 кг, 3,9 кг, 5 кг.), позволяющих варьировать диапазон значений величины напряжения сдвига, приближающихся к условиям переработки.

Расчет эффективной вязкости расплава полимера по ПТР проводили по следующей формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = \tau_{\text{ПТР}} / \dot{\gamma}_{\text{ПТР}},$$

где $\dot{\gamma}_{\text{ПТР}}$ - скорость сдвига, соответствующая напряжению сдвига $\tau_{\text{ПТР}}$ при температуре измерения ПТР.

Скорость сдвига $\dot{\gamma}_{\text{ПТР}}$ (с^{-1}) рассчитывали по уравнению

$$\gamma_{ПТР} = \frac{4ПТР}{t_c \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho},$$

где ρ - плотность полимера при температуре измерения ПТР, г/см³;

r - радиус капилляра, м;

Напряжение сдвига $\tau_{ПТР}$ (Н/м²) рассчитывали по уравнению

$$\tau_{ПТР} = \frac{2F \cdot r}{\pi \cdot D^2 (L + v \cdot r)},$$

где F - нагрузка на испытуемый термопласт, Н;

D - диаметр направляющей головки поршня (9,0 мм), м;

L - длина капилляра (8 мм), м;

V - входовая поправка.

По полученным данным строили зависимость эффективной вязкости полимера от скорости сдвига.

2. Кажущуюся плотность (далее плотность) материалов измеряли пикнометрическим методом. В качестве прибора измерения использовали пикнометр. Рабочая жидкость – водные растворы этилового спирта различных плотностей.

3. Фазовые переходы в полимерах и полимерных смесях исследовали методом построения термомеханических кривых. Эксперимент проводился на приборе ТРМ251, оснащённом компьютерным интерфейсом. Регистрация термомеханической кривой, на приборе ТРМ251, происходит в автоматическом режиме, после чего полученные данные отображаются и сохраняются в программе Microsoft office Excel. В качестве нагрузки использовали груз массой 100г. Исследуемые образцы в виде стренг выбирались таким образом, чтобы диаметр по всей длине образца был одинаковым и составлял 3 мм. Длина образца 90мм.

4. Для изучения фазовых превращений, температуры и теплоты плавления

исследуемых образцов применяли метод дифференциально–термического анализа на приборе «МСМ–01». Установленная скорость нагрева образца - 3°С/мин.

5. Разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве образцов, полученных из полимеров и полимерных смесей, определяли по ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение». Прибор для проведения испытаний - разрывная машина РМ-50, оснащенная компьютерным интерфейсом. Скорость раздвижения зажимов испытательной машины - 50 мм/мин. Предел допустимого значения погрешности измерения нагрузки при прямом ходе не превышал $\pm 1\%$ измеряемой нагрузки.

6. Для определения химического строения и структуры отдельных полимеров и полимерных смесей использовали метод Фурье-ИК-спектроскопии на приборе Фурье-спектрометр Varian 660-IR, разрешение 0,07 см⁻¹ в диапазоне волновых чисел 375-7900 см⁻¹. Метод ИК-спектроскопии использовали для определения изменения количества свободных радикалов в полимерных образцах, которые образуются при их многократной переработке в процессе окисления и деструкции, а также при воздействии ультразвуковых колебаний.

7. Определение молекулярной массы полимеров проводили вискозиметрическим методом. Эксперименты проводили в о–ксилоле при температуре 85 $\pm$ 3°С

8. Методом электронной микроскопии, с использованием электронного микроскопа марки «JSM U3» с увеличением 70000, исследовали фазовую морфологию полимерных смесей.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование влияния ультразвукового воздействия на свойства полиолефинов

При многократной переработке, хранении и эксплуатации полимеров в них происходит ряд деструкционных процессов и, как следствие, ухудшение эксплуатационных характеристик. Процесс деструкции сопровождается снижением молекулярной массы полимеров и образованием некоторого количества свободных радикалов. Данные процессы могут способствовать повышению технологической совместимости при переработке смесей полимеров. Таким образом, процесс деструкции можно использовать в качестве средства модификации смесей полимеров [36, 60-66, 70-72].

Для восстановления утраченных свойств полимерных материалов применяют различные химические и физические методы модификации. В настоящее время одним из актуальных методов является воздействие ультразвуковых колебаний на расплавы полимеров.

Из литературных источников известно [4, 5, 123, 127, 130], что ультразвуковое воздействие на расплавы полимеров приводит к развитию процессов, сопровождающихся разрывом химических связей и уменьшением молекулярной массы полимеров, тем самым сближает параметры растворимости одного полимера по отношению к другому. С другой стороны образование свободных радикалов при ультразвуковом воздействии может способствовать протеканию химических реакций с образованием новых молекулярных связей, что положительным образом может повлиять на совместную переработку полимеров.

Однако в литературе имеются довольно противоречивые данные

исследований по совместной переработке полимерных материалов при воздействии ультразвуковых колебаний [124, 131, 132, 144-145].

На первом этапе работы необходимо было изучить влияние ультразвукового воздействия на физико-химические свойства полимеров класса полиолефинов от количества циклов переработки.

Во время получения образцов визуально было отмечено увеличение текучести расплава при воздействии ультразвуковых колебаний. В работе использовали два цикла переработки для моделирования процесса повторной переработки.

При оценке реологических свойств полимеров использовали эффективную вязкость. На рисунках 3.1 и 3.2 представлены зависимости эффективной вязкости расплава ПЭ и ПП, с применением УЗ обработки и без нее, от кратности переработки.

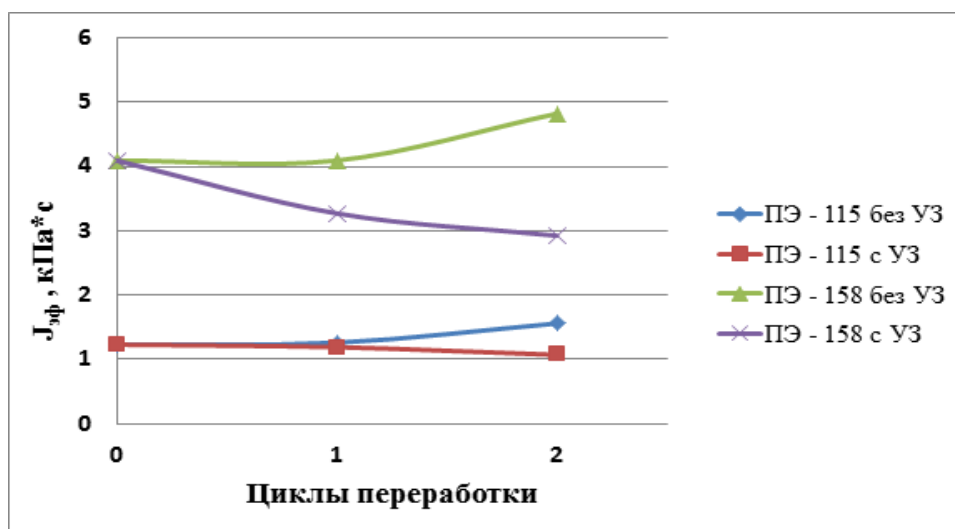


Рисунок 3.1 – Зависимость эффективной вязкости ПЭ - 115 и ПЭ - 158 от количества циклов переработки

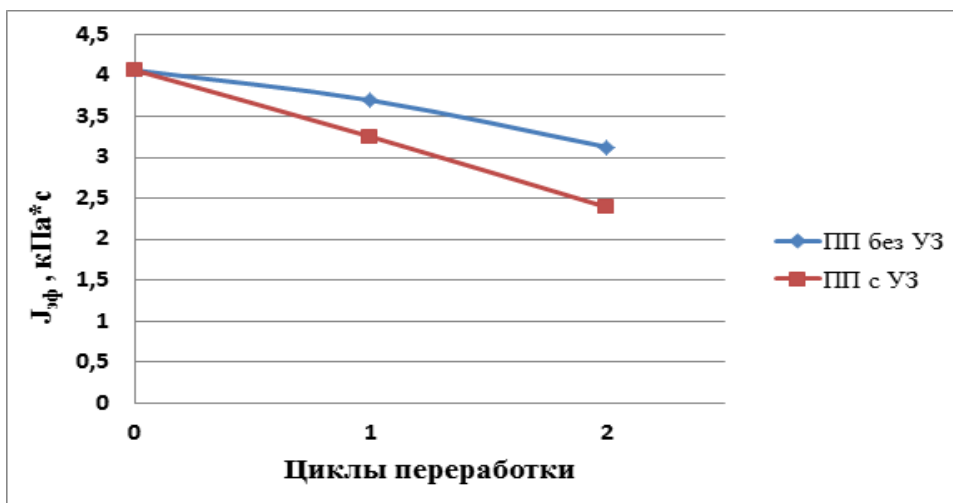


Рисунок 3.2 – Зависимость эффективной вязкости ПП от количества циклов переработки

На основании полученных результатов можно сказать, что двукратная переработка ПП приводит к снижению эффективной вязкости, а ультразвуковое воздействие усиливает этот эффект. У образцов полиэтилена, обработанных ультразвуком, прослеживается та же закономерность - снижение вязкости от цикла к циклу переработки и интенсификация этого процесса ультразвуком. Образцы ПЭ, необработанные ультразвуком, наоборот имеют тенденцию к увеличению вязкости. Материалы, имеющие одинаковые значения вязкости, могут обладать различными реологическими и технологическими свойствами, т.к. вязкость отражает некоторые средние значения молекулярной массы полимера, которая в свою очередь может соответствовать различным значениям ММР и разветвленности макромолекул. Это связано с чувствительностью реологических свойств к изменению скорости сдвига [68-70].

Поэтому на рисунках 3.3, 3.4 и 3.5 представлены кривые течения исследованных полимеров, полученных с применением ультразвукового воздействия и без него.

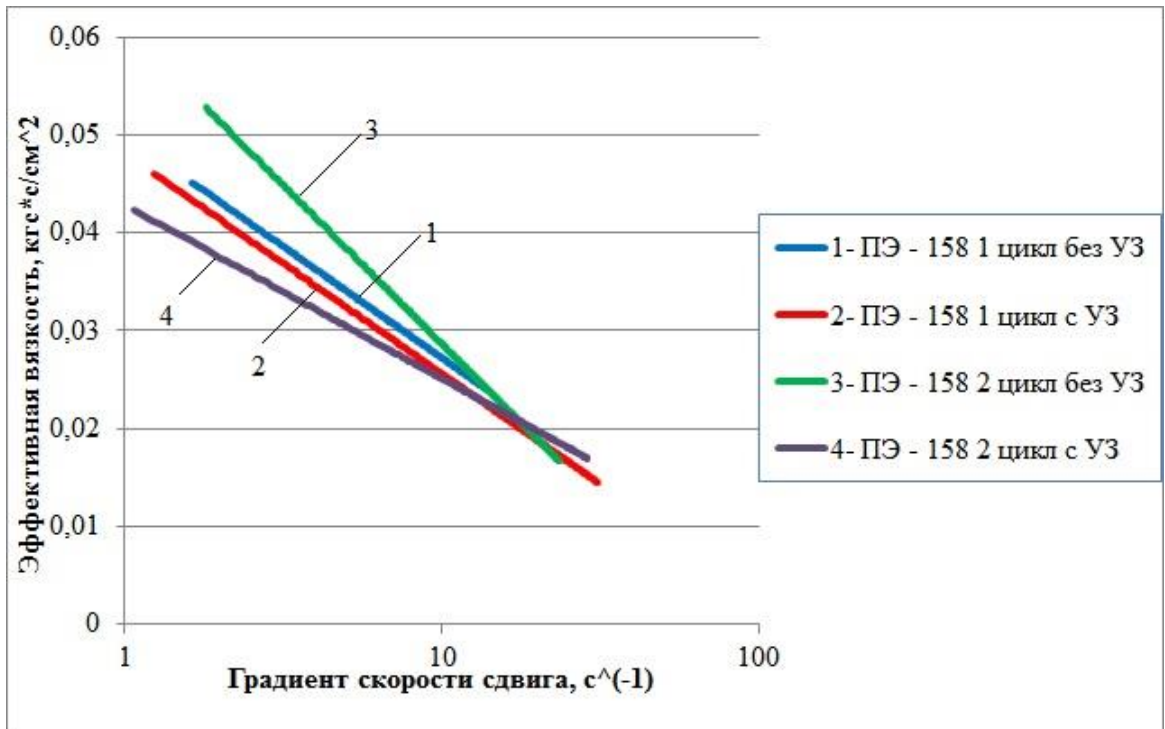


Рисунок 3.3 – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига ПЭ - 158 от цикла к циклу, с ультразвуком и без ультразвука

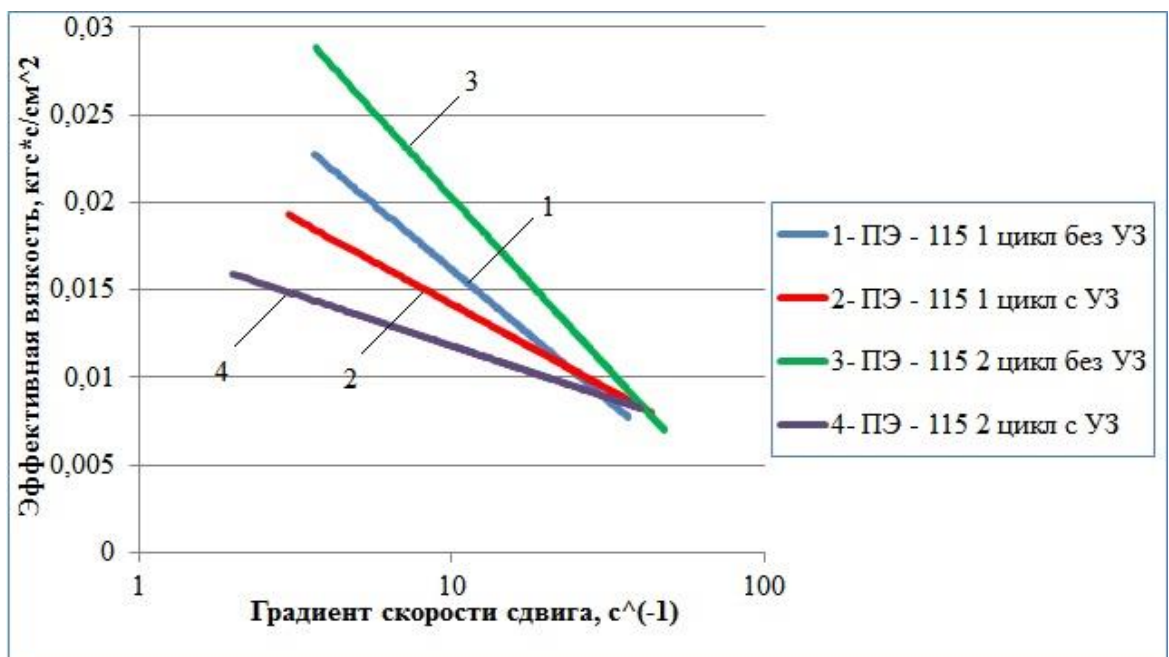


Рисунок 3.4 – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига ПЭ - 115 от цикла к циклу, с ультразвуком и без ультразвука

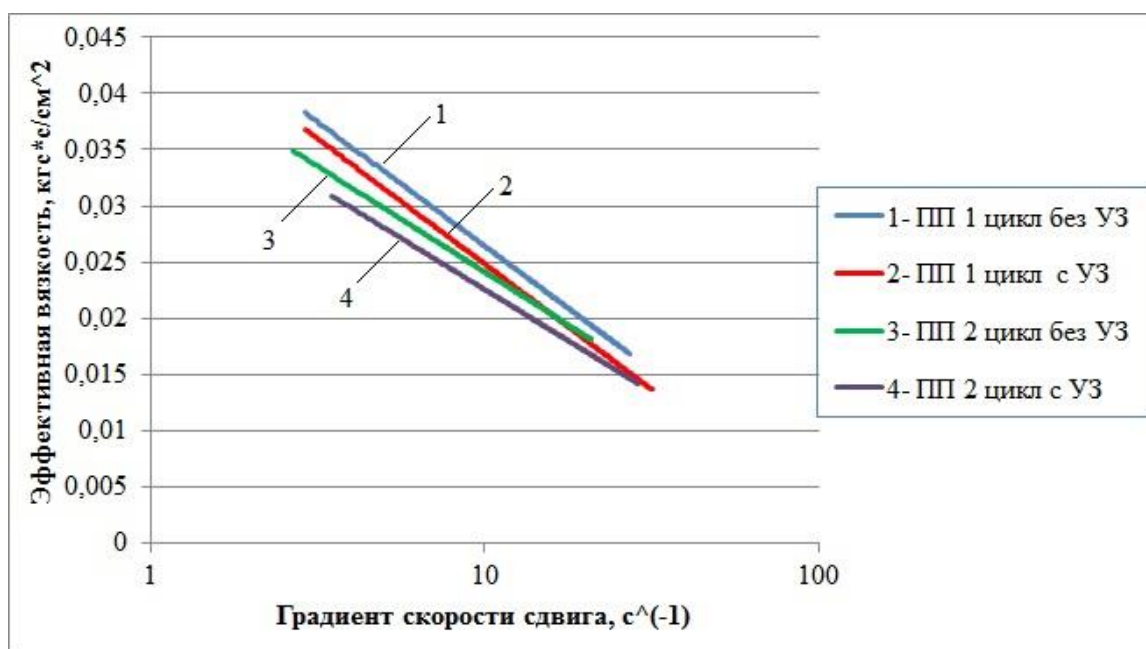


Рисунок 3.5 – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига ПП от цикла к циклу, с ультразвуком и без ультразвука

Кривые течения ПЭ и ПП имеют характерный вид. У всех образцов ПП и ПЭ, полученных с применением ультразвукового воздействия, вязкость уменьшается с увеличением количества циклов переработки во всем диапазоне скоростей сдвига. Можно отметить, что при повторной экструзии влияние термомеханических воздействий на расплавы полимеров вызывает их деструкцию, а ультразвуковое воздействие интенсифицирует этот процесс [110, 111, 116]. Вероятно, это связано с тем, что ультразвуковое воздействие приводит к эффекту кавитации в расплавах полимеров, который инициирует процессы разрыва молекулярных связей полимера и, как следствие, уменьшение молекулярной массы полимера. В работе [145] результаты исследований показывают, что уменьшение молекулярной массы характерно для первых циклов переработки, а при дальнейшей переработке 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. Данное

предположение подтверждается результатами исследования средней молекулярной массы полимеров.

На рисунке 3.6 представлена зависимость средней молекулярной массы полимеров от количества циклов переработки.

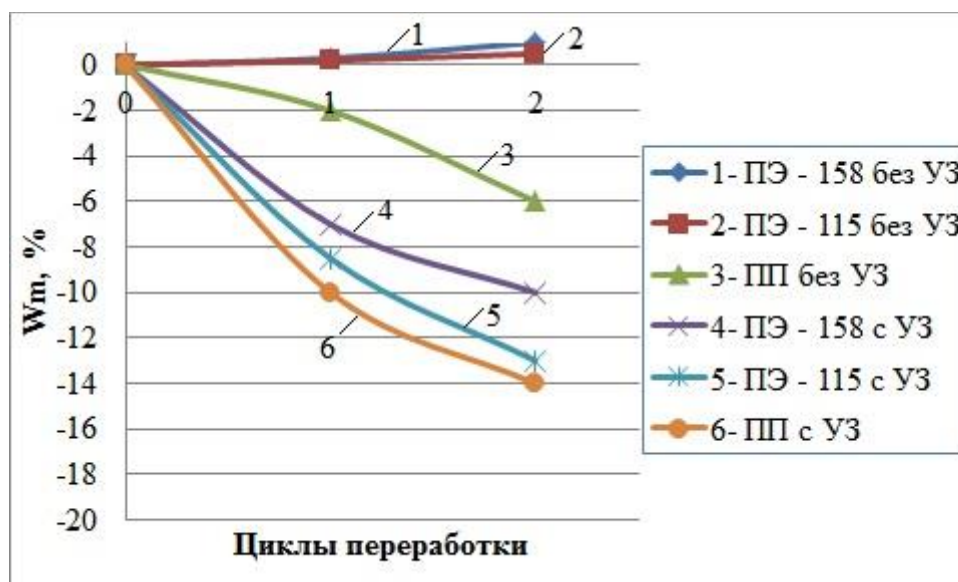


Рисунок 3.6 – Изменение средней молекулярной массы ПП и ПЭ от количества циклов переработки

У образцов ПЭ значения средней молекулярной массы изменяются незначительно, 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 [140]. Наибольшее снижение данного показателя наблюдается у образцов, полученных с применением ультразвукового воздействия.

Далее были проведены комплексные исследования по изучению плотности и термомеханических свойств полимеров.

На рисунках 3.7- 3.9 представлены зависимости плотности от количества циклов переработки.

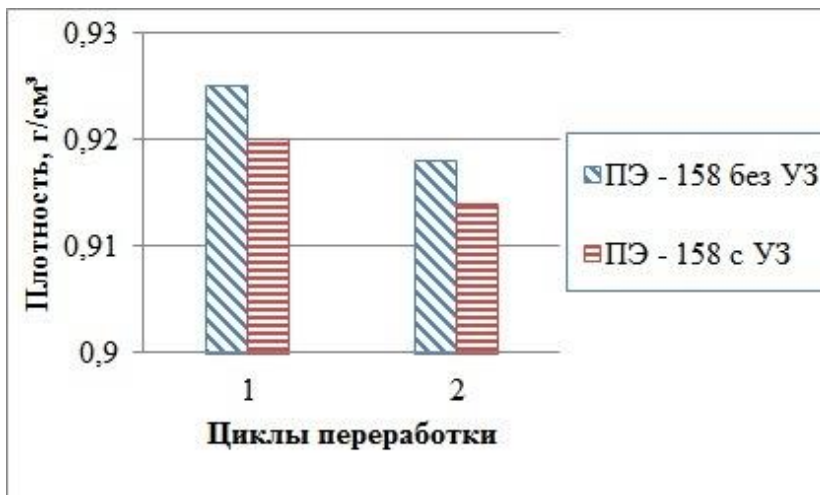


Рисунок 3.7 – Зависимость плотности ПЭ-158 от количества циклов переработки



Рисунок 3.8 – Зависимость плотности ПЭ-115 от количества циклов переработки

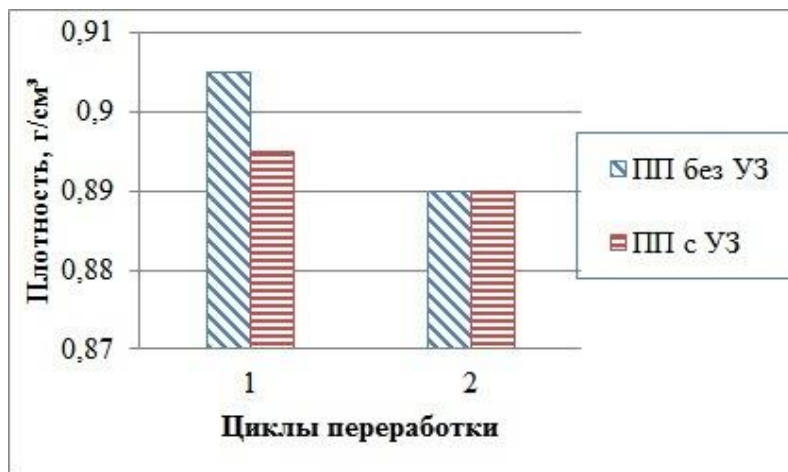


Рисунок 3.9 – Зависимость плотности ПП от количества циклов переработки

Значения кажущейся плотности у образцов ПЭ и ПП снижаются от цикла к циклу переработки независимо от ультразвукового воздействия. Стоит также отметить, что плотности образцов, полученных с применением ультразвукового воздействия, ниже, чем у образцов без УЗ.

Из полученных результатов можно предположить, что в процессе переработки происходит увеличение доли аморфной фазы полимерных образцов, а воздействие ультразвуковых колебаний усиливает данный процесс.

На рисунках 3.10–3.12 представлены кривые ДТА исследуемых полимеров.

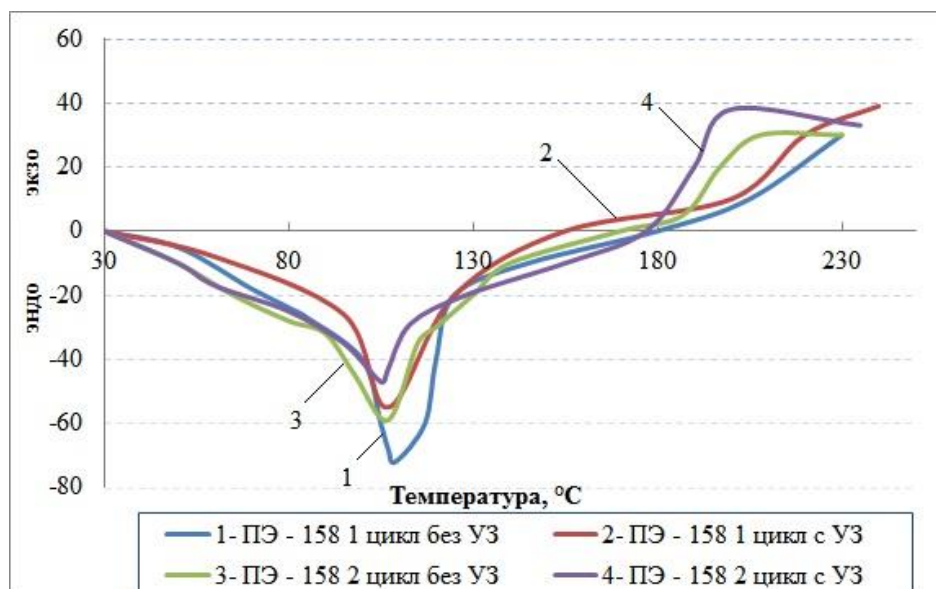


Рисунок 3.10 – Термограммы ПЭ – 158

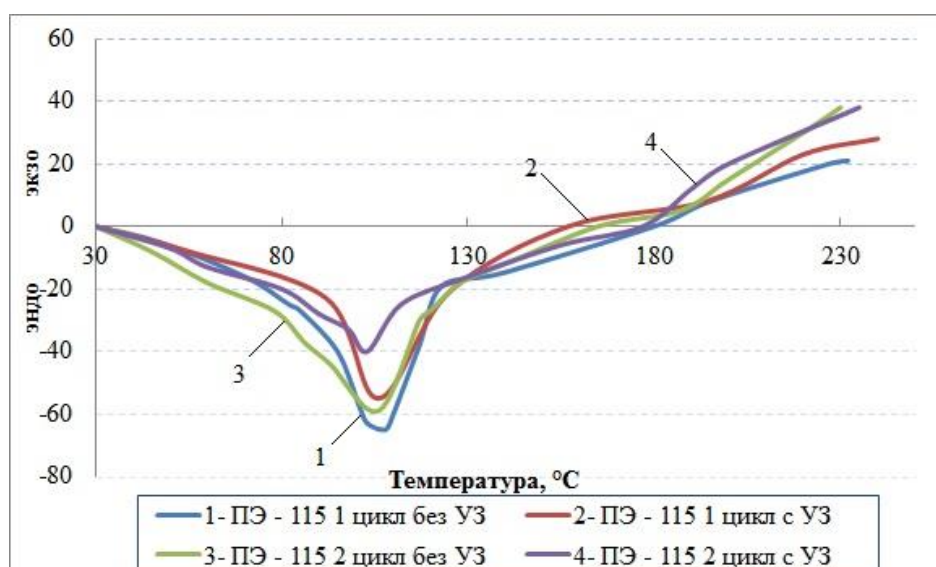


Рисунок 3.11 – Термограммы ПЭ – 115

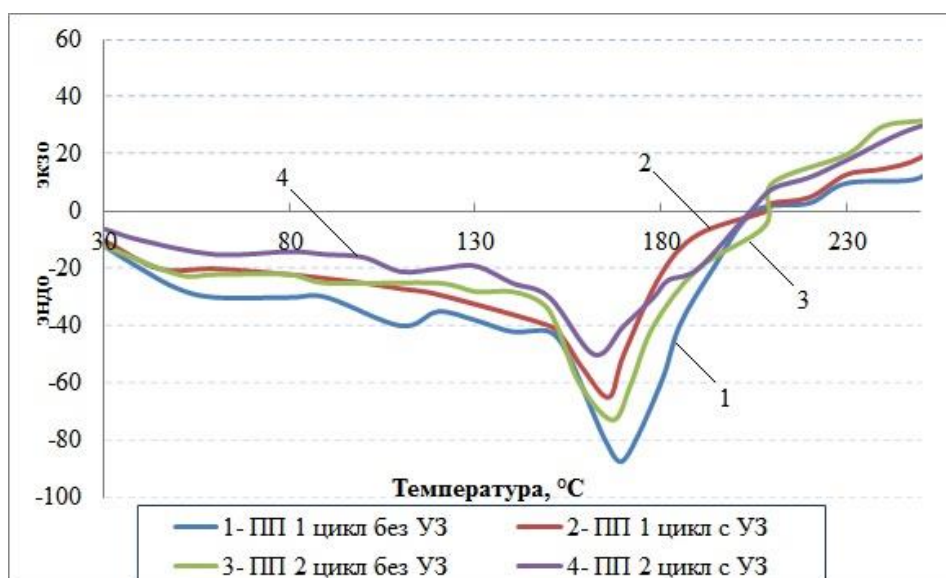


Рисунок 3.12 – Термограммы ПП

В таблице 3.1 представлены результаты дифференциально–термического анализа.

Таблица 3.1 Теплота и температура плавления образцов.

Образец	Теплота плавления, Q, Дж/г		Температура плавления, T _{пл} , °C	
	1 цикл	2 цикл	1 цикл	2 цикл
ПЭ - 158 без УЗ	108 ±1	93±1	109±1	107±1
ПЭ - 158 с УЗ	68±1	62±1	107±1	105±1
ПЭ - 115 без УЗ	106±1	91±1	108±1	106±1
ПЭ - 115 с УЗ	64±1	59±1	106±1	103±1
ПП без УЗ	116±1	96±1	170±1	167±1
ПП с УЗ	90±1	84±1	166±1	162±1

Полученные результаты показывают, что кратность переработки приводит к снижению температуры плавления полимерных образцов в среднем на 2°C для ПЭ и 3°C для ПП. Также следует отметить, образцы, полученные с применением ультразвукового воздействия, имеют температуру плавления ниже, чем образцы без обработки [117, 142]. Наблюдается снижение теплоты плавления на 20% и

40% для образцов ПЭ и ПП, обработанных ультразвуком, что свидетельствует об уменьшении доли кристаллической фазы в полимерах.

На рисунках 3.13-3.15 представлены термомеханические кривые полимеров.

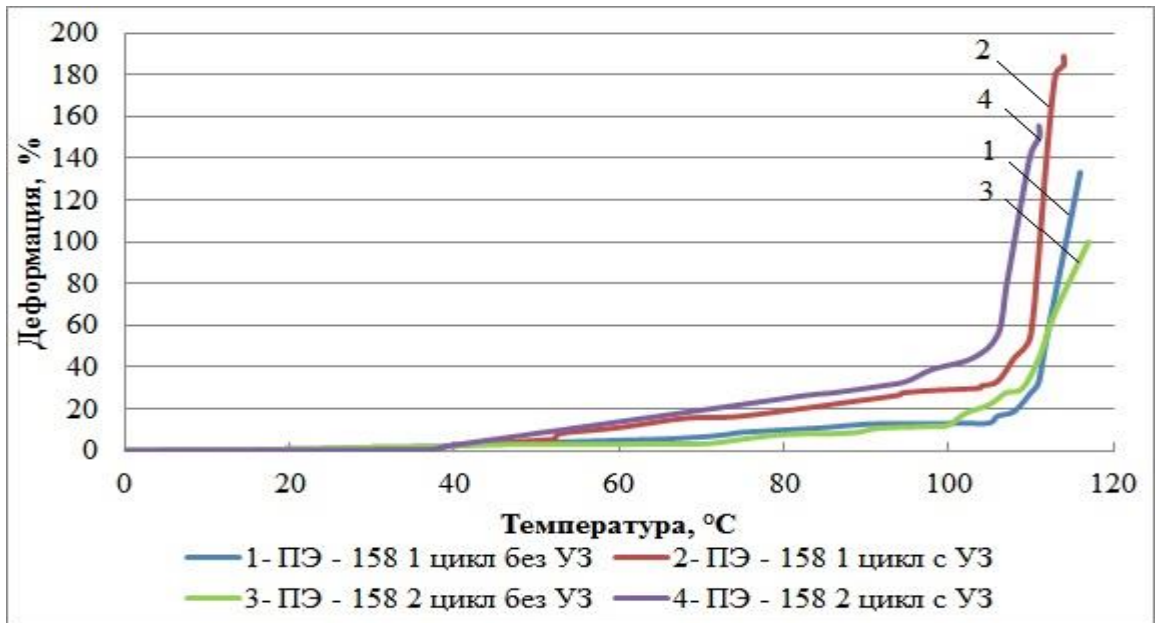


Рисунок 3.13 –Термомеханические кривые ПЭ - 158

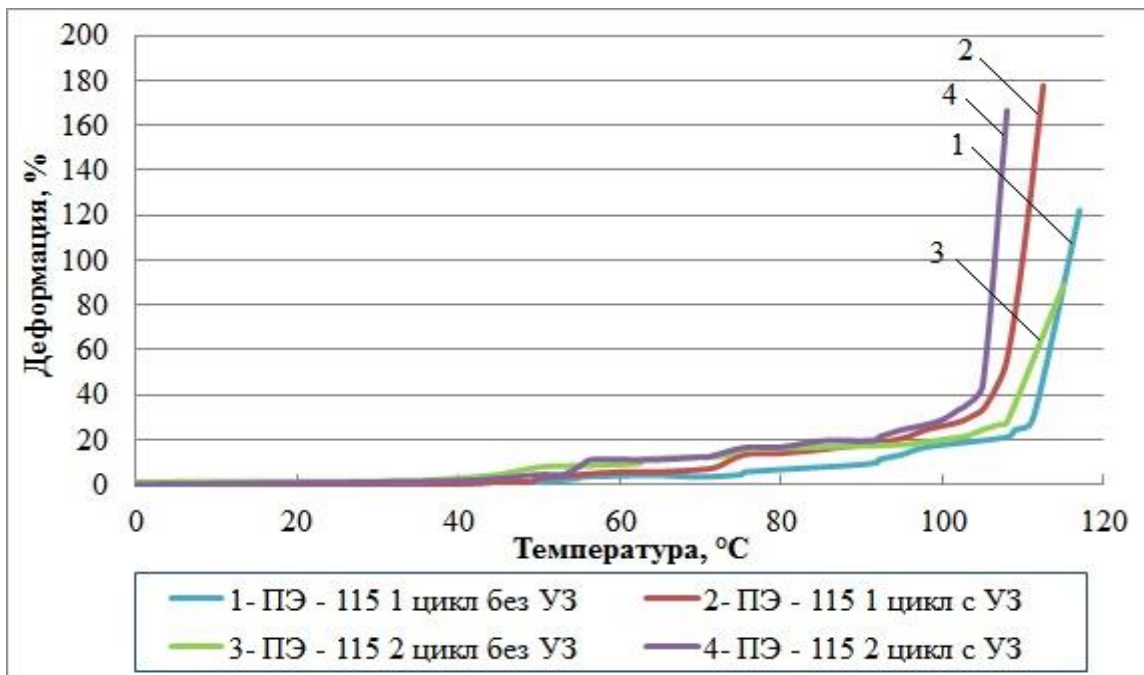


Рисунок 3.14 –Термомеханические кривые ПЭ - 115.

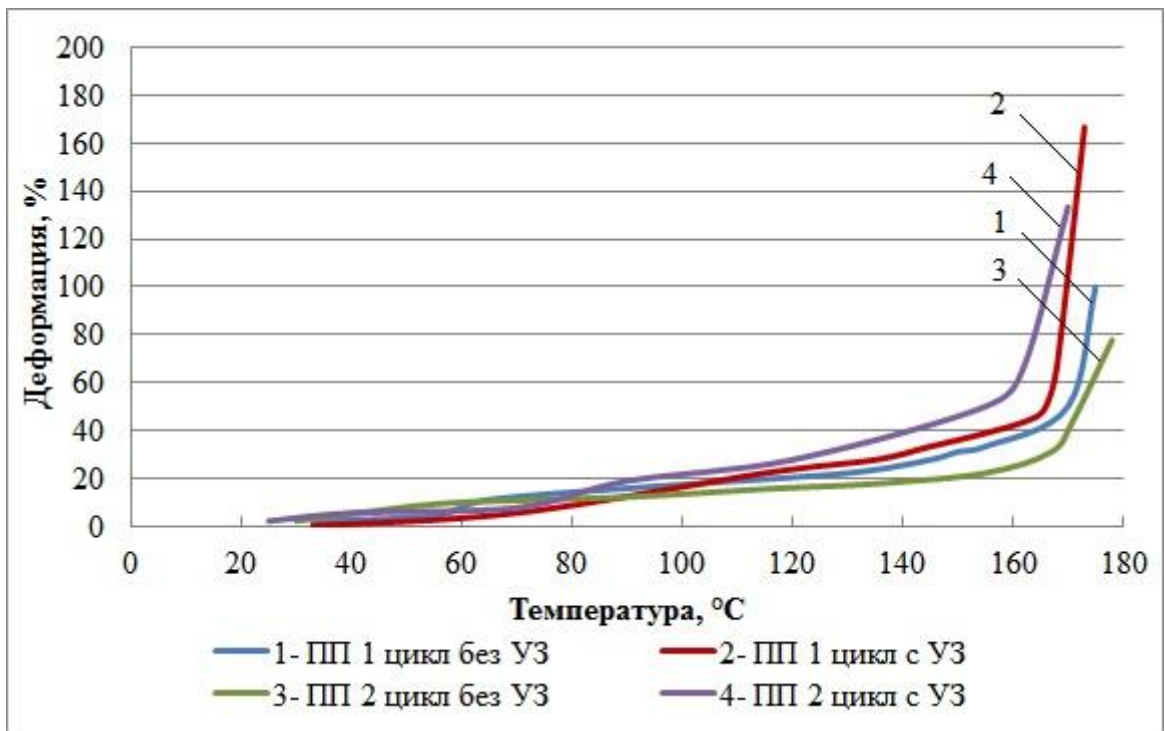


Рисунок 3.15 –Термомеханические кривые ПП.

В таблице 3.2 представлены значения температуры плавления и деформации разрушения.

Таблица 3.2 – Температура плавления и значения величин деформации разрушения.

Материал	Температура плавления, Тпл, °C		Деформация разрушения, ε _p , %	
	без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ
ПЭ 115 1ц	107±1	105±1	122±1	177±1
ПЭ 115 2 ц	106±1	103±1	89±1	165±1
ПЭ 158 1 ц	109±1	107±1	133±1	186±1
ПЭ 158 2 ц	107±1	105±1	102±1	156±1
ПП 1ц	170±1	166±2	100±1	166±1
ПП 2 ц	167±1	162±1	78±2	133±1

Полученные результаты хорошо коррелируют с полученными значениями температур плавления полимеров методом дифференциально-термического анализа.

Изменение фазовой структуры полимеров непосредственно отражается на их деформационно-прочностных показателях. Поэтому далее были проведены испытания полимерных образцов на растяжение по ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение».

На рисунках 3.16-3.19 представлены зависимости физико-механических свойств исследуемых образцов от кратности их переработки.

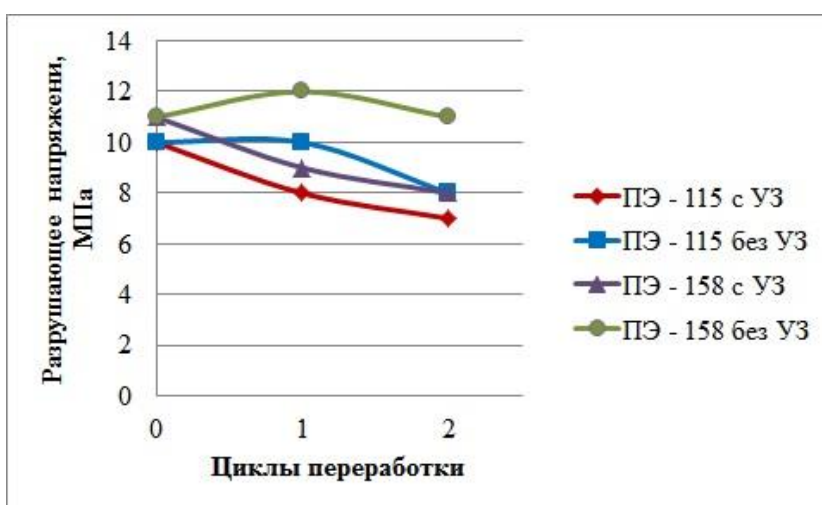


Рисунок 3.16 –Зависимость разрушающего напряжения образцов ПЭ от количества циклов переработки

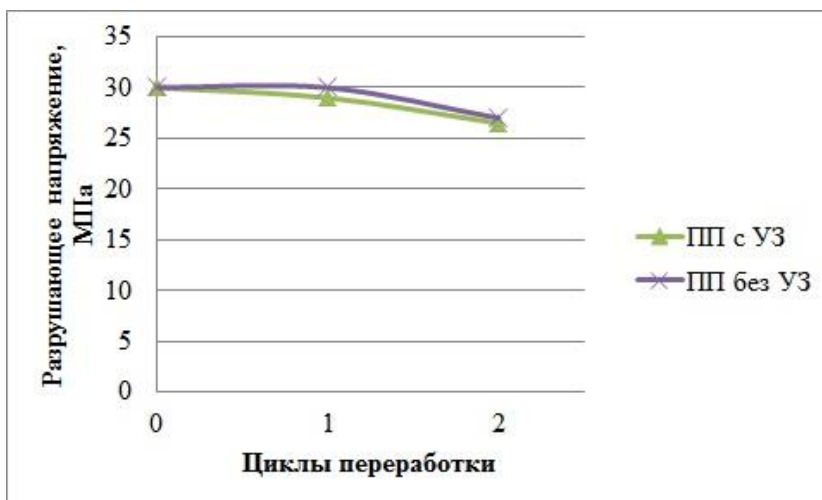


Рисунок 3.17 –Зависимость разрушающего напряжения образцов ПП от количества циклов переработки

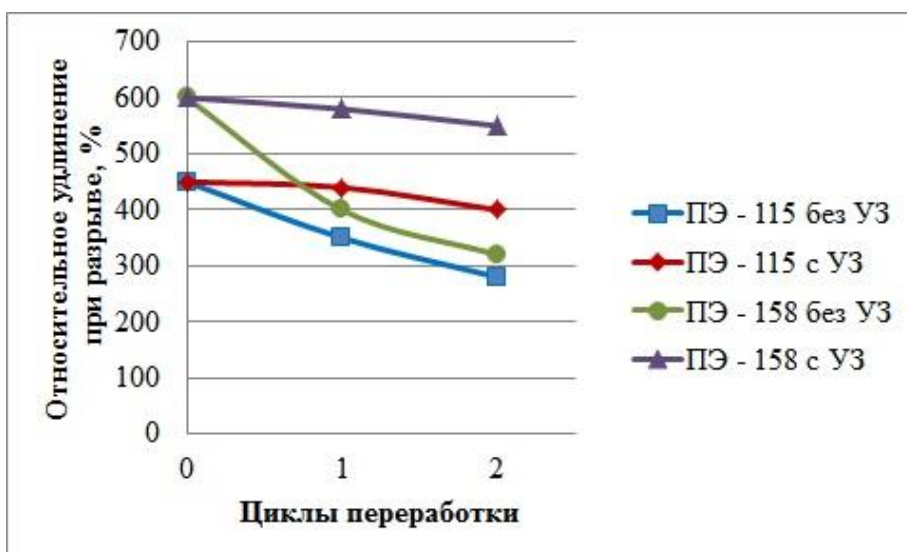


Рисунок 3.18 –Зависимость относительного удлинения при разрыве образцов ПЭ от количества циклов переработки

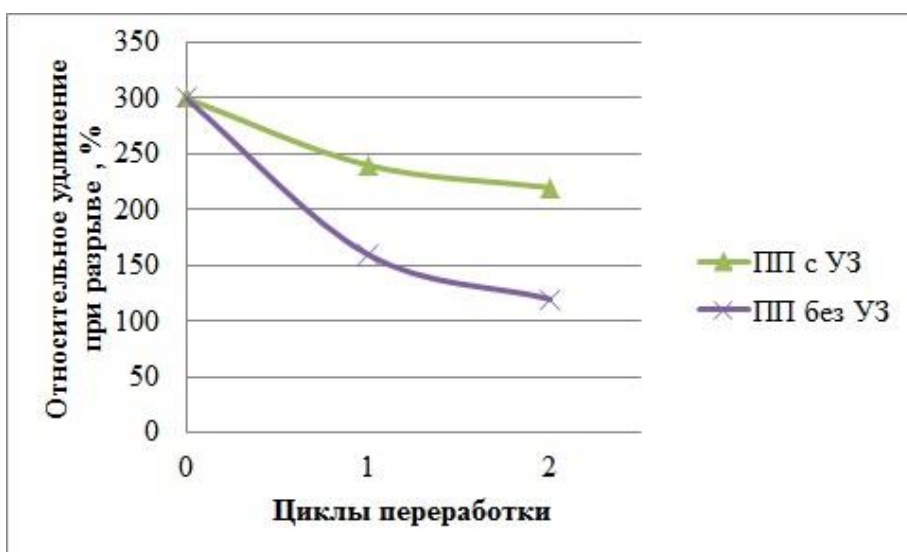


Рисунок 3.19 –Зависимость относительного удлинения при разрыве образцов ПП от количества циклов переработки

Как видно из полученных результатов, деформационно-прочностные характеристики полимеров уменьшаются от кратности переработки независимо от ультразвукового воздействия. 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 полимерных материалов имеют большую способность к растворению кислорода, вследствие менее плотной упаковки макромолекул. Поэтому увеличение доли аморфной фазы в исследуемых образцах, обработанных ультразвуком, может привести к изменению химической структуры за счет окислительных процессов.

Для изучения изменений химической структуры полимеров были проведены исследования их ИК-спектров. На основании полученных ИК-спектров проведен расчет суммарного индекса кислородсодержащих групп. Полученные результаты представлены на рисунках 3.20-3.22.

Суммарный индекс кислородсодержащих групп (K_D) рассчитывали, как сумму пиков оптических плотностей валентных колебаний 1720 см^{-1} (карбоксильная группа), 1650 см^{-1} (карбонильная группа), 1165 см^{-1} (гидроксильная группа) отнесенную к эталонному пику (таблица 3.3). В качестве внутреннего стандарта использовали высоту полосы 1460 см^{-1} (группа CH_2).

Таблица 3.3 – Расчет суммарного индекса кислородсодержащих групп полимеров

Полимер	Суммарный индекс кислородсодержащих групп
ПЭ	$\sum K = \frac{D_{1720}}{D_{1460}} + \frac{D_{1650}}{D_{1460}}$
ПП	$\sum K = \frac{D_{1720}}{D_{1460}} + \frac{D_{1650}}{D_{1460}} + \frac{D_{1165}}{D_{1460}}$

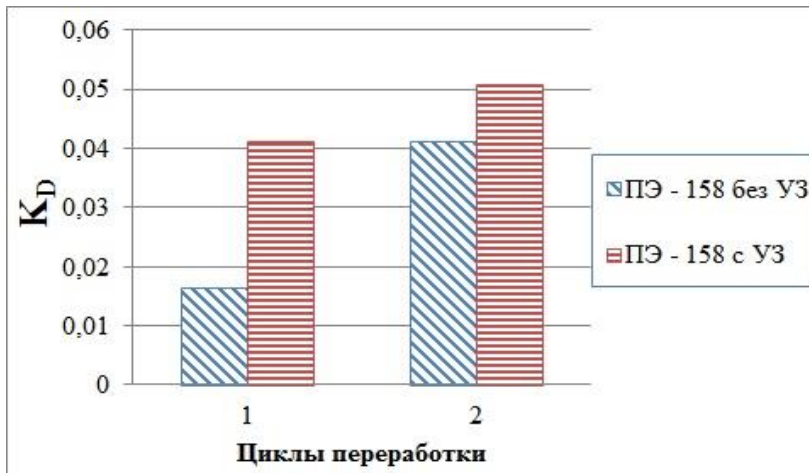


Рисунок 3.20 – Зависимость изменения суммарного коэффициента кислородсодержащих групп ПЭ - 158 от количества циклов переработки

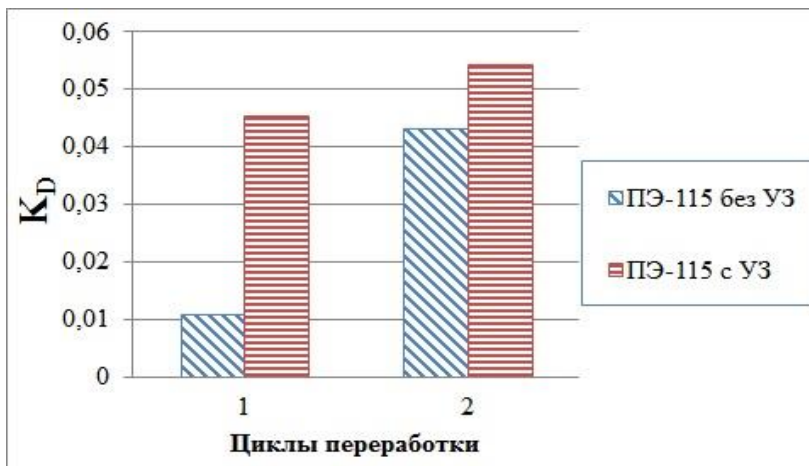


Рисунок 3.21 – Зависимость изменения суммарного коэффициента кислородсодержащих групп ПЭ - 115 от количества циклов переработки

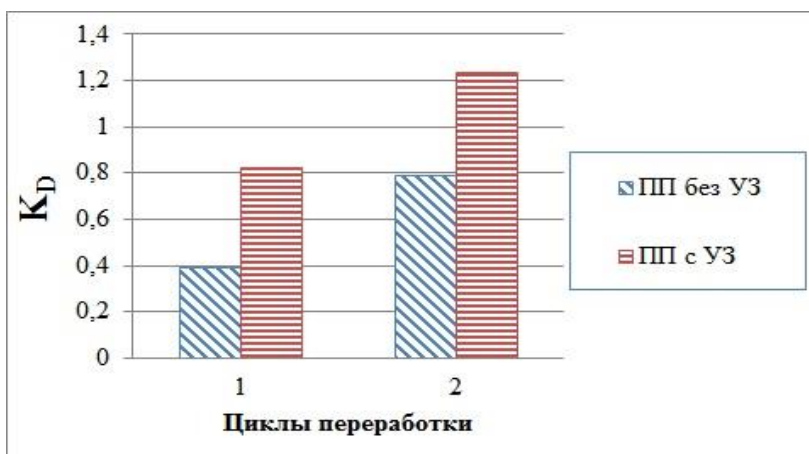


Рисунок 3.22 – Зависимость изменения суммарного коэффициента кислородсодержащих групп ПП от количества циклов переработки

Проведенные исследования химической структуры полимеров показали, что суммарный коэффициент кислородосодержащих групп увеличивается в процессе повторной переработки, а ультразвуковое воздействие приводит к увеличению данного показателя. Так, например, наибольшее увеличение коэффициента кислородсодержащих групп наблюдается на первом цикле обработки ультразвуком, что коррелирует с данными в работе [145].

Таким образом, можно предположить, что использование полимеров, содержащих достаточное количество активных центров, является целесообразным для их совместной переработки, так как при взаимодействии таких активных центров могут происходить реакции рекомбинации с образованием новых химических связей и как следствие увеличение совместимости полимеров в межфазном слое.

3.2 Исследование влияния ультразвуковых колебаний на свойства полимерных композиций на основе полиолефинов

В настоящее время активно исследуются и широко используются полимерные композиционные материалы, в формировании свойств которых большую роль играет их термодинамическая совместимость. В свою очередь совместимость полимеров определяется наличием следующих факторов: близкой полярностью и строением компонентов системы, наличием функциональных групп, способных взаимодействовать друг с другом, образуя донорно-акцепторные связи. Но даже выполнение этих условий не всегда бывает достаточно. Особенно это относится к таким неполярным полимерам как полиолефины: плохо совмещаются ПЭВП и ПЭНП, а также не смешиваются на молекулярном уровне ПЭ и ПП.

В большинстве случаев полимеры при совместной переработке не могут образовывать однофазную систему в силу своей термодинамической несовместимости. Такие системы склонны к расслаиванию, вследствие слабой

адгезии, что приводит к ухудшению эксплуатационных свойств смеси в целом. Поэтому рассматривать вопрос о совместимости целесообразнее с точки зрения понятия “технологическая совместимость” полимеров, которая характеризуется созданием полимерной смеси с определенным набором свойств, удовлетворяющим всем необходимым требованиям в процессе дальнейшей переработки и эксплуатации.

Важную роль в создании композиции на основе нескольких полимеров играет тип образующейся фазовой структуры. Процесс образования той или иной структуры является многофакторным и зависит от следующих параметров: соотношение компонентов в смеси, природа полимеров, молекулярная масса, вязкость, размер и форма частиц в дисперсной фазе, взаимодействия частиц в межфазном слое, условия переработки и т.д. [3, 56]. Изменение какого - либо из этих параметров может привести к образованию другого типа структуры, что в свою очередь отразится на свойствах системы в целом. Этот факт осложняет применение полимерных смесей на перерабатывающих производствах. Для решения этого вопроса необходимо вывести зависимости изменения свойств системы “полимер-полимер” от типа структуры. Наиболее важным технологическим параметром при переработке полимеров является вязкость. Чтобы установить зависимость изменения фазовой структуры полимерной системы, необходимо смоделировать процесс переработки, используя для этого полимеры с различными значениями вязкости.

Также, свойства композиций, полученных из нескольких полимеров, будут зависеть от количественного соотношения компонентов системы и от температурных режимов переработки. Температура переработки композиций на основе ПЭ и ПП будет соответствовать температуре переработки ПП. В этом случае можно ожидать более интенсификацию процессов деструкции в ПЭ, т.к. температура совместной переработки ПЭ и ПП превышает температуру переработки ПЭ. Поэтому на следующем этапе работы были исследованы композиции на основе ПП с ПЭ -158 и ПЭ-115 в различном интервале соотношения компонентов.

3.2.1 Влияние ультразвуковых колебаний на физико-механические свойства полиолефиновых композиций

На первом этапе работы были получены композиции на основе ПЭ и ПП в соотношении компонентов: 20:80; 30:70; 50:50; 70:30; 80:20.

Далее проводили исследования физико-механических свойств полимерных смесей, полученных с применением ультразвукового воздействия и без него. Результаты представлены на рисунках 3.23-3.26.

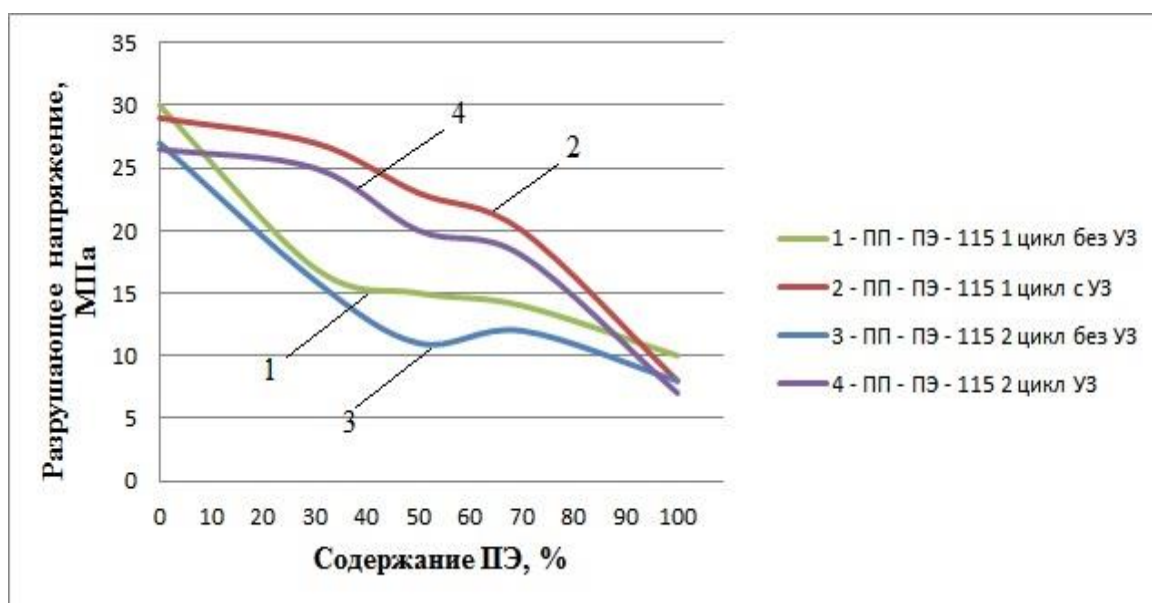


Рисунок 3.23 – Зависимость разрушающего напряжения от процентного содержания ПЭ - 115 в ПП-ПЭ композиции

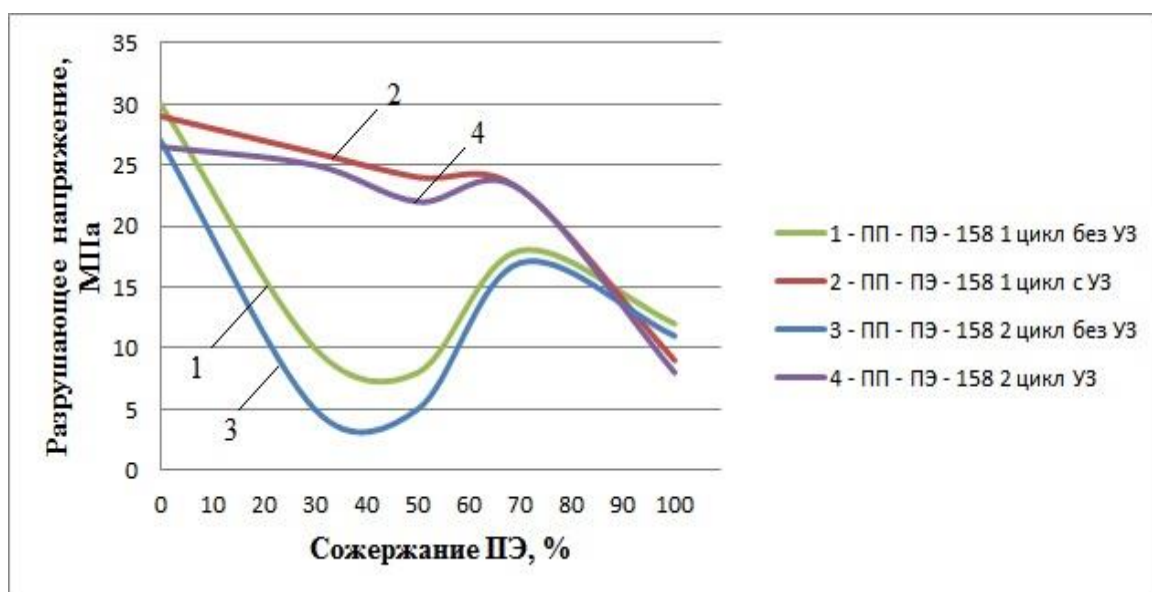


Рисунок 3.24 – Зависимость разрушающего напряжения от процентного содержания ПЭ - 158 в ПП-ПЭ композиции

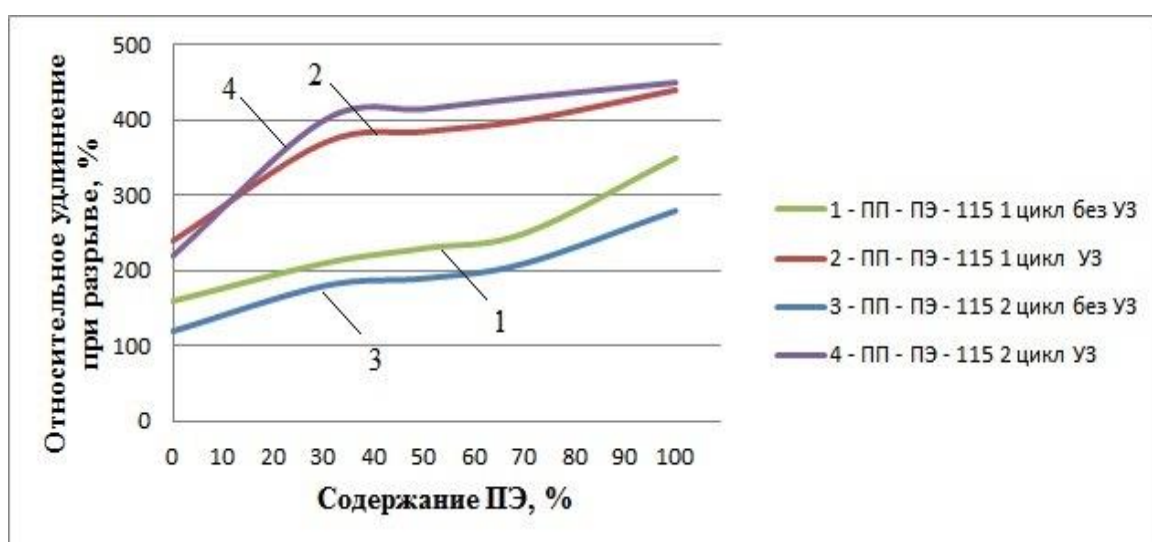


Рисунок 3.25 – Зависимость относительного удлинения при разрыве от процентного содержания ПЭ - 115 в ПП-ПЭ композиции

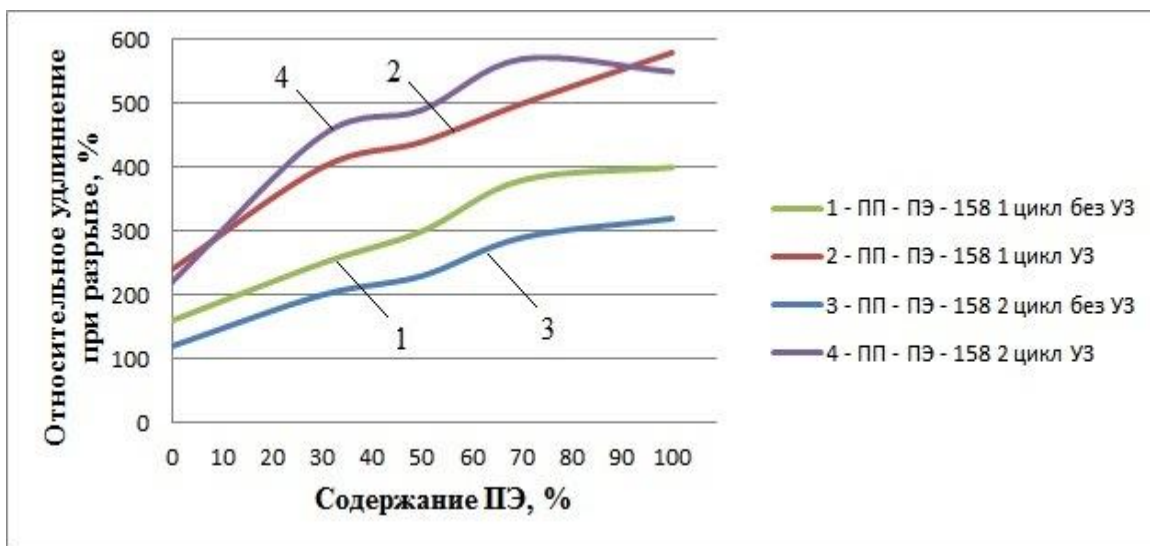


Рисунок 3.26 – Зависимость относительного удлинения при разрыве от процентного содержания ПЭ - 158 в ПП-ПЭ композиции

На основании проведенных исследований хорошо заметно, что 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. Можно предположить, что в процессе ультразвукового воздействия на расплавы полиолефинов возникают явления, которые приводят к улучшению диспергирования компонентов смеси. Для подтверждения предположения на следующем этапе работы проводились исследования реологических и структурно-морфологических свойств полиолефиновых смесей.

3.2.2 Влияние ультразвуковых колебаний на реологические свойства полиолефиновых композиций

В данном разделе приведены результаты исследований реологических свойств полиолефиновых композиций.

Температура переработки смеси соответствует температуре переработки полимера с большей $T_{пл}$, т.е. ПП. Такой температурный режим не характерен для ПЭ. На рисунках 3.27 - 3.28 представлена зависимость вязкости ПЭ от температуры.

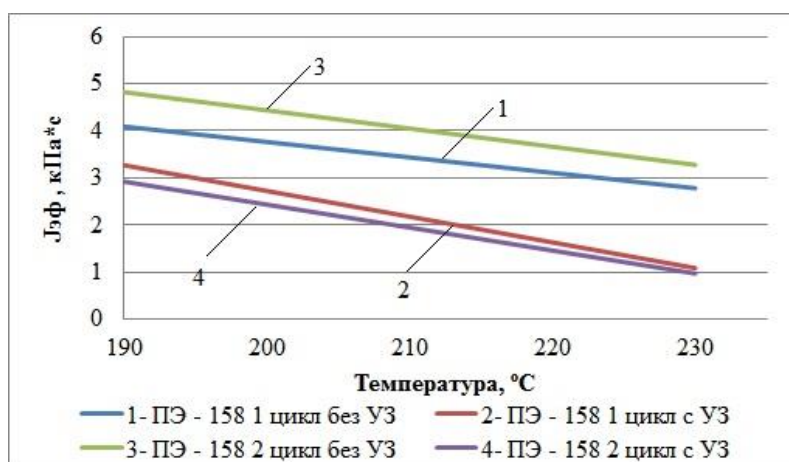


Рисунок 3.27 – Зависимость эффективной вязкости ПЭ – 158 от температуры

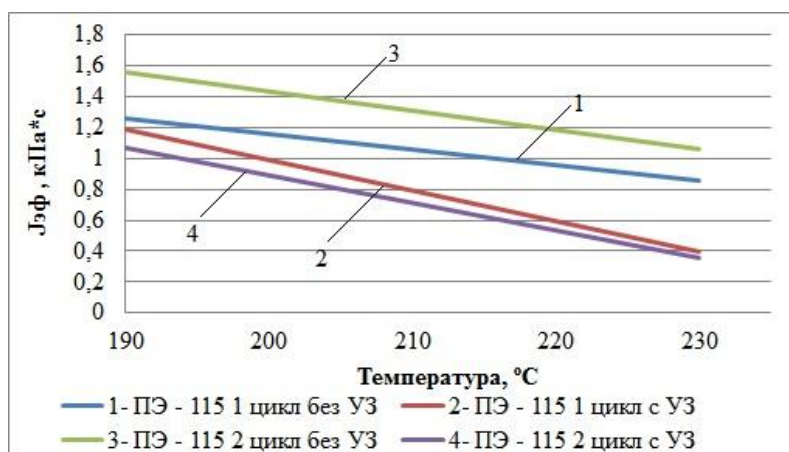


Рисунок 3.28 – Зависимость эффективной вязкости ПЭ – 115 от

температуры

С повышением температуры вязкость ПЭ снижается, причем, для образцов, полученных с применением ультразвукового воздействия, наблюдается более интенсивное снижение данного показателя. 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 $T=190^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.1).

На рисунках 3.29-3.30 и 3.31-3.32 представлены зависимости вязкости смесей от кратности переработки и от соотношения компонентов в смеси соответственно.

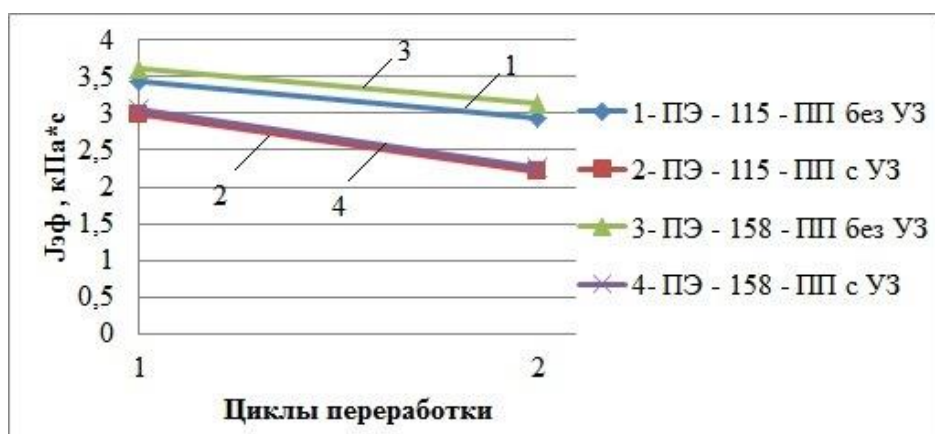


Рисунок 3.29 – Зависимость эффективной вязкости расплава смеси ПП-ПЭ от циклов переработки композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ – 70%:30%

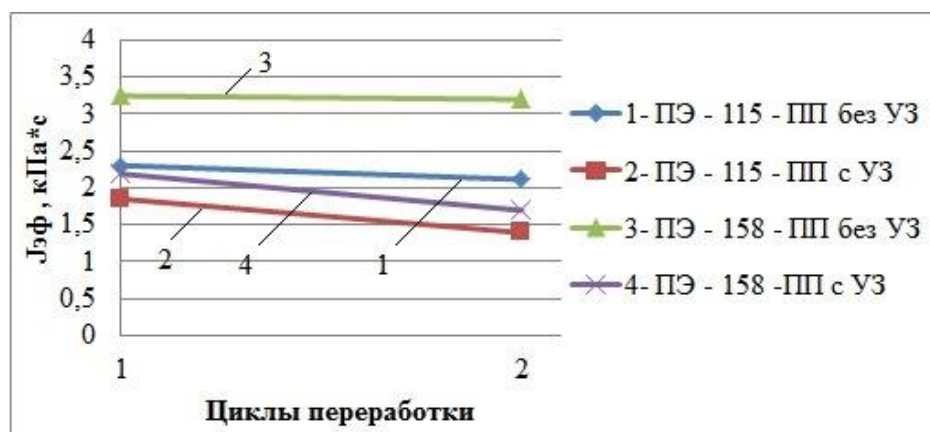


Рисунок 3.30 – Зависимость эффективной вязкости расплава смеси ПП-ПЭ

от циклов переработки композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ – 30%:70%

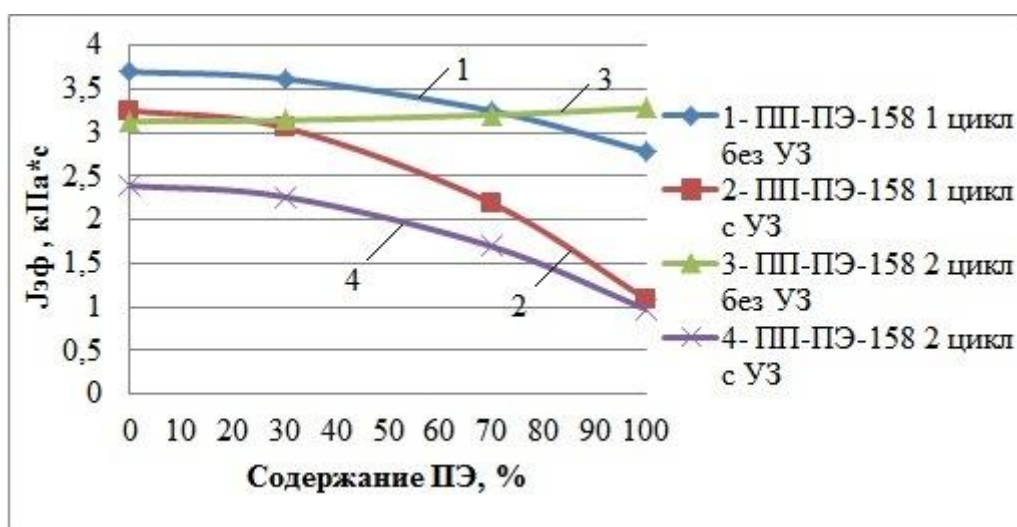


Рисунок 3.31 – Зависимость эффективной вязкости расплава от содержания ПЭ - 158 в полиолефиновой композиции

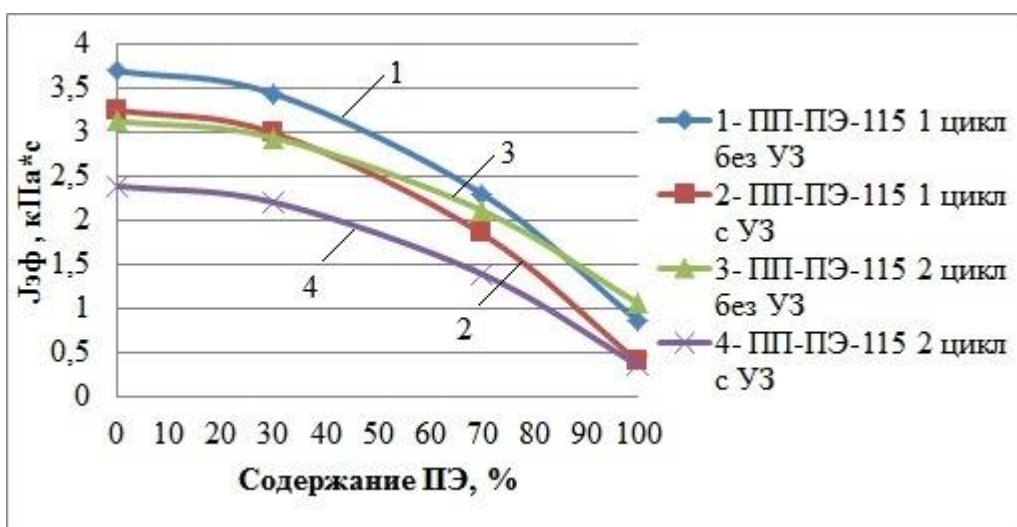


Рисунок 3.32 – Зависимость эффективной вязкости расплава от содержания ПЭ - 115 в полиолефиновой композиции

При повторной переработке композиций четко прослеживается тенденция к снижению показателя вязкости, который, так же как и для индивидуальных полимеров, снижается более интенсивно при ультразвуковом воздействии. Также стоит отметить, что смеси с содержанием 70% ПП больше подвержены влиянию кратности переработки, вследствие более интенсивного снижения вязкости ПП.

При изучении полученных кривых «вязкость-состав», можно вывести следующую закономерность: по мере увеличения количества ПЭ в композиции вязкость полимерной системы снижается, а ультразвуковое воздействие усиливает этот процесс. Исключение составляет композиция без УЗ второго цикла переработки с содержанием 70% ПЭ-158, вязкость которого соответствовала большим значениям, чем для ПП. Таким образом, ультразвуковое воздействие приводит к снижению вязкости полиолефиновых смесей.

3.2.3 Исследование влияния ультразвукового воздействия на структурно-морфологические свойства полиолефиновых композиций

Для исследования образовавшихся фазовых структур смесевых композиций использовали метод электронной микроскопии. На рисунках 3.33-3.36 представлены микрофотографии поверхности скола композиции ПП-ПЭ после 1 цикла переработки.

В случае соотношения компонентов ПП:ПЭ (70:30%), ПЭ образует дисперсную фазу.

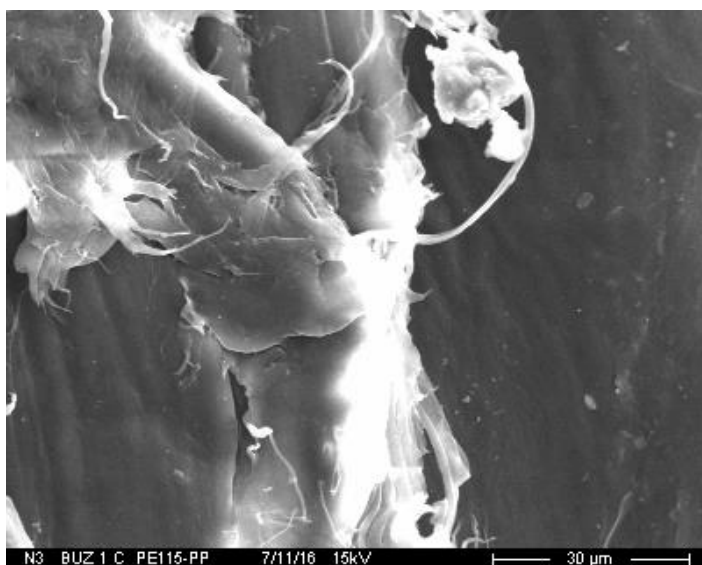


Рисунок 3.33 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции.

Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 70%:30%

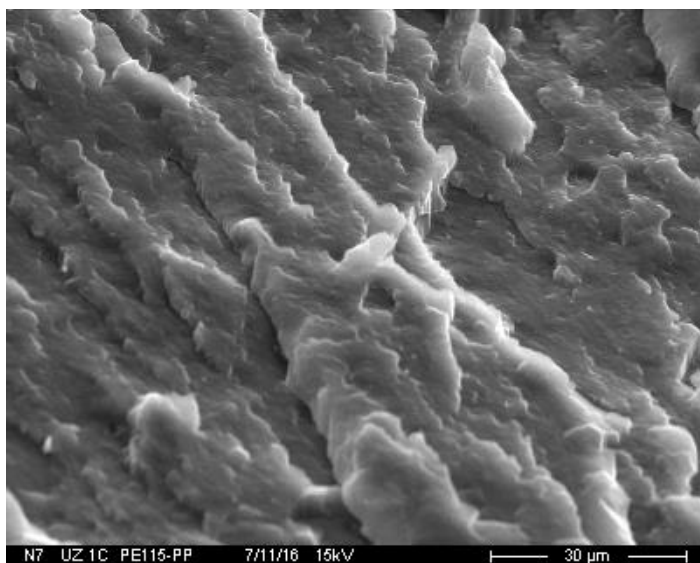


Рисунок 3.34 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции обработанной УЗ. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 70%:30%

При сравнении данных, представленных на рисунках 3.23 и 3.24, хорошо заметно, что без ультразвукового воздействия формируется структура полимерных композиций с неравномерным распределением частиц в виде волокон. Воздействие ультразвука приводит к формированию структуры с равномерным распределением компонентов.

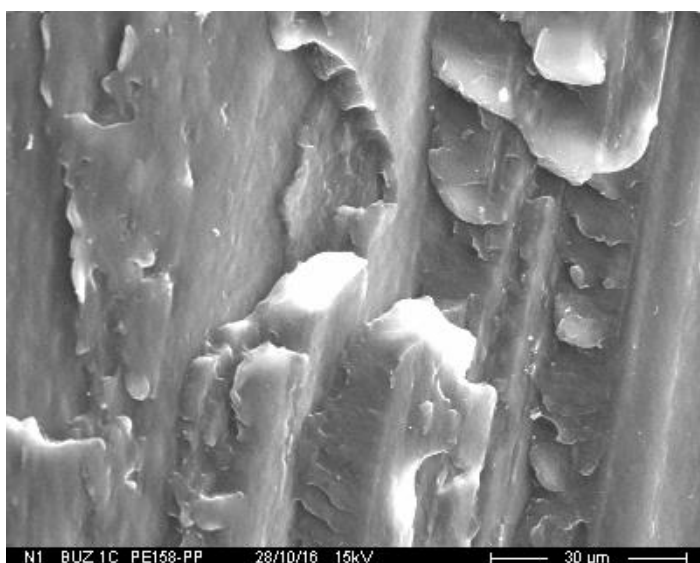


Рисунок 3.35 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 70%:30%

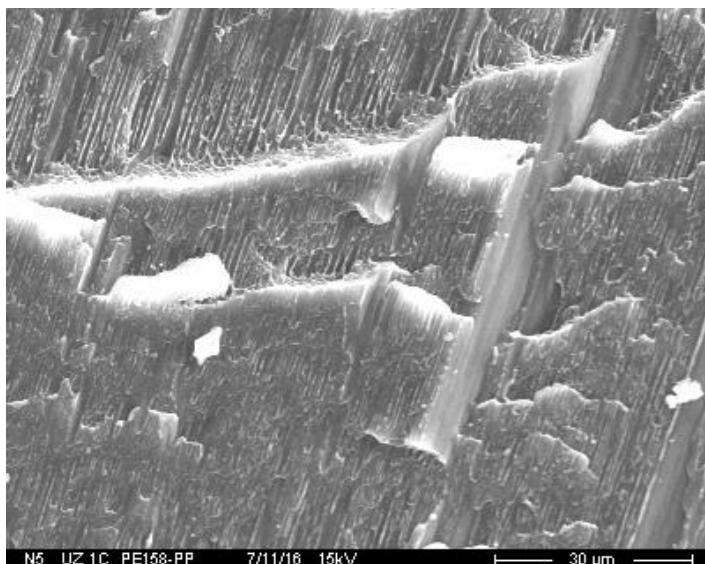


Рисунок 3.36 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции обработанной УЗ. Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 70%:30%

При сравнении микрофотографий поверхности скола композиций ПП:ПЭ-158 (70:30%) следует отметить, что ультразвуковое воздействие приводит к формированию фазовой структуры переходного типа с «эффектом астабилизации жидкого цилиндра», когда волокнистая структура изменяется с формированием частиц сферической (в данном случае «каплевидной») формы.

На рисунках 3.37-3.40 представлены микрофотографии поверхности скола образцов композиций ПП:ПЭ (30:70%) после 1 цикла переработки.

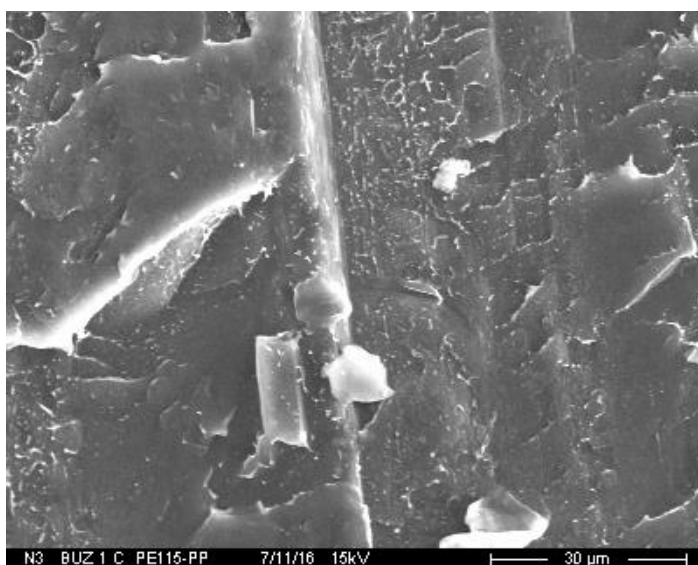


Рисунок 3.37 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 30%:70%

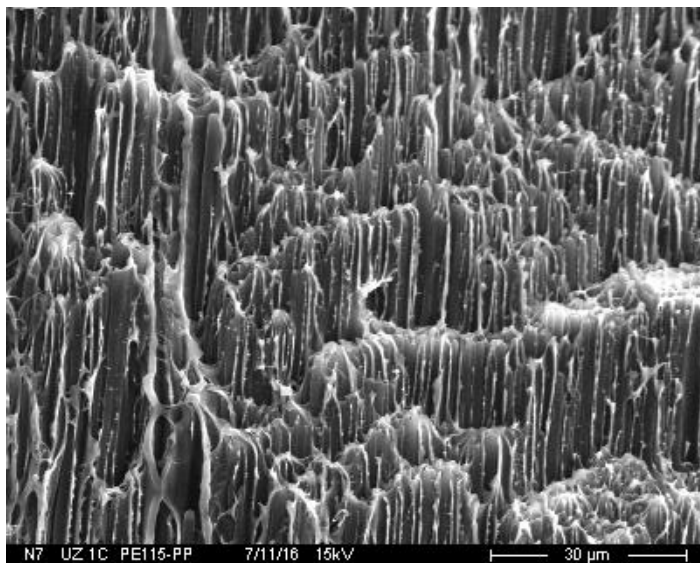


Рисунок 3.38 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции, обработанной УЗ. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 30%:70%

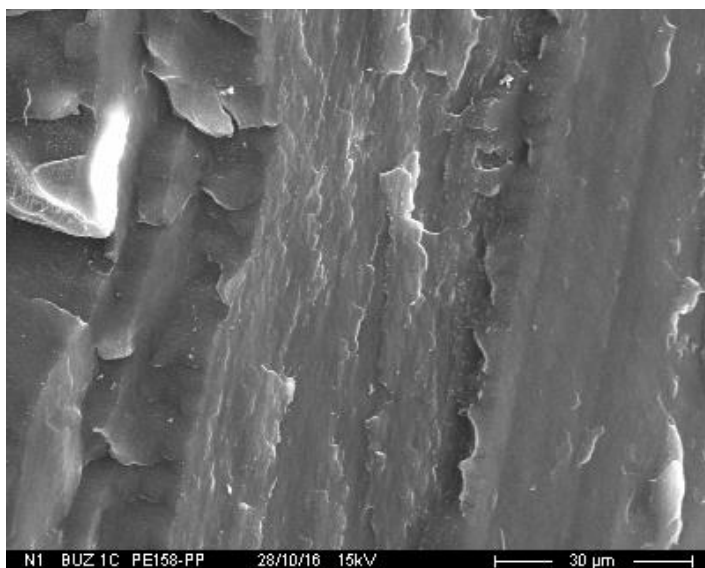


Рисунок 3.39 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 30%:70%

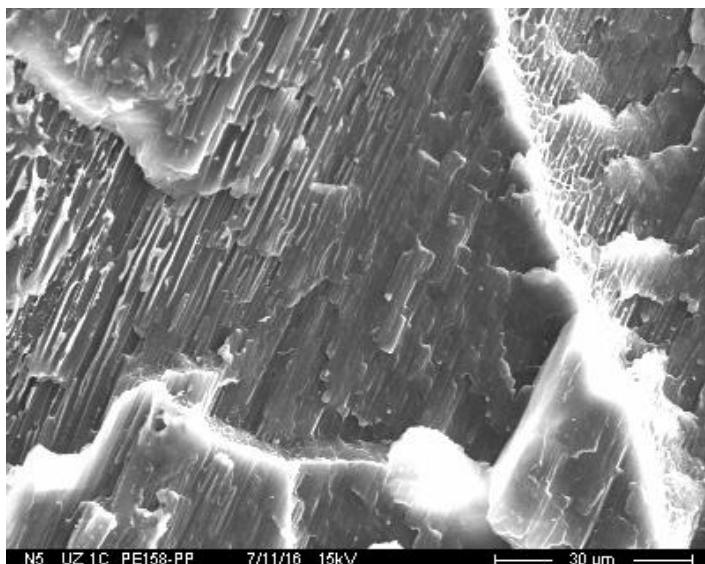


Рисунок 3.40 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции, обработанной УЗ. Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 30%:70%

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. Таким образом, можно сказать, что на первом цикле переработки ультразвуковое воздействие приводит к уменьшению размеров частиц дисперсной фазы, что способствует лучшему распределению их в объеме матрицы. Можно предположить, что отмеченное формирование фазовых структур полимерных композиций, обработанных УЗ на 1 цикле, при дальнейшем ультразвуковом воздействии будут протекать явления связанные с механизмом астабилизации жидкого цилиндра. Наши предположения доказываются результатами электронной микроскопии второго цикла ультразвуковой обработки, представленными на рисунках 3.41, 3.43, 3.45, 3.47. Контрольные образцы показаны на рисунках 3.42, 3.44, 3.46, 3.48.

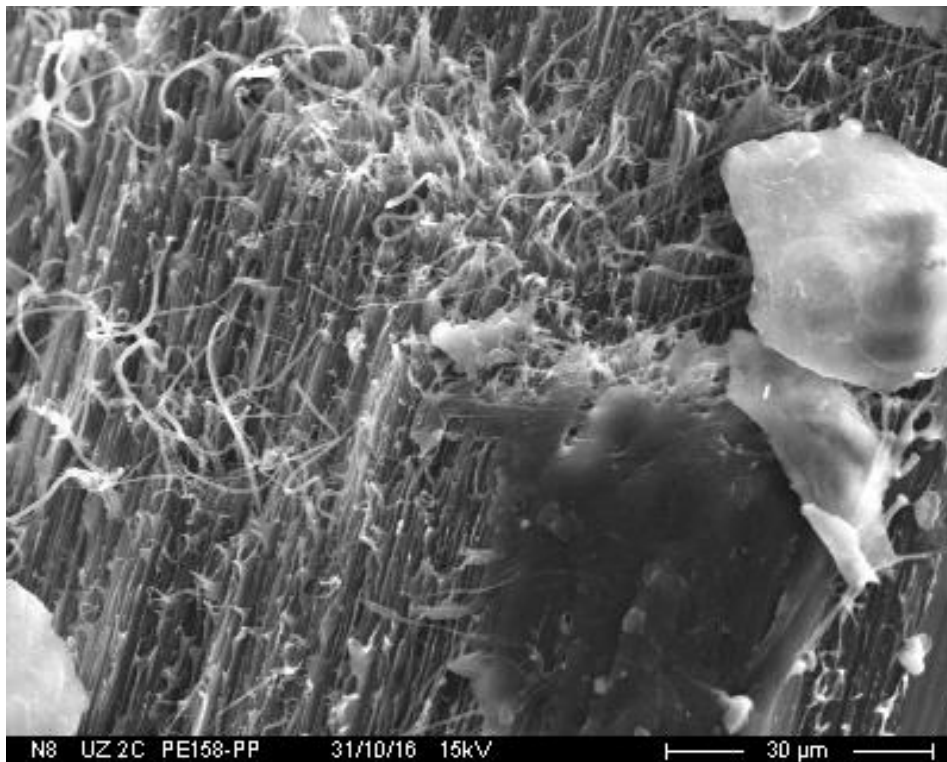


Рисунок 3.41 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции, обработанной УЗ. Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 70%:30%

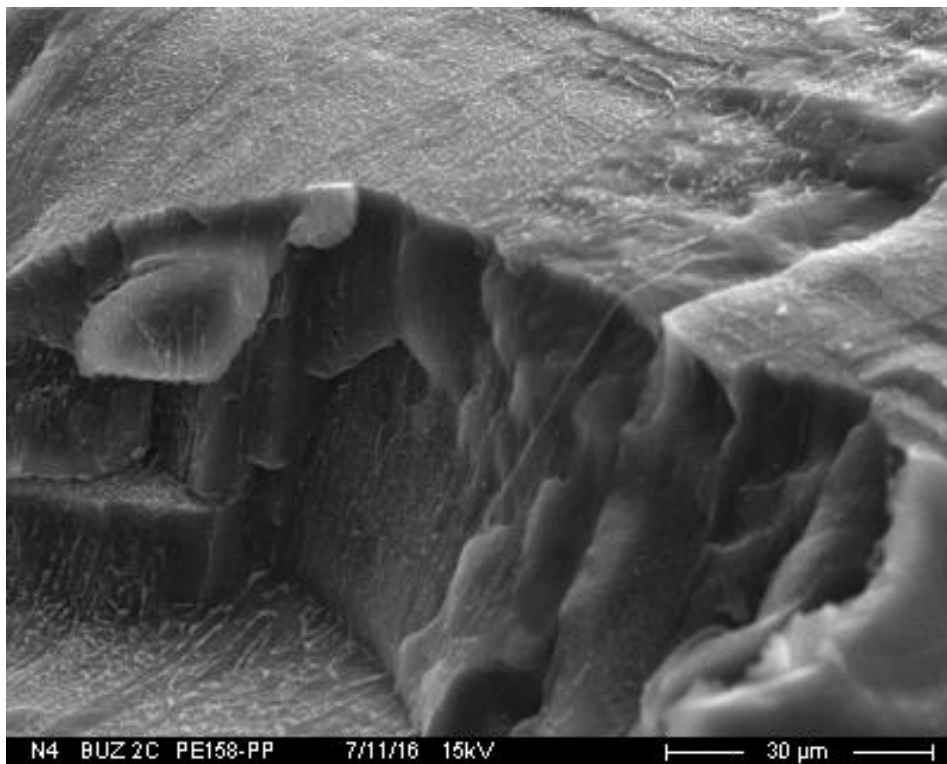


Рисунок 3.42 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 70%:30%

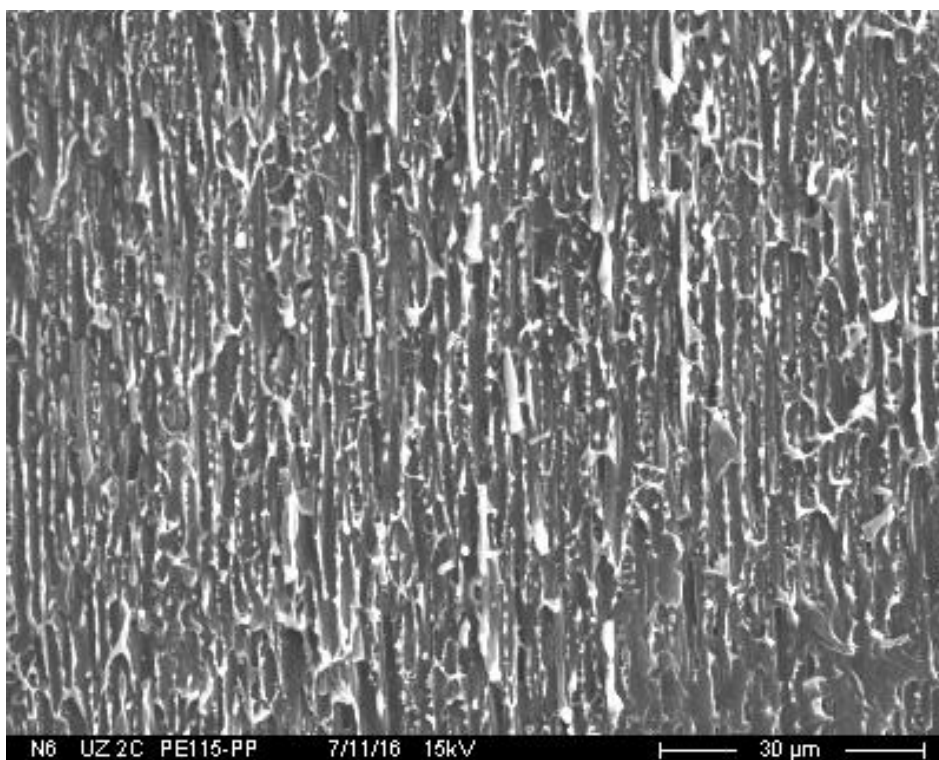


Рисунок 3.43 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции, обработанной УЗ. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 30%:70%

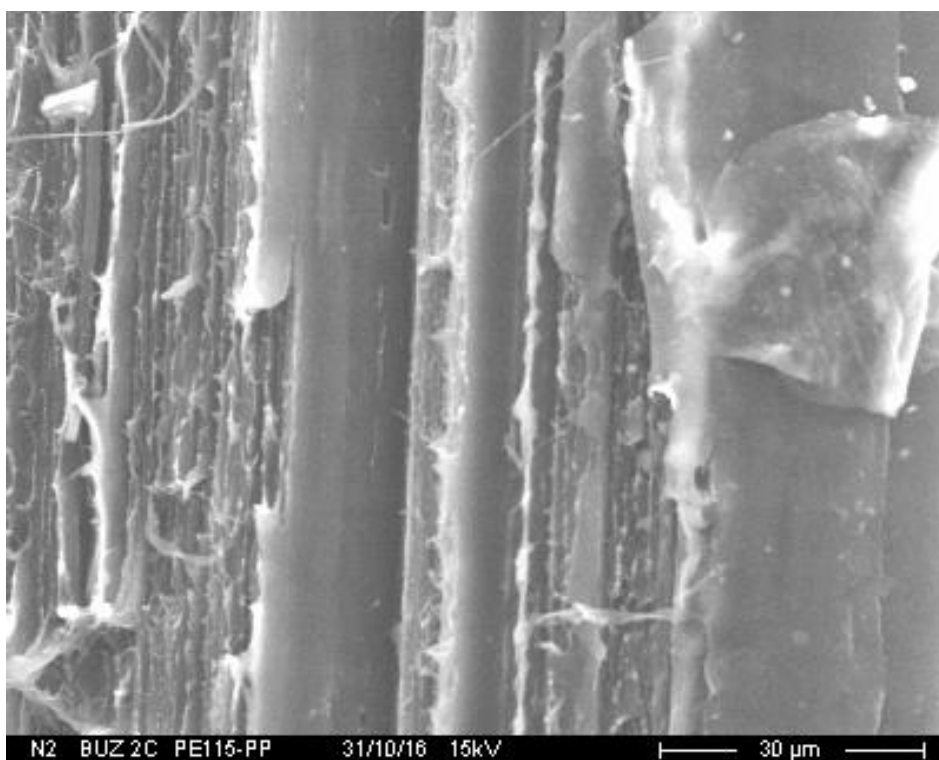


Рисунок 3.44 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 30%:70%

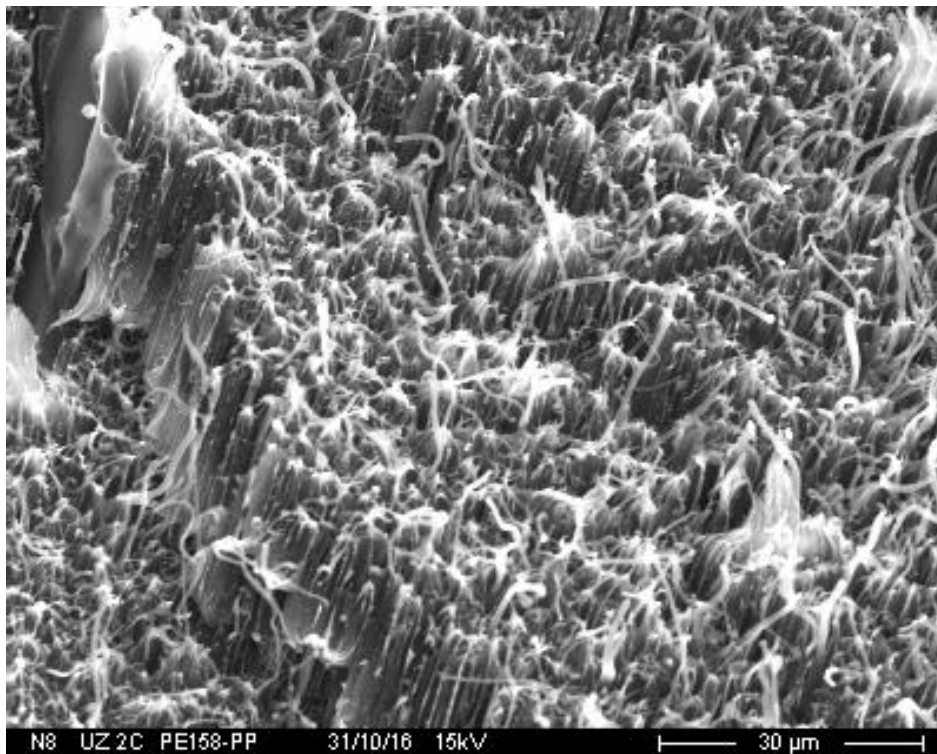


Рисунок 3.45 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции, обработанной УЗ. Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 30%:70%

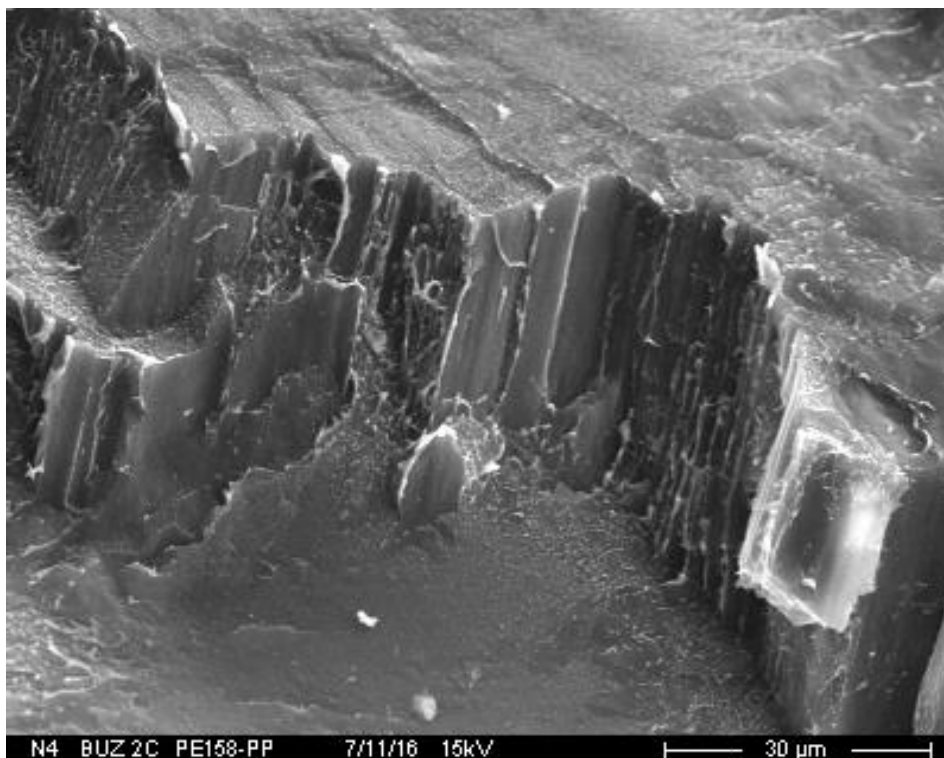


Рисунок 3.46 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 30%:70%

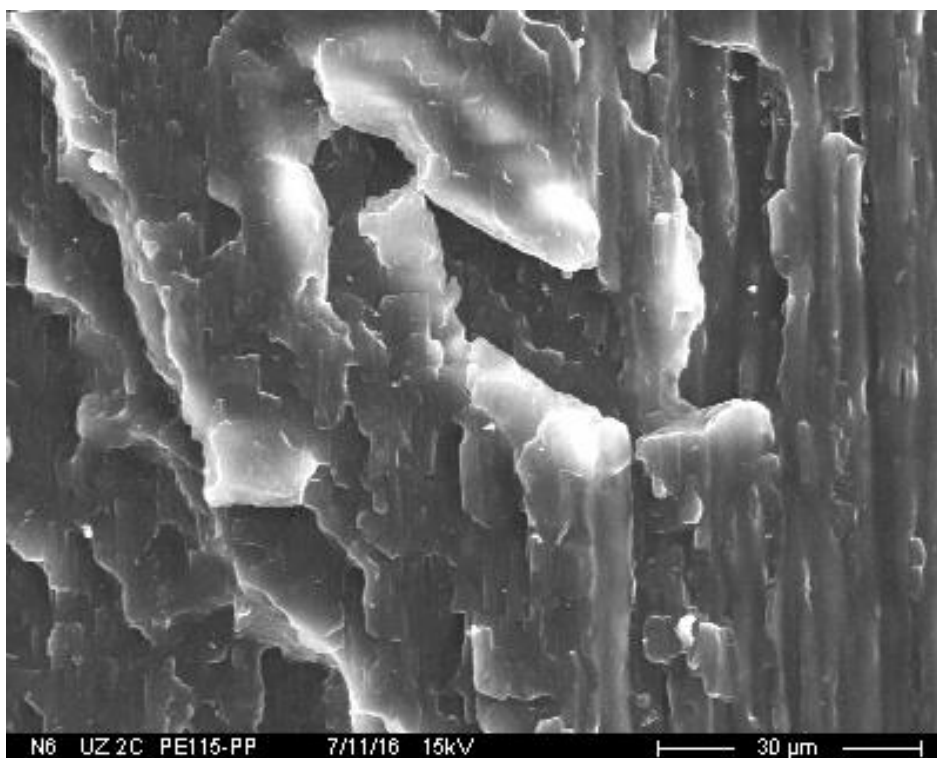


Рисунок 3.47 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции, обработанной УЗ. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 70%:30%

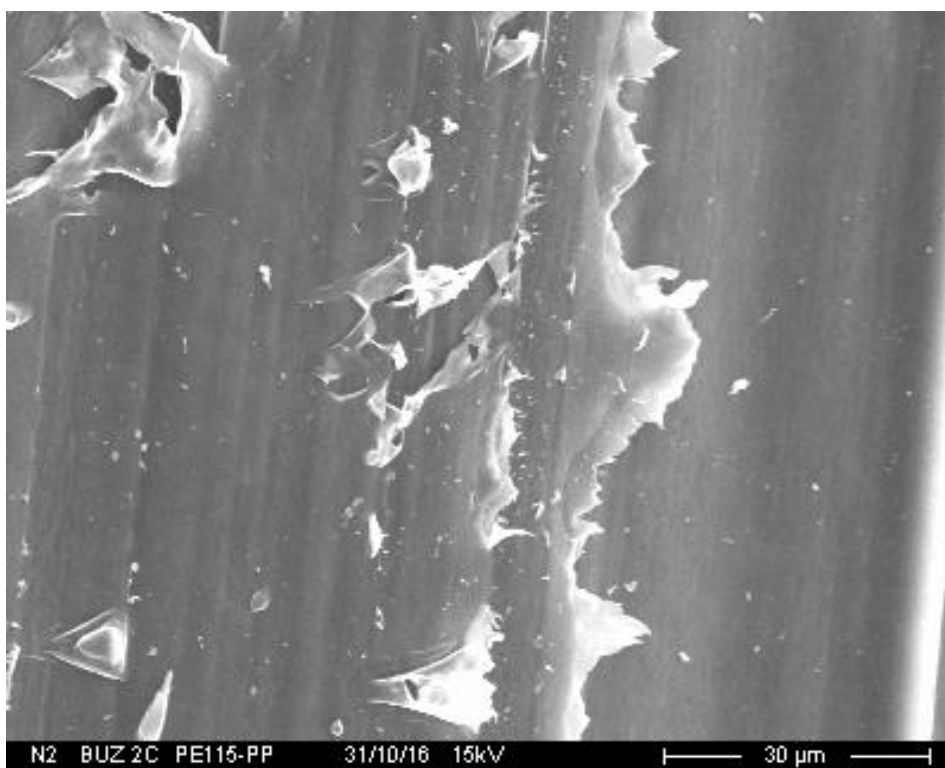


Рисунок 3.48 – Микрофотографии поверхности скола ПП-ПЭ композиции. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 70%:30%

По результатам анализа микрофотографий композиций без УЗ после второго цикла переработки (рисунок 3.48) можно отметить, что в композициях с высоким содержанием ПП 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.

3.2.4 Исследование термомеханических свойств полиолефиновых композиций

На рисунках 3.49-3.50 представлена зависимость кажущейся плотности полиолефиновых композиций от состава.

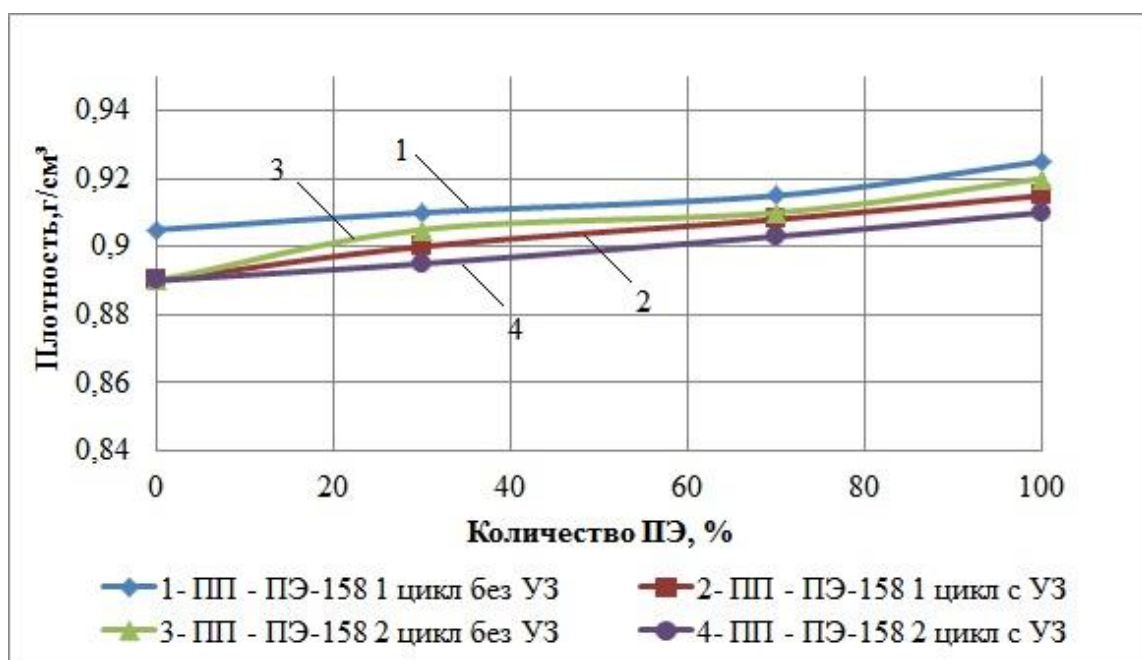


Рисунок 3.49 – Зависимость кажущейся плотности от состава композиции ПП – ПЭ-158

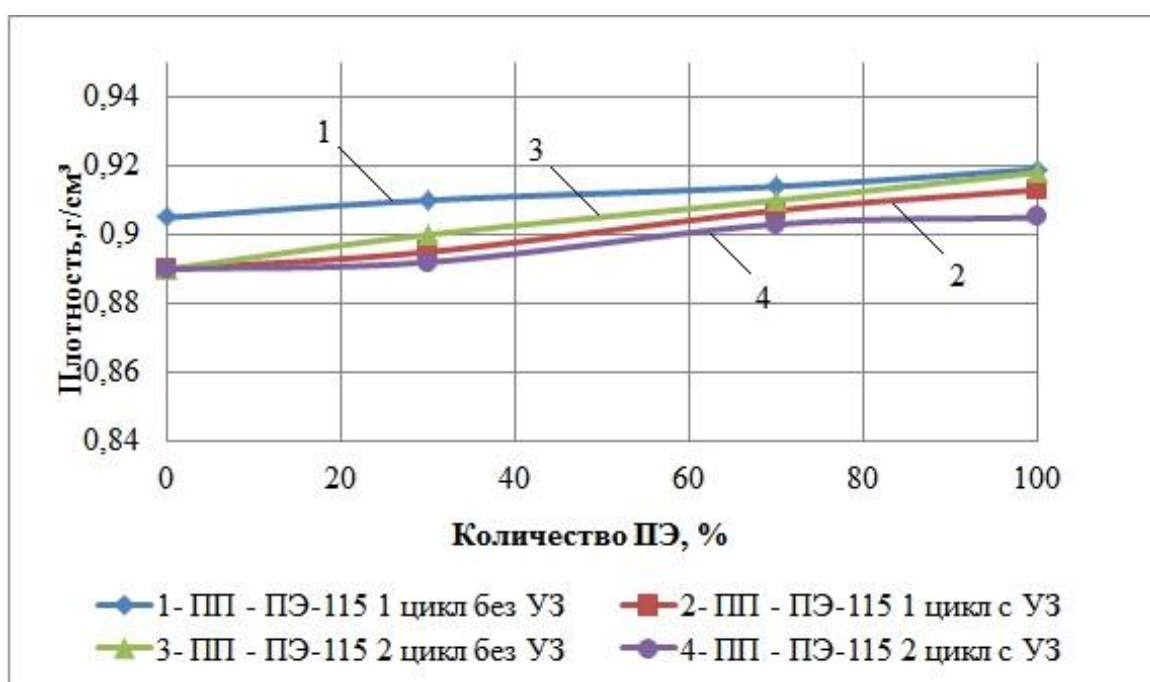


Рисунок 3.50 – Зависимость кажущейся плотности от состава композиции ПП – ПЭ-115

Полученные результаты свидетельствуют о том, 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 [143].

Для подтверждения выдвинутого предположения проводили исследования методом термомеханических кривых (рисунки 3.51-3.54).

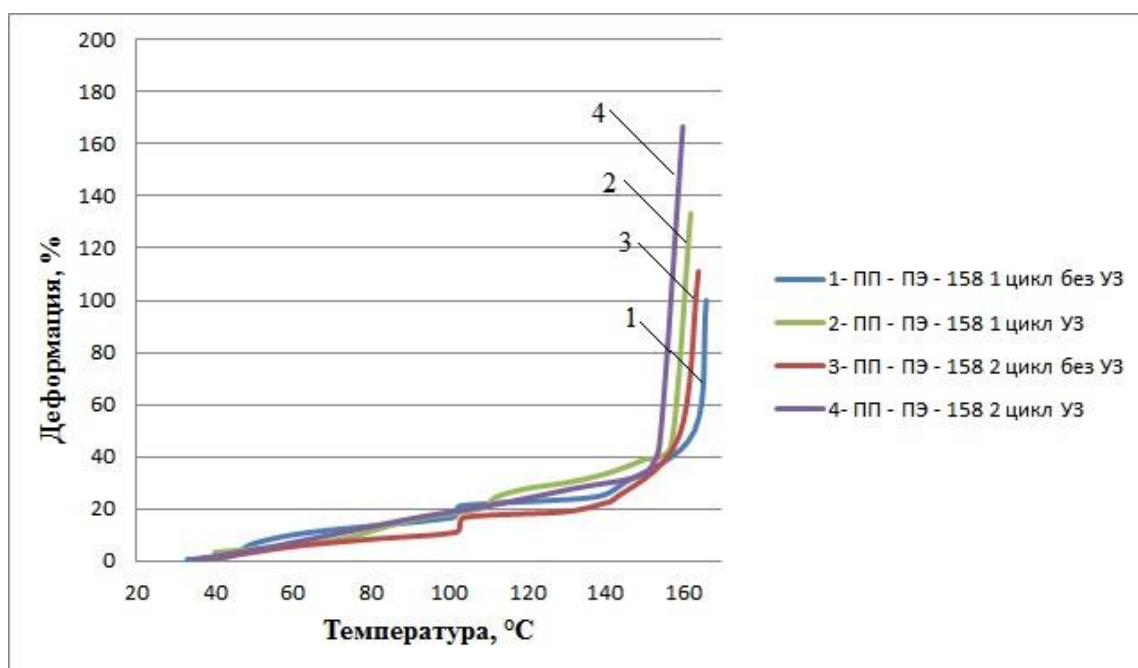


Рисунок 3.51 –Термомеханическая кривая композиции ПП – ПЭ-158. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 30%:70%

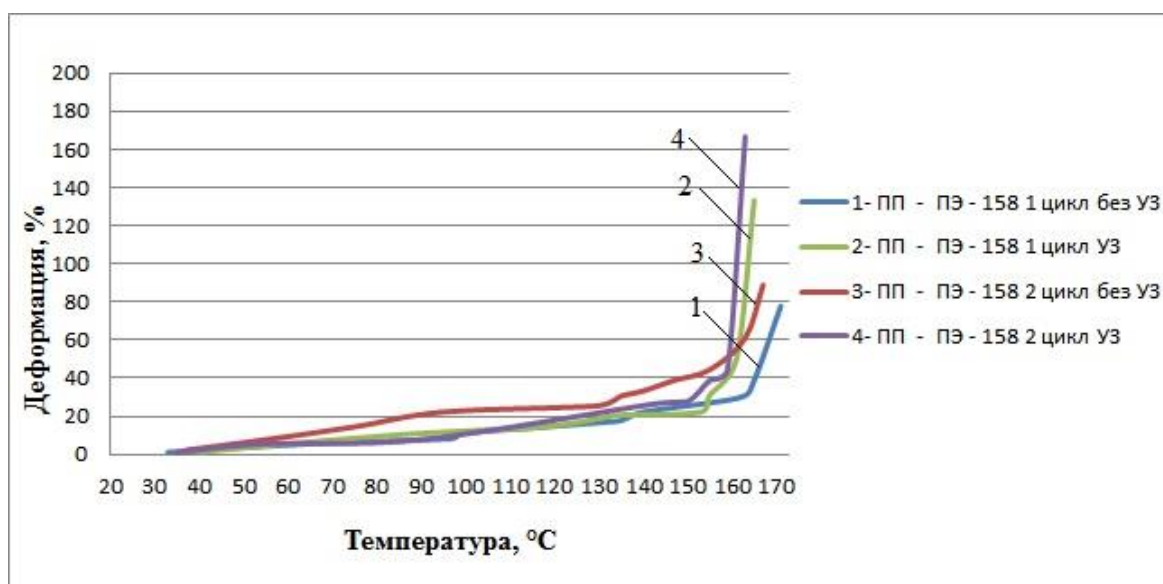


Рисунок 3.52 –Термомеханическая кривая композиции ПП – ПЭ-158. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 70%:30%

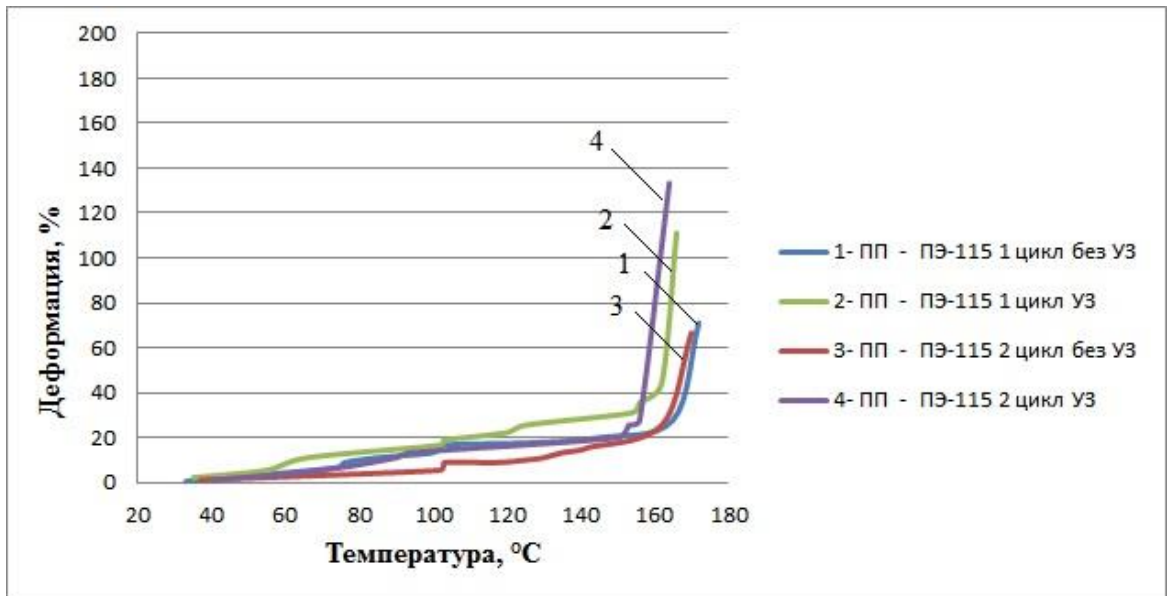


Рисунок 3.53 –Термомеханическая кривая композиции ПП – ПЭ-115. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 30%:70%

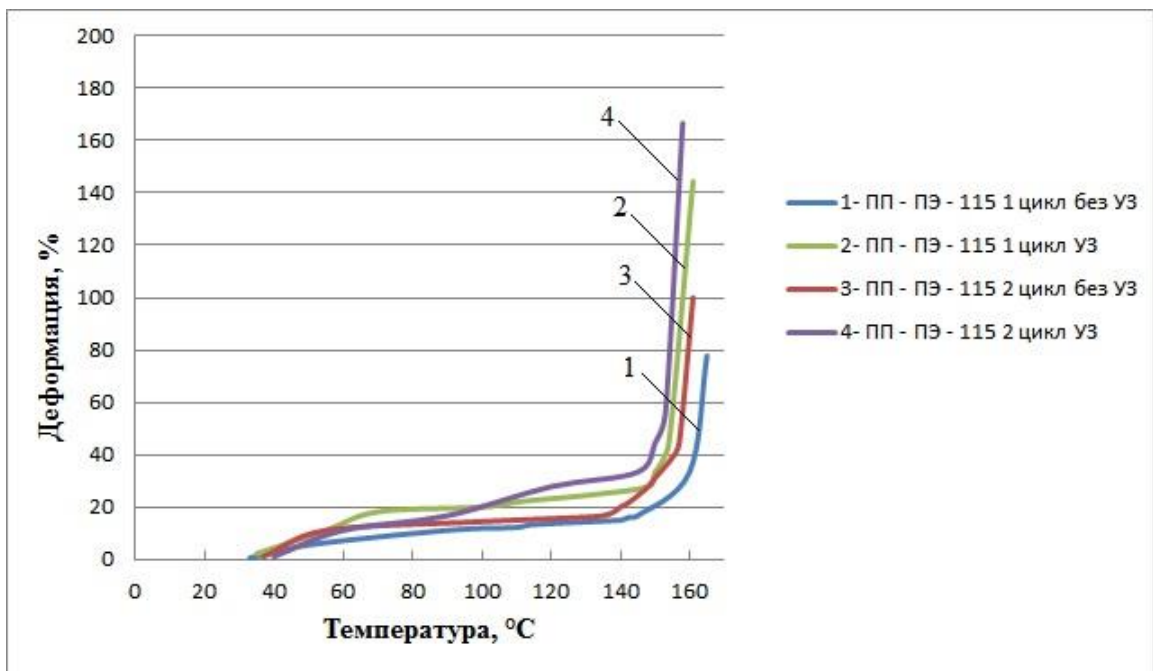


Рисунок 3.54 –Термомеханическая кривая композиции ПП – ПЭ-115. Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 70%:30%

В таблице 3.4 представлены значения температуры плавления и деформации разрушения.

Таблица 3.4 – Значения $T_{пл}$ и деформации разрушения полиолефиновых композиций

Материал	Температура плавления, °C		Деформация разрушения, ϵ_p , %	
	без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ
ПП/ПЭ158 30/70 1ц	166±1	162±1	100±1	167±1
ПП/ПЭ158 30/70 2 ц	163±1	158±1	112±1	189±1
ПП/ПЭ158 70/30 1 ц	168±1	164±1	78±1	134±1
ПП/ПЭ158 70/30 2 ц	165±1	160±1	90±1	168±1
ПП/ПЭ115 30/70 1 ц	164±1	160±1	71±1	145±1
ПП/ПЭ115 30/70 2 ц	161±1	157±1	100±1	165±1
ПП/ПЭ115 70/30 1ц	167±1	162±1	76±1	124±1
ПП/ПЭ115 70/30 2 ц	163±1	158±1	89±1	156±1

Из данных результатов следует, что температура плавления композиций соответствующих циклов переработки, полученных с применением ультразвукового воздействия, ниже в среднем на 4-5 °C, чем у образцов без УЗ, а повторная переработка снижает данный показатель еще примерно на 3°C. Ультразвуковое воздействие на расплавы полиолефиновых композиций приводит к увеличению их деформационных свойств на 60-80%, что подтверждает предположение о формировании фазовых структур с равномерным распределением компонентов в полимерной системе. Следует также отметить, что увеличение доли аморфной фазы может приводить к явлениям изменения химической структуры полимеров данной системы, вследствие осуществления окислительных процессов в данных областях. Поэтому на следующем этапе работы были проведены исследования влияния ультразвукового воздействия на химическую структуру полиолефиновых композиций.

3.2.5 Исследование влияния ультразвукового воздействия на химическую структуру полиолефиновых композиций

Используя метод ИК-спектроскопии проведены исследования химической структуры полимерных смесей. На рисунках 3.55-3.58 приведены ИК-спектры исследуемых полиолефиновых смесей.

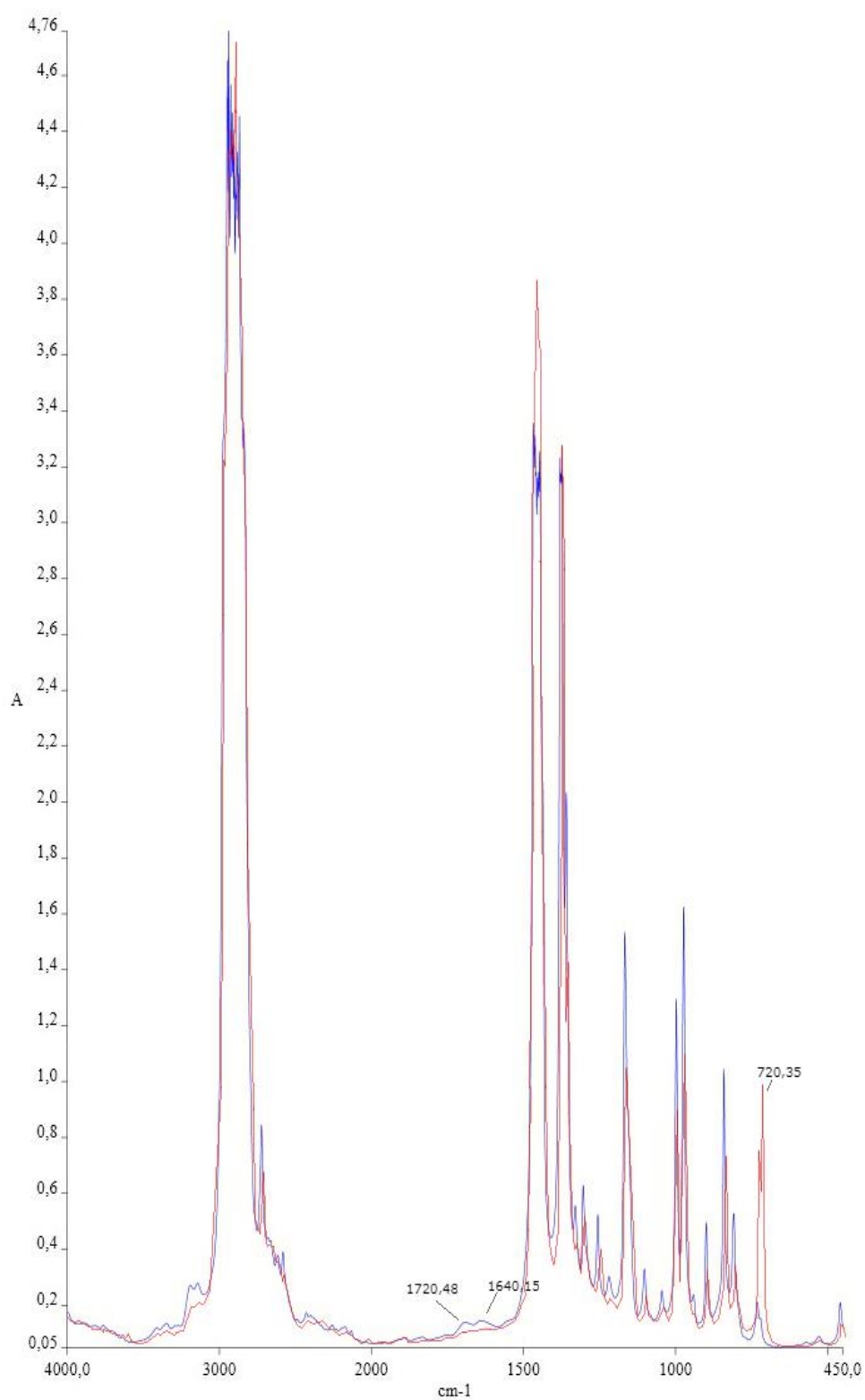


Рисунок 3.55 – ИК спектры композиции ПП – ПЭ-115; без УЗ (синий), с УЗ (красный). Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 70%:30%

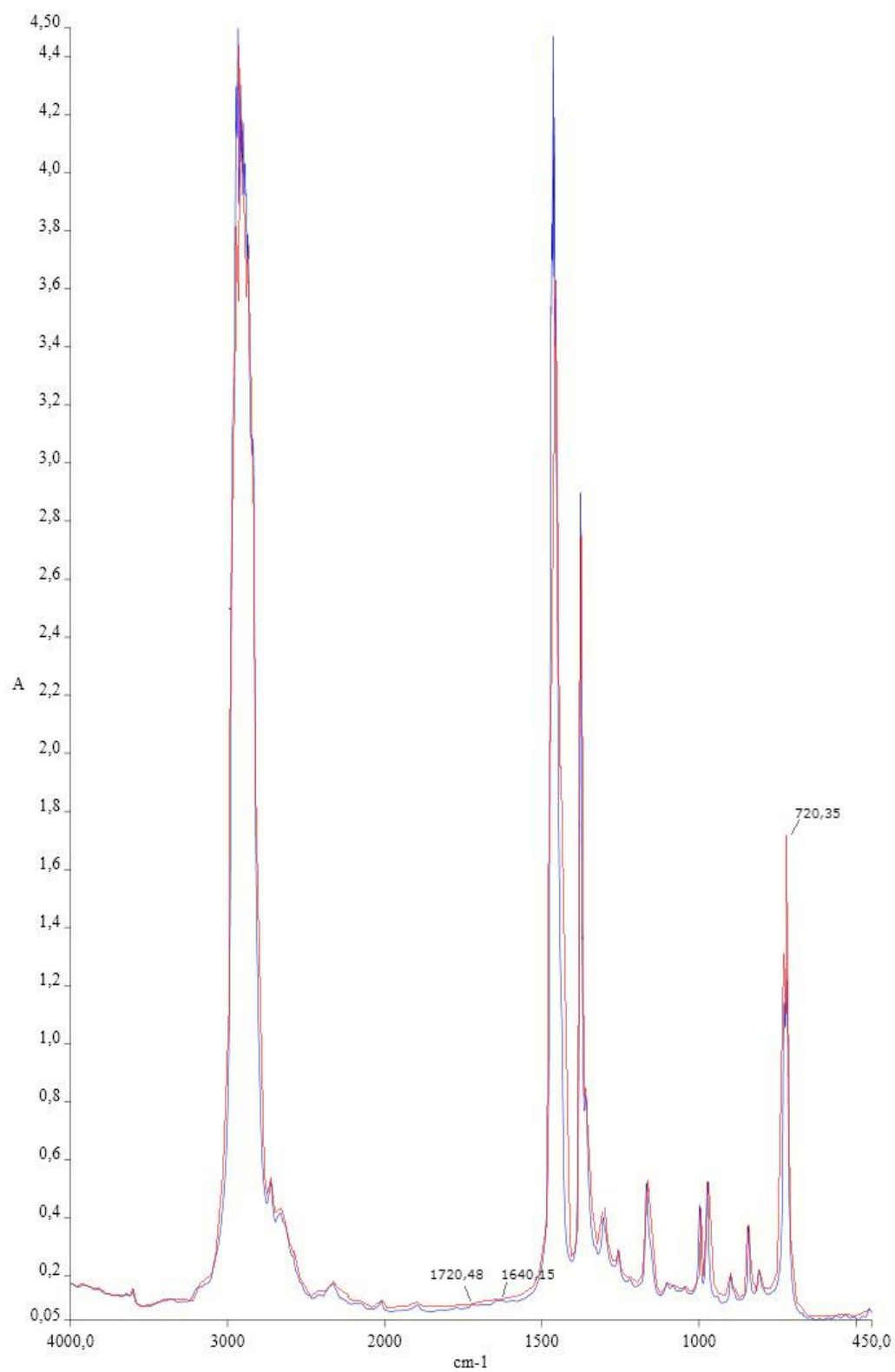


Рисунок 3.56 – ИК спектры композиции ПП – ПЭ-115; без УЗ (синий), с УЗ (красный). Состав композиции: ПП:ПЭ-115 – 30%:70%

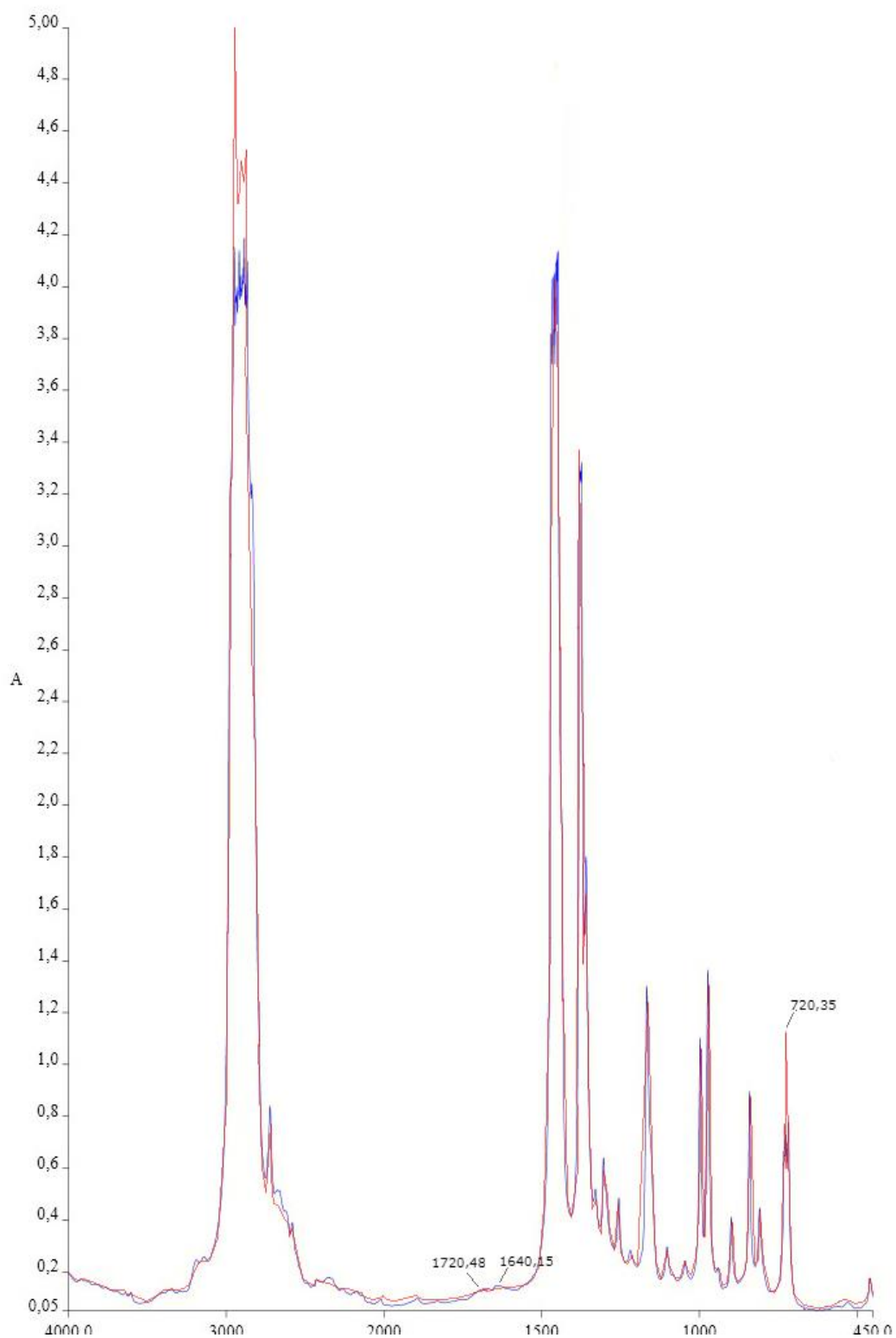


Рисунок 3.57 – ИК спектры композиции ПП – ПЭ-158; без УЗ (синий), с УЗ (красный). Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 70%:30%

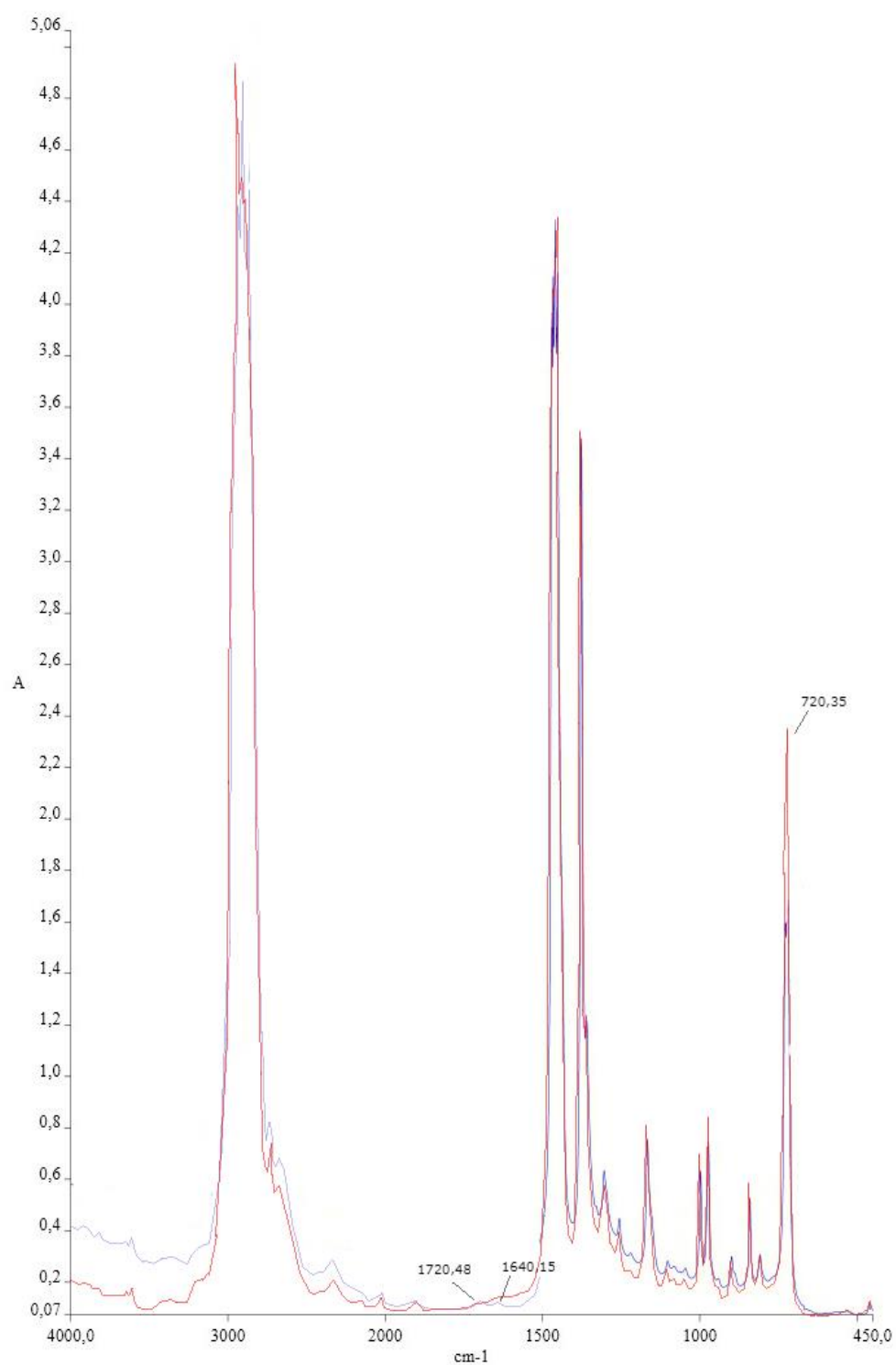


Рисунок 3.58 – ИК спектры композиции ПП – ПЭ-158; без УЗ (синий), с УЗ (красный). Состав композиции: ПП:ПЭ-158 – 30%:70%

При сравнительном анализе ИК- спектров композиций без УЗ можно

наблюдать характерные для кислородсодержащих групп пики в области валентных колебаний 1640см^{-1} и 1720см^{-1} , как на первом, так и на втором циклах переработки, тогда как у композиций, полученных с применением ультразвукового воздействия данные пики имеют минимальный размер или отсутствуют. Размер пика в области валентных колебаний 720см^{-1} , соответствующий группе $(\text{CH}_2)_x$, имеет существенно больший размер для образцов, полученных с применением ультразвукового воздействия.

Для анализа ИК-спектров полиолефиновых композиций использовали суммарный индекс кислородсодержащих групп (таблица 3.5)

Таблица 3.5 - Значения суммарного индекса кислородсодержащих групп и групп CH_2

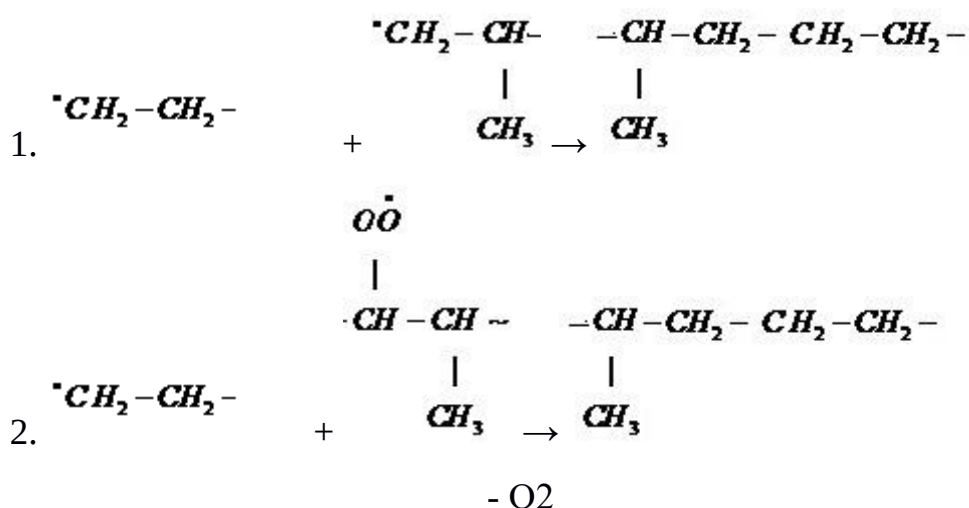
Материал	Цикл переработки	Суммарный коэффициент кислородсодержащих групп		Группа CH_2	
		D1650/D1460 + D1720/D1460		D720/D1460	
		без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ
ПП(70%)-ПЭ - 115 (30%)	1цикл	0,012	0,011	0,26	0,3
	2 цикл	0,028	0,01	0,05	0,35
ПП(70%)-ПЭ - 158 (30%)	1цикл	0,011	0,01	0,227	0,29
	2 цикл	0,012	0,008	0,2	0,35
ПП(30%)-ПЭ - 115 (70%)	1цикл	0,005	0	0,3	0,368
	2 цикл	0,006	0	0,27	0,8
ПП(30%)-ПЭ - 158 (70%)	1цикл	0,005	0	0,45	0,5
	2 цикл	0,01	0	0,41	0,525

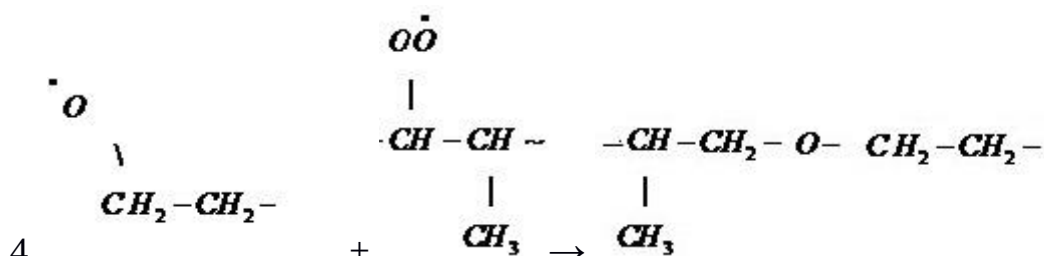
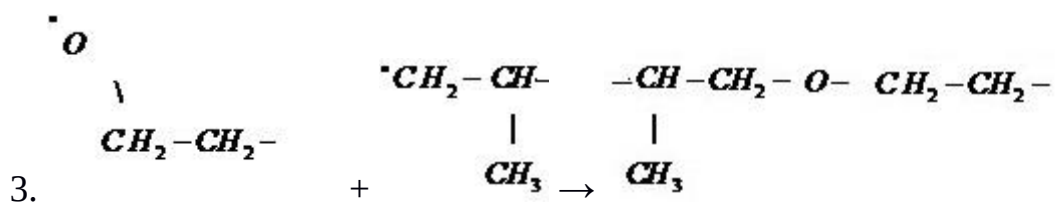
Примечание: D1720 – карбоксильная группа, D1640 – карбонильная группа, D720 – группа $(\text{CH}_2)_x$. В качестве эталона используется высота полосы поглощения 1460 см^{-1} .

Полученные результаты ИК-спектроскопии позволяют вывести следующую закономерность: суммарный коэффициент кислородсодержащих групп в образцах, без УЗ, увеличивается от кратности переработки, причем, увеличение доли ПП в композициях повышает этот показатель. Можно предположить, что при многократной переработке в ПП интенсифицируются процессы деструкции, что коррелируется с исследованиями вязкости данных образцов (глава 3.2.2). Полимерные композиции, полученные с применением ультразвукового воздействия, имеют обратную зависимость – снижение значений суммарного индекса кислородсодержащих групп от цикла к циклу переработки для полиолефиновых смесей, содержащих ПЭ-158. Для смесей, содержащих ПЭ-115, наблюдается отсутствие на ИК-спектрах пиков в областях валентных колебаний 1640см^{-1} и 1720см^{-1} .

Повторная переработка полимерных смесей без УЗ приводит к снижению пика в областях валентных колебаний соответствующих связям $(\text{CH}_2)_x$, независимо от состава композиций. В образцах смесей, полученных с применением ультразвукового воздействия, прослеживается увеличение этого показателя. Наибольшее увеличение площади пика в областях валентных колебаний соответствующих связям $(\text{CH}_2)_x$ происходит в композициях с содержанием ПП – ПЭ-115 30%:70% соответственно.

Можно предположить, что процесс, протекающий с увеличением $(\text{CH}_2)_x$ групп, будет осуществляться по следующим схемам:





- O₂

Данные реакции предполагают, что 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 (глава 3.2.3)

Таким образом, можно отметить, что ультразвуковое воздействие на расплавы полиолефиновых композиций сопровождается снижением вязкости расплава полимерной смеси, уменьшением кислородсодержащих групп и увеличением групп (CH₂)_x, что в свою очередь влияет на равномерное распределение одного полимера в другом и приводит к увеличению интервала технологической совместимости.

3.2.6 Апробация технологии переработки полиолефиновых отходов при ультразвуковом воздействии

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). Температурный режим переработки указан в главе 2.

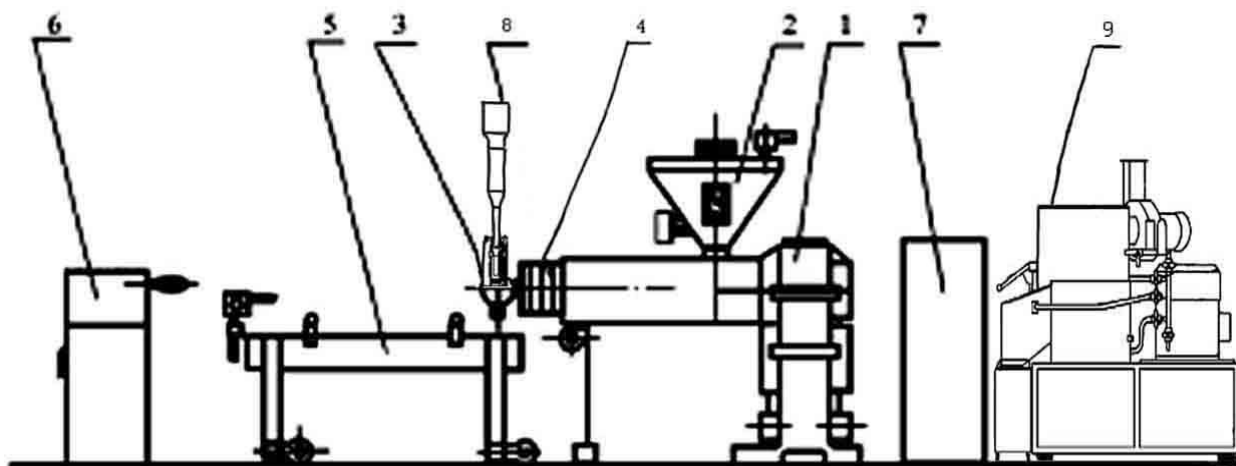
В таблице 3.6 представлены обобщенные данные физико-механических характеристик и реологических свойств полиолефиновых композиций.

Таблица 3.6 - Значения разрушающего напряжения, относительного удлинения при разрыве и показателя текучести расплава полиолефиновых композиций

Материал	ПТР, г/10мин		G _p , МПа		E _p , %	
	без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ
ПП/ПЭ158 30/70 1ц	5,7±1	7,7±1	18±1	23±1	382±1	503±1
ПП/ПЭ158 30/70 2 ц	5,8±1	8,5±1	17±1	23±1	291±1	574±1
ПП/ПЭ158 70/30 1 ц	5,2±1	6,2±1	10±1	26±1	249±1	441±1
ПП/ПЭ158 70/30 2 ц	6±1	7,5±1	5±1	25±1	201±1	492±1
ПП/ПЭ115 30/70 1 ц	7,3±1	8,3±1	14±1	20±1	253±1	402±1
ПП/ПЭ115 30/70 2 ц	7,8±1	9,6±1	12±1	18±1	209±1	434±1
ПП/ПЭ115 70/30 1ц	5,5±1	6,6±1	17±1	27±1	212±1	371±1
ПП/ПЭ115 70/30 2 ц	6,4±1	7,7±1	16±1	25±1	181±1	403±1

Рекомендации: переработка полиолефиновых смесей может осуществляться в широком интервале компонентов ПЭ-ПП композиции.

Используя полученные результаты, проводили переработку производственных отходов полиэтилен-полипропиленовых пленок (брак, приладка) и кромок по технологии, представленной на рисунке 3.59.



1 - экструдер; 2 - бункер-питатель; 3 - экструзионная головка; 4 - фильтр шибберный; 5 - ванна; 6 - устройство приемно-гранулирующее; 7 - система контроля и регулирования температуры; 8 - ультразвуковая виброприставка; 9 - агломератор.

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 (Приложение А).

На основании этого можно рекомендовать использование технологии ультразвуковой обработки расплавов полиолефинов для получения изделий с высокими физико - механическими характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кахраманлы, Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе / Ю.Н. Кахраманлы – Баку: «ЭЛМ», 2013. 152с.
2. Ермаков, С. Н., Т. П. Кравченко // Пластические массы. – 2012. – № 4. – С. 32–39.
3. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров / В.Н. Кулезнев – М.: Химия, 1980. – 304 с.
4. Симионеску, К. Механохимия высокомолекулярных соединений / К. Симионеску, К., Опреа под ред. Н.К. Барамбойма. – М.: Мир, 1970. – 357 с.
5. Барамбойм, Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм – М.: «Химия», 1978. – 384 с.
6. Калинская, Т.В. Окрашивание полимерных материалов / Т.В. Калинская Л.: Химия, 1985. – 184 с.
7. Суворова, А.И. Учебно-методический комплекс дисциплины «Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов» [Электронный ресурс] / А. И. Суворова, И. С. Тюкова ; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ «Экология и природопользование» [и др.]. – Екатеринбург: [б. и.], 2008.
8. Вологжанина, С.А., Иголкин А.Ф. Упаковочные материалы в пищевых отраслях// Учеб.-метод. пособие/ С.А. Вологжанина, А.Ф. Иголкин. – СПб.: Университет ИТМО, 2015. – 41 с.
9. Васильев, Д.А. Товароведение упаковочных материалов и тары для продовольственных товаров: методические указания по изучению дисциплины и выполнению контрольной работы / Д.А. Васильев, Н.А. Феоктистова. – Ульяновск, УГСХА, 2008. – 39с.
10. Клинков, А.С. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов / А.С. Клинков, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г.

- Однолько. – Тамбов: ТГТУ, 2010. – 100 с.
11. Одесс, В.И. Вторичные ресурсы: хозяйственный механизм использования / В.И. Одесс – М.: Экономика, 1988. – 15 с.
 12. Кузнецов, В.Л. Экологические проблемы твердых бытовых отходов / Сбор. Ликвидация. Утилизация // Уч. пособие / В.Л. Кузнецов, Н.М. Крапильская, Л.Ф. Юдина. – М.: ИПЦ МИКХиС, 2005. – 53 с.
 13. Рахимов, М. А. Проблемы утилизации полимерных отходов // Фундаментальные исследования. / М.А. Рахимов, Г.М. Рахимова, Е.М. Иманов. – 2014. – № 8–2. С.331–332.
 14. Мозговой, И.В. Полимерные материалы. Свойства, качество, управление качеством, технология производства: монография / И.В. Мозговой, А.Г. Нелин. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. – 100 с.
 15. Шерышев, М.А. Производство изделий из полимерных листов и пленок / М.А. Шерышев. – СПб.: НОТ, 2011. – 556 с., ил.
 16. Лобачева, Г. К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки / Г. К. Лобачева. – Учеб. пособие – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2005. – 176 С.
 17. Буряк, В.П. Вторичные полимерные материалы / Буряк В.П. // Полимерные материалы. – 2006. – №12. стр.16–22.
 18. Семенов, Г.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов./ Г.В. Семенов, В.В. Ананьев, И.А. Кирш, Г.К. Хмелевский, М.И. Губанова. – М.: МГУПБ, 2006. – 133с.
 19. Шайерс, Д. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика /Д. Шайерс. – М.: НОТ, 2014.- 640 с.: ил.
 20. Бобович, Б.Б. Переработка отходов производства и потребления // Справочное издание / Б.Б. Бобович, В.В. Девяткин. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 496с, ил.
 21. Бабаев, В.Н. Полимерные отходы в коммунальном хозяйстве города// Уч. пособие / В.Н. Бабаев, И.В. Коринько, Л.Н. Шутенко, Коллектив авторов. – Харьков: ХНАГХ, 2004. – 375 с. Ил.

22. Шах, В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения / В. Шах; пер. с англ. А.Я. Малкина. – СПб.: НОТ, 2009. – 732 с., ил.
23. Лобачева, Г.К. Вторичные ресурсы: проблемы, перспективы, технология, экономика // Уч. пособие / Г.К. Лобачева, В.Ф. Желтобрюхов, Л.И. Кутянин, Н.И. Перминова. – Волгоград: изд. ВолГУ, 1999. – 180 с.
24. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг; Пер. с англ. А. П. Коробко, А. В. Вакулы. – М.: «Химия», 1979. – 440 с.: ил.
25. Сова, Н.В. Реакционная модификация вторичного полиэтилентерефталата / Н.В. Сова, Б.М. Савченко, В.О. Пахаренко // Пластические массы. 2008. 5. С. 50–52.
26. Ермаков, С.Н. Получение композиционных материалов на основе вторичных полимеров методом реакционной экструзии / С.Н. Ермаков, М.Л. Кербер, Т.П. Кравченко, В.В. Осипчик, Ю.В. Олихова // Пластические массы. 2006. 5. С.
27. Голд, Р.Ф. Многокомпонентные полимерные системы / Р.Ф. Голд, пер. с англ. Ю.Н. Панова под ред. А.Я. Малкина и канд. хим. наук Кулезнева В.Н. – М.: «Химия», 1974. 328 с.
28. Blackadder, D.A. Characterization of blends of high density polyethylene with isotactic polypropylene // Makromolek. Chem. 1981. V. 132. P. 1271-1282.
29. Kojima M., Satake H. Morphological and structural features of heat-treated drawn polypropylene / high-density polyethylene blends // J. Macromol.Sci. Phys. 1984. V. B22. P. 285-294.
30. Nishio Y., Yamane T., Takahashi T. Crystallization behavior of high-density polyethylene in an oriented blend with polypropylene // J. Macromol.Sci. Phys. 1984. V. B23. № 1. P. 17-27.
31. Petermann J., Broza G., Rieck U., Kawaguchi A. Epitaxial interfaces in semi-crystalline polymers and their application // Journal of Material Science. 1987. V. 22. P. 1477-1481.
32. Yan S., Petermann J., Yang D. Epitaxial behavior of HDPE on the boundary of

- highly oriented iPP substrates // *Colloid Polym. Sci.* 1995. V. 273. P. 842-847.
33. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.4: Полимерные-Трипсин/ Редкол.: Зефиоров Н. С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская. энцикл. , 1995. – 639 с.: ил., С.371
 34. Лимпер, А. Производство резиновых смесей / А.Лимпер. – СПб.: Профессия, 2013.- 264 с.: ил.
 35. Лонг, Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников/ под ред. Ю.Лонг.; пер. с англ. В.Н.Кулезнев. – М.: НОТ, 2013. – 464 с.: ил.
 36. Богданов, В.В. Основы технологии смешения полимеров / В.В. Богданов, В.И. Метелкин, С.Г. Савватеев, под редакцией д-ра техн.наук, проф. В.Н. Красовского. – Л.: Химия, 1979. – 192 с.
 37. Ричардсон, М. Промышленные полимерные композиционные материалы / М. Ричардсон. Пер. с англ./Под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 472с., ил. – Лондон: Эплайд Сайенс Паблишер, 1977.
 38. Кирпичников, П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович – изд. 2-е, пер. Л.: Химия, 1975. – 424 с.: ил.
 39. Лазарева, Т.К. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов / Т.К. Лазарева, С.Н. Ермаков, Т.П. Кравченко, В.А. Костягина // *Успехи в химии и химической технологии.* – М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2010. – Т. 24. – №4(109).
 40. Трофимова, Г.М. Влияние условий получения резинопластов на основе резиновой крошки и ПЭНП на их механические свойства / Г.М. Трофимова, Д.Д. Новиков, Л.В. Компаниец, Э.В. Прут // *Пластические массы.* 2002. №1. С.38-39
 41. Чалых, А.Е. Диаграммы фазового состояния в полимерных системах / А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, Ю.М. Михайлов. М.: изд-во «Янус», 1998. – 216с.
 42. Русинова, Е.В. Физико-химические аспекты совместимости полимеров в

- деформируемых смесях и растворах/ Е.В. Русинова// Диссертация на соискание степени доктора химических наук. – Екатеринбург: Институт высокомолекулярных соединений, 2007. – 276 с.
43. Пол Д. Полимерные смеси / Д. Пол, С. Ньюмен, Пер. с англ. Ю. К. Годовского, В. С. Папкова. –М.: Мир, 1981. - 552 с.
 44. Оганесов, Ю.Г Структура и физико-механические свойства смесей из ПВХ с бутадиенакрило-нитрильным эластомером/ Ю.Г. Оганесов, В.Н. Кулезнев, С.С.Воюцкий // Высокомолекулярные соединения.1970. сер. Б, т. 12, №9,с.691-693.
 45. Кулезнев, В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев. – М.: НОТ, 2014. – 216 с.: ил.
 46. Нвабунма, Д. Композиты на основе полиолефинов / под ред. В.Н. Кулезнева. – М.: НОТ, 2014. – 744 с.
 47. Кабанов, В.А. Энциклопедия Полимеров. / Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред.)[и др.] // Т.3 Полиоксадиазолы–Я. М.: Сов. Энци., 1977. – 1152 стр. с ил.
 48. Портной, К.И. Структура и свойства композиционных материалов / К.И. Портной, С. Е. Салибеков, И. Л. Светлов, В. М. Чубаров, – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.
 49. Шварц, А.Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А.Г. Шварц, Б.Н. Динзбург – М.: Изд. Химия, 1972. – 224с.
 50. Тейтельбаум, Б.Я. Термомеханический анализ полимеров / Б.Я. Тейтельбаум. – М.: Наука, 1979. – 236 с.
 51. Нестеров, А.Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров/ А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов. – Киев: Наука Думка, 1984. – 300 с.
 52. Кулезнев, В.Н. Основы технологии переработки пластмасс / В.Н. Кулезнев, В.К. Гусев. – М.: Химия, 1995. – 528 с.
 53. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия полимеров / С.С. Воюцкий. – М.: Ростехиздат, 1964. – 244 с.
 54. Жазаева, Е.М. Влияние термической обработки на макроскопические

- характеристики смесей полимеров / Е.М. Жазаева. – Нальчик: КБГУ им. Х.М. Бербекова, 2015. – 158 с.
55. Беспалов, Ю.А. Многокомпонентные системы на основе полимеров / Ю.А. Беспалов, Н.Г. Коноваленко. – Л.: Химия, 1981. – 88 с., ил.
56. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, Кулезнев В.Н. – Изд. 2-е, переработ. и доп. учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1972.
57. Комаров, Г.В. Способы соединения деталей из пластических масс / Г.В. Комаров. – М.: Химия, 1979. – 288с.
58. Иванчев, С.С. Радиальная полимеризация / С.С. Иванчев – Л.: Химия, 1958 – 280с.
59. Яковлев, А.Д. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе / В.Ф. Здор, В.И. Каплан. – Изд-во Химия, Л.: 1971, – 256с.
60. Аверко-Антонович, Ю.О. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. Пособие / Ю.О. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002 – 604с.
61. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов / Ю.Д. Семчиков. – М.: Академия, 2003. – 368с.
62. Павлов, Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях / – М.: Химия, 1982. – 224с.
63. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256с.
64. Попов, А.А. Окисление ориентированных и напряженных полимеров / Н.Я. Рапопорт, Г.Е. Заиков. – М.: Химия, 1987. – 229с. Ил.
65. Коршак, В.В. Синтетические гетероцепные полиамиды / В.В. Коршак, Т.М. Фрунзе. – М.: Изд. АН СССР, 1962 – 523 с.
66. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов / Э.И. Кириллова, Э.С. Шульгина. – Л.: Химия, 1988. – 240с.
67. Денисов, Е.Т. Ингибирование цепных реакций / Е.Т. Денисов, В.В. Азатян М.: Черноголовка, 1997. – 266с.

68. Прут, Э.В. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе / Э.В. Прут, А.Н. Зеленецкий // Успехи химии – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 72–87.
69. M. E. Henstock, K. Seidl. Recycling of Plastic Materials, ChemTec Publishing, Toronto, 1993, 139.
70. M. Kostadinova Loutcheva, M. Proietto, N. Jilov. Polymer Degradation and Stability, 1997, 57, 77. –1997, Elsevier
71. Ла Мантия, Ф.П. Вторичная переработка пластмасс / Ф.П. Ла Мантия, пер. с англ. под ред. Заикова Г.Е. – СПб.: Профессия, 2007. – 400с.
72. Швецов, Г.А. Технология переработки пластических масс / Г.А. Швецов, Д.У. Алимова, М.Д. Барышникова. – М.: Химия, 1988. – 512с.
73. Андрианов, К.А. Синтез и модификация полимеров / К.А. Андрианов – М.: Наука, 1976. – 223 с.
74. Провоторова, Д.А. Физико-химическая комплексная модификация непредельных каучуков с использованием микроволнового и плазмохимического воздействия. – Волгоград: ВолгГТУ, 2014. – 127с.
75. Маския, Л. Добавки для пластических масс / Л. Маския – М.: Химия, 1978. – 184с.
76. Кучерявая, С.К. Пластические массы: учеб. пособие для СПО и вузов / С.К. Кучерявая. – Минск: Технопринт, 2003. – 408с.
77. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: НОТ, 2010. – 822 с., ил.
78. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие для вузов / М.Л. Кербер и др. под ред. А.А. Берлина.- СПб.: Профессия, 2009. – 560 с., ил.
79. Кабанов, В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. – М.: Химия, 1985. – 224с.
80. Белухичев Е.В. Реакционная компатибилизация смесей поливинилхлорида с полиэтиленом в присутствии малеинового ангидрида / Е.В. Белухичев, Н.А.

- Лавров, Т.А. Лебедкина. // Материалы научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб, Издательство СПб ГТИ (технического университета), 2014. – 275 с.
81. Баранов, О.А. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров / О.А. Баранов // Успехи химии. – 1997. – Т.66. – С.972–984.
82. Кахраманлы, Ю.Н. Компатибилизаторы для несовместимых полимерных смесей полиамида с полимерами стирола/ Ю.Н. Кахраманлы, Г.С. Мартынова// Современные проблемы химической науки и образования: сб. материалов Всерос. конф. с междунар. участием, посвящённой 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева: в 2 т. – Т. II. – Чебоксары: Изд-во Чувашского университета, 2012. – 267с.
83. Кочнев, А.М. Модификация полимеров / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев – Монография. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т., 2008. – 533 с.
84. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов / В.Н. Кестельман – М.: Химия, 1980. – С. 224
85. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – Издание 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
86. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. / Под ред. Симановой С.А. – СПб.: АНО НПО Профессионал, 2004. – 838с.
87. Феттеса Е. Химические реакции полимеров / Е. Феттеса. – Том 2 Изд. – М.: Мир, 1967.
88. Зуев, Ю.С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю.С. Зуев – М.: Химия, 1986. – 264с.
89. Карпов, В.Л. Радиационная химия полимеров / ред. В.Л. Карпов. – М.: Наука, 1966г. – 407с.
90. Школина, М.А. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений / М.А. Школина. – Вып. 9. Карбоцепные полимеры. – М.:

Наука, 1967г. –852 с.

91. Бродский, А.И. Избранные труды в двух томах. Т. 2 / А.И. Бродский. – Киев: Наукова думка, 1974. –518с.
92. Поллер, З. Химия на пути в 3-е тысячелетие: Пер. с немецкого / Перевод и предисловие Васиной Н.А. – М.: Мир, 1982. – 401с.
93. Никитина, Т.С. Действие ионизирующих излучений на полимеры / Т.С. Никитина, Е.В. Журавская, А.С. Кузьминский. – М.: Госхимиздат, 1959. – 102 с.
94. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров / Дж.Оудиан. – М.: Мир, 1974. – 614с.
95. Феттес, Е. Химические реакции полимеров / Е. Феттес. – Том 1. Пер. с англ. под ред. докт. техн. наук проф. З.А. Роговина. - М.: Мир, 1967. – 504 с.
96. Кауш, Г. Разрушение полимеров / Г. Кауш – М.: Мир, 1981. – 440с.
97. Коршак, В.В. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Гетероцепные соединения / ред. В.В. Коршак. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 725с.
98. Пакшвер, А.Б. Физико-химические основы технологии химических волокон / А.Б. Пакшвер. – М.: Химия. 1972. – 432с.
99. Бартенев, Г.М. Физика полимеров./ Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. – Л.: Химия,1990. – 432с.
100. Френкель, С.Я. Проблема складывания и некоторые вопросы структурной механики ориентированных полимерных систем // Под ред. Джейл Ф. Полимерные монокристаллы. Л: Химия, 1968. – С. 524–542.
101. Маргулис, М.А. Зависимость скорости химических реакций и физико химических процессов, вызываемых кавитацией от интенсивности ультразвуковых волн / М.А. Маргулис // Акустический журнал. – 1976. – т.22. вып.4. – С. 558–567
102. Маргулис, М.А. О кинетике изменения числа кавитационных пузырьков в ультразвуковом поле / М.А. Маргулис // Акустический журнал. 1976. – т.22. вып.2.– С. 261–265

103. Smith W., Temple H. J. Phys. Chem., 1968 v.72 – № 13.
104. Маргулис, М.А. О некоторых соотношениях кавитационно диффузионной модели распространения радикалов в ультразвуковом поле / М.А. Маргулис // Акустический журнал. – 1975. – т.21. вып. 5. – С.760–770
105. Маргулис, М.А. Современные представления о природе звукохимических реакций / М.А. Маргулис // Физическая химия. – 1976. – т.50. вып.1. – С.1–18
106. Frenkel Ya.I. Acta physicochim. USSR, 1944, v.19.
107. Schmid G. Chem.Ztg, 1940, Bd. 64.
108. Schmid G. Z.Phys.Chem., 1940, 186, A.
109. Schmid G., Rommel O. Z.Electrochem., 1939, Bd. 45.
110. Кирш, И.А. Изучение воздействия ультразвуковых колебаний на свойства и структуру вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата / И.А. Кирш, Д.А. Помогова, Д.А. Согрина // Пластические массы. – 2012. – №10. – С.62–64.
111. Кирш, И.А. Изучение свойств вторичных полимерных материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы полимеров / И.А. Кирш, Д.А. Помогова // Пластические массы. – 2012. – № 1. – С.48–51.
112. Ананьев, В.В. Модификация полиэтилена, инициированная ультразвуком / В.В. Ананьева, И.А. Кирш, М.И. Губанова, Д.В. Козьмин, Г.В. Семенов // Пластические массы. – 2008. – № 6. – С.7–8.
113. Семенов, Г.В. Переработка полимерных отходов при влиянии ультразвука / Г.В. Семенов, В.В. Ананьева, И.А. Кирш, Д.В. Козьмин, М.И. Губанова // Пластические массы. – 2008. – № 10. – С.41–44.
114. Кирш, И.А. Исследование влияние ультразвука на реологические свойства полимеров различной химической природы для создания нового способа повторной переработки полимерных композиций / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Г.Е. Заиков // Вестник казанского технологического университета. – 2015. – т.18. – вып.4. – С.182–186.

115. Кирш, И.А. Ультразвуковая обработка расплавов полимеров различной химической природы / И.А. Кирш, Т.И. Чалых // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2015. - №3. - С.65-69.
116. Кирш, И.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Д.А. Согрина, Д.А. Помохова // Пластические массы. – 2014. – №11–12. – С.45–48.
117. Кирш, И.А. Влияние ультразвука на термомеханические свойства полимеров различной химической природы и смесей из несовместимых полимеров / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, А.Е. Чалых, А.Д. Алиев, Д.А. Помохова // Вестник Казанского университета. – 2015. – т.18. – вып.17. – С.126–130.
118. Shoon Th.G.F., Rieber G. Angew macromol.Chem., 1972, Bd.23.
119. Голых, Р.Н. Повышение эффективности ультразвукового кавитационного воздействия на химико-технологические процессы в гетерогенных системах с несущей высоковязкой или неньютоновской жидкой фазой/ Р.Н. Голых // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Бийск: АлтГТУ, 2014.- 188с.
120. Банникова, О.А. Влияние технологических параметров процесса экструзионного ламинирования на свойства комбинированного материала «полиэтилен-бумага»/ О.А. Банникова // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2012.- 146с.
121. Файтельсон, Л.А. Тиксотропия и вибротиксотропия наполненных расплавов полимеров и дисперсных систем / Л.А. Файтельсон // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Рига: Институт механики полимеров Латв. ССР, 1983. – С. 156
122. Хмелев, В.Н. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / В.Н.

- Хмелев, Г.В. Леонов, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов // Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2007. – 400с.
123. Эльпинер, И.Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. / И.Е. Эльпинер. – М.: Физматгиз, – 1963. – С. 420
 124. Маргулис, М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия, 1986. – 288 с.
 125. Маргулис М.А. Сонолюминесценция // УФН. – 2000. – № 3. – С. 263–287
 126. Бирюков, Д.А. Экспериментальное исследование люминесценции в жидкости / Бирюков Д.А. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М.: «НИУ «МЭИ», 2014.- 105с.
 127. Лекомцев, В. Холодный ядерный синтез / Василий Лекомцев. – Изд. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 328с.
 128. Казале, А. Реакции полимеров под действием напряжений / А. Казале, Р. Портер. – Пер. с англ. – Л.: Химия, 1983. – 440с., Нью-Йорк, 1978. – Т.1
 129. Friedman, M.L., Peshkovsky S. L., Advance in Polymer Science, Springer-Verlag, Berlin. 1993
 130. Батцер, Г. Введение в химию высокомолекулярных соединений / Г. Батцер. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. – 258с.
 131. Каргин, В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – М.: Химия, 1967. – 232с.
 132. Ануфриев, Р.В. Влияние ультразвуковой обработки на структурномеханические свойства и состав нефтяных дисперсных систем / Р.В. Ануфриев // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск: 2017. – 170с.
 133. Гинстлинг, А.М. Ультразвук в процессах химической технологии / А.М. Гинстлинг, А.А. Барам. – Л.: Госхимиздат, 1960. – 96с., ил.
 134. Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. 3-е изд. – М.: Химия, 1971. – 617с.
 135. Химия и технология полимеров. № 4 : сборник переводов из иностранной периодической литературы / под общ. ред. З.А. Роговина. М. : Изд-во

иностранной лит., 1957. – 139с., ил.

136. Новицкий, Б.Г. Применение акустических колебаний в химико – технологических процессах/ Новицкий, Б.Г. –М.: Химия, 1983.-191с.
137. Файтельсон, Л.А. Тиксотропия и вибротиксотропия наполненных расплавов полимеров и дисперсных систем / Л.А. Файтельсон // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – Рига: Институт механики полимеров Латв. ССР, 1983 – С.156
138. Хмелев, В.Н. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В.Н. Хмелев, А.Н. Сливин, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов. – Бийск: Изд-во АлтГТУ, 2010. – 203с.
139. Kirsh, I.A. Biodecomposed polymeric compositions on the basis of agriculture's waste/ I.A.Kirsh, D.A.Pomogova, D.A.Sogrina. Characterization of polymers and composites. – Institute for engineering of polymer materials and dyes, Poland, 2013, p. 263-271
140. Kirsh, I.A. Properties' research of secondary polymeric materials on the basis of polypropylene and polyethyleneterephthalat got under the influence of ultrasonic oscillations on polymeric melt./ I.A.Kirsh, D.A.Pomogova, D.A.Sogrina. Characterization of polymers and composites. – Institute for engineering of polymer materials and dyes, Poland, 2013, p. 273-282
141. Kirsh, I. A. Some Aspects of Bio-Decomposed Polymers and Agriculture's Waste/ I.A.Kirsh, D. A. Pomogova, and D. A. Sogrina. Chemistry and Physics of Modern Materials. Processing, Production and Application: 235
142. Kirsh, I. A. Some Aspects of Secondary Polymeric Materials on the Basis of Polypropylene and Polyethyleneterephthalat./ I.A.Kirsh, D.A.Pomogova, D.A.Sogrina. Chemistry and Physics of Modern Materials. Processing, Production and Application: 245
143. Помогова, Д. А. Изучение свойств полиолефиновых композиций при воздействии ультразвука на их расплавы, Д. А. Помогова И. А. Кирш, А.Е. Чалых, И.С. Тверитникова Пластические массы, №5-6, 2018 (с. 5-8) 4 стр.
144. Нгуен Куок Хунг. Влияние параметров процесса обработки полимерных

пленок «коронным разрядом» на свойства поверхности / Н.К. Хунг// Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009 – С.115.

- 145.** 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

Приложение А

Акт о выпуске опытных партий композиции на основе производственных отходов многослойной полиэтилен-полипропиленовой пленки

«Утверждаю»
Директор ОП «Интерпластик-2001»
Атаев С.В.



АКТ

о выпуске опытных партий композиции на основе производственных
отходов многослойной полиэтилен-полипропиленовой пленки

Мы, нижеподписавшиеся, представители ОП «Интерпластик-2001» и ФГБОУ ВО МГУПП, составили настоящий акт в том, что в период с 21 по 24 января 2019 г. на экструзионной установке с ультразвуковой виброприставкой были выпущены 2 опытные партии композиционного материала.

При выпуске материала использовали производственные отходы (вторичное сырье) многослойной полиэтилен-полипропиленовой пленки пищевого назначения ТУ ВУ 490643759.001-2013 компании ООО «ЛоджикБокс» (г. Минск). Температурный режим переработки в экструдере по зонам: 1 зона - 180°C, 2 зона - 210°C, 3 зона - 220°C, 4 зона (экструзионная стренговая головка) - 230°C. Производственные отходы (вторичное сырье) были измельчены на агломераторе. ПТР вторичного сырья составил 2,0 г/10 мин.

Выпуск партии № 1 в количестве 80 кг проводили в соответствии с рекомендациями кафедры «Пищевая инженерия» при включенной ультразвуковой виброприставке. Обработка расплава композиции осуществлялась в 4 зоне экструдера с частотой 22 кГц, при мощности генератора 300Вт.

Выпуск партии № 2 в количестве 30 кг проводили на той же экструзионной установке, но без включенного ультразвука. Образцы этой партии отличались от партии №1 тем, что имели разнотолщинность и видимые дефекты в виде расслоения полимерных фаз.

Полученные материалы испытывали в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение».

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Показатель	1-я партия	2-я партия
Разрушающее напряжение, Мпа	23±3	11±3
Относительное удлинение при разрыве, %	380±20	210±30

При сравнении полученных результатов следует, что композиция партии № 1 по физико-механическим свойствам значительно превышает показатели композиции партии №2. Полученную композицию партии №1 можно рекомендовать для получения пленки на основе ПП/ПЭ, с повышенными физико-механическими свойствами, и использовать в качестве среднего слоя в многослойной пленке пищевого назначения.

от ОП «Интерпластик-2001»:
Технолог



Покидько Д.Н.

от МГУПП:
Профессор каф. «Пищевая
инженерия», д.х.н.



Кирш И.А.