

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи

ПСЯНЧИН АРТУР АЛЬБЕРТОВИЧ



**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО МИКРОСФЕРАМИ**

Специальность 2.6.11. Технология и переработка
синтетических и природных полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Захаров Вадим Петрович

Уфа 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Методы утилизации полимерных отходов.....	9
1.2 Создание полимерных композитов с использованием неорганических наполнителей.....	14
1.3 Характеристики алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер.....	23
1.4 Применение алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в качестве наполнителей для полимерных композитов.....	30
Выводы по главе 1.....	37
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	39
2.1 Характеристики исходных материалов.....	39
2.2 Разработка полимерных композитов.....	40
2.3 Методы исследования.....	41
2.3.1 Исследование прочностных свойств.....	41
2.3.2 Исследование теплофизических свойств.....	42
2.3.3 Исследование физических свойств.....	43
2.3.4 Исследование реологических свойств.....	44
2.3.5 Термо- и фотоокислительная деструкция.....	44
Выводы по главе 2.....	45
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	46
3.1 Переработка и получение полимерных материалов.....	46
3.2 Разрушение частиц наполнителя в процессе переработки.....	52
3.3 Физико-механические характеристики полимерных композитов....	57
3.4 Теплофизические свойства полимерных композитов.....	64
3.5 Влияние модификатора текучести расплава на физико- механические свойства полимерного композита.....	68
3.6 Влияние модификатора межфазной поверхности на свойства	

полимерных композитов.....	73
3.7 Определение термо- и фотоокислительной деструкции полимерных композитов.....	79
3.8 Техничко-экономическая оценка производства композитов.....	85
Выводы по главе 3.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	92
СПИСОК АББРЕВИАТУР, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	94
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	96
Приложение А	115
Приложение Б	117
Приложение В	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Технологии производства и переработки термопластичных полимеров и композитных материалов продолжают активно развиваться. Одним из ключевых направлений в этой области является использование различных добавок, которые позволяют придавать полимерам специфические и контролируемые свойства. В настоящее время для улучшения эксплуатационных характеристик полимерных материалов часто применяют наполнители, в числе которых мел, углерод и различные природные минералы.

Алюмосиликатные и полые стеклянные микросферы представляют особый интерес как перспективные наполнители для полимерных композитов. Они отличаются низкой стоимостью, высокой химической стойкостью, а также малой насыпной плотностью благодаря практически непроницаемой оболочке. Эти микросферы уже применяются в лакокрасочных материалах, композитах на основе полиэфирных смол и бетонных составах. Однако влияние таких наполнителей на термопластичные полимеры, особенно на полиолефины, остается недостаточно изученным.

Полипропилен широко используется в различных отраслях, однако его утилизация представляет собой серьезную экологическую и технологическую проблему из-за накопления пластиковых отходов. Введение микросфер в полимер в процессе переработки открывает возможности для создания композитов с пониженной плотностью, что снижает вес материала. Такой материал может применяться для производства ящиков и контейнеров для перевозки товаров, что приведет к сокращению расхода топлива транспортных компаний и уменьшению экологического воздействия за счет использования вторичных материалов.

Таким образом, разработка полимерных композитов с наполнением алюмосиликатными и полыми стеклянными микросферами и исследование их совокупных свойств является актуальной задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 03.G25.31.0275, проект № FZWU-2020-0027, проект FZWU-2023-0002).

Степень разработанности темы

Весомый вклад в исследование полимерных композитов и принципов их формирования внесли А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян и Н.С. Ениколопов. Изучением и систематизацией данных по добавкам наполнителей для термопластичных полимеров занимались Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер, В.Б. Узденский и А.О. Григоров. Разработку синтактических пен на основе реактопластичных полимеров с применением полых микросфер проводили Чакраварти Шунмугасами, Хариш Ананхараман, Динеш Пинисетти и Нихил Гупта. В последние годы к данной теме обратились Баолун Ван, Хайцин Ма, Ди Ву, Лайен Чжу и Чжэн Цзинь, проведя сравнительный анализ различных наполнителей и микросфер, введенных в полипропилен.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема диссертационной работы и содержание исследований соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»: «Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы...» (п. 2); «Физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий, а также их последующей обработки...» (п. 3); «Полимерное материаловедение ... определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий...» (п. 6).

Цель работы

Разработка новых полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, наполненного алюмосиликатными и полыми стеклянными микросферами.

Для достижения поставленной цели ставились следующие **задачи**:

1. Получение полимерных композитов с различным содержанием микросфер.
2. Анализ физико-механических, реологических свойств полимерных композитов при статическом и динамическом воздействии.
3. Определение плотности и доли разрушенных частиц в процессе переработки полимерных композитов.
4. Изучение закономерностей термо- и фотоокислительной деструкции полимерных композитов.
5. Определение влияния модификаторов на свойства полимерных композитов.

Научная новизна работы

1. Впервые показано, что плотность получаемых полимерных композитов зависит от способа введения полых микросфер в процессе смешивания компонентов.
2. Определена взаимосвязь между количеством введённых микросфер и изменением прочностных, реологических и теплофизических характеристик полипропилена.
3. Впервые исследовано влияние модификаторов: стеариновой кислоты и полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом на свойства полипропилена с содержанием микросфер.
4. Предложен метод оценки термо- и фотоокислительной деструкции полимерных композитов.

Практическая значимость работы

1. Разработаны рецептуры полипропиленовых композиций на основе вторичного полипропилена, наполненного алюмосиликатными и полыми стеклянными микросферами.
2. Определены оптимальные условия получения полимерных композитов.
3. Разработанные технические условия ТУ 22.29.23-005-80002272-2019 «Изделия из полимерных композитов на основе вторичного полимерного сырья в присутствии неорганического наполнителя» и каталожный лист продукции (регистрационный номер 012755) успешно применяются на предприятии ООО

«ЗПИ «Альтернатива».

Методология и методы исследований

Методология исследований включала анализ взаимосвязи между составом полимерных композитов, их характеристиками и условиями переработки. Для этого использовались широко известные методы исследования, применяемые в данной области: термические методы анализа, физико-механические испытания, а также исследования деформационной теплостойкости и термостойкости по Вика, плотности, и анализ термо- и фотоокислительной деструкции.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования физических, физико-механических и реологических свойств полимерных композитов от содержания алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер.
2. Результаты изменения свойств полипропиленовых композитов при модификации с добавлением стеариновой кислоты и полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом.
3. Способы введения микросфер в расплав полипропилена и сравнение физико-механических и реологических свойств полимерных композитов, полученных разными способами.

Объект и предмет исследования

Исследование направлено на изучение полимерных композитов, основанных на вторичном полипропилене и содержащих алюмосиликатные и полые стеклянные микросферы. Физико-механические, теплофизические и реологические свойства данных полимерных композитов, а также способы их получения и разрушения под воздействием факторов окружающей среды являются предметом исследования.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность научных положений и выводов обусловлена многократной воспроизводимостью результатов, полученных с использованием современных аттестованных методов исследования и статистической обработкой полученных результатов.

Комплексное исследование полимерных композитов гарантирует достоверность и надежность полученных результатов. Это подтверждается апробацией исследования на различных международных и всероссийских конференциях: LXXX Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы естественных и технических наук в современном научном знании» (г. Казань, 2020 г.); XXVIII, XXIX и XXX Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, 2021, 2022 и 2023 гг.); V Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (г. Уфа, 2021 г.); VII Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых» (г. Уфа, 2022 г.); VII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 50-летию академической науки на Урале «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2022 г.); XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2023 г.); 8-ом Азиатском симпозиуме по современным материалам (г. Новосибирск, 2023 г.).

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 4-х статьях, 3 из которых – в журналах из перечня ВАК и 1 статья в базе данных WOS, 9 докладах на конференциях международного, всероссийского и регионального уровня, 9 баз данных зарегистрированы в федеральной службе по интеллектуальной собственности РосПатент.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников из 177 наименований и трех приложений; изложена на 126 страницах машинного текста, включает 38 рисунков и 14 таблиц.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Методы утилизации полимерных отходов

Накопление пластмассовых отходов увеличивается с каждым днем, и данная проблема привлекает все большее внимание как со стороны общественности, так и правительств различных стран [1]. Пластик широко используется во многих сферах человеческой жизни, и анализ коммунальных отходов показывает, что он составляет около 55 % от общего объема производимых отходов (Рисунок 1.1). Самым крупнотоннажным пластиком является полиэтилен, который составляет примерно 15,5 % от общего объема пластмассовых отходов. Утилизируется около 13,2 % полипропилена, 7,7 % поливинилхлорида, 9,3 % полистирола, а остальные 9,3 % приходятся на другие виды пластика. Только 30 % объема всех отходов подвергаются вторичной переработке, остальная часть либо вывозится на свалки, либо сжигается [2].

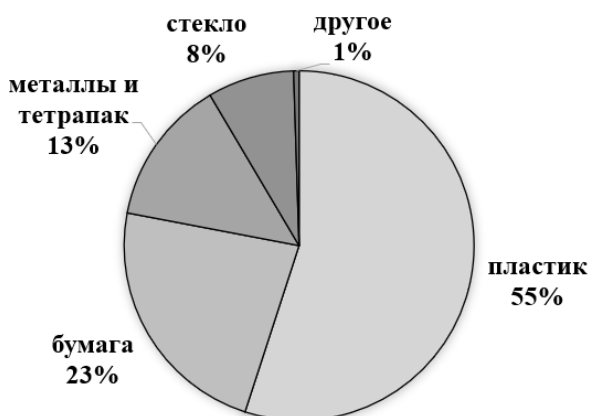


Рисунок 1.1 – Данные о составе коммунальных отходов [2]

В России в настоящее время широко применяется метод сжигания пластмассовых отходов, и уже функционируют 4 мусоросжигательных завода (МСЗ). Количество таких предприятий ежегодно увеличивается [3]. В результате,

полимерные отходы, которые могли бы быть переработаны и принести экономическую пользу, превращаются в токсичную золу, для утилизации которой требуются специализированные полигоны. Кроме того, в рамках национального проекта «Экология» поставлены задачи к 2030 году сортировать 100 % отходов и перерабатывать 49,5 % объема [4].

Вторичная переработка имеет ключевое значение для экономики замкнутого цикла, помогая уменьшить количество полигонов и свалок [5]. Пластиковые отходы обладают высокой устойчивостью к воздействию окружающей среды и химической инертностью к многим растворителям [6]. Использованные изделия и упаковка, например, из полипропилена, могут служить ценным сырьем для производства новых товаров [7-10]. Газификация и быстрый пиролиз являются эффективными методами получения полезных продуктов, таких как масла и синтез-газ [11]. Существуют исследования, посвященные моделированию процессов газификации и пиролиза пластмассовых отходов [12, 13]. Однако эти методы приводят к значительному выделению углекислого газа [14, 15].

Для получения общей картины о методах утилизации пластмассовых отходов, ниже приведены краткие характеристики каждого из наиболее используемых методов в настоящее время.

Наиболее распространенный, но не рациональный метод утилизации заключается в помещении твердых бытовых и промышленных отходов в специальные ямы на полигонах для последующего захоронения. Для размещения требуются достаточно большие земельные площади, ёмкости которых со временем исчерпываются, что влечет за собой необходимость разработки новых территорий для захоронения и рекультивации старых. Строительство и эксплуатация полигонов, транспортировка отходов требует использования тяжелой техники, что влечет за собой дополнительные затраты на топливо [16]. Кроме того, следует учитывать возможное негативное воздействие на подземные воды, за счет выделения фильтратов при разложении отходов, и окружающую природу за счет выделения газов при анаэробном разложении [17].

В процессе сжигания отходы подвергаются воздействию высоких температур, превышающих 850 °С, в специальных печах, что приводит к образованию золы и газовых потоков [18]. Процесс сжигания полимерных отходов может приводить к выделению различных токсичных веществ и для предотвращения выброса вредных веществ в атмосферу, газовые потоки проходят тщательную очистку до достижения допустимых предельных значений концентрации опасных веществ [19], что требует наличия специального оборудования (сепараторов, скрубберов, абсорбционных и адсорбционных колонн). Зола, полученная в результате сжигания, как правило, вывозится на свалку. Кроме того, требуется также предварительная подготовка измельчение и осушения, чтобы содержание влаги составляло не более 5 – 15 %. В целом метод считается малоэффективным.

Для применения данного метода требуется предварительная подготовка пластиковых отходов: сортировка, измельчение, промывка и последующая сушка для удаления загрязнений [20]. Метод заключается в экструзии отходов термопластов, в процессе которой вводятся специальные добавки, с целью получения полимерных гранул. Полученные гранулы осушаются и транспортируются для дальнейшей переработки. Этот метод является наиболее перспективным, и принимаются меры для внедрения таких технологий на государственном уровне [2].

Наиболее исследован термохимический метод, который заключается в частичном окислении пластмассовых отходов при температуре около 1200 °С с получением первичного синтез-газа, который после дополнительной очистки можно использовать для улучшения качества топлива. Оставшийся твердый полукокс транспортируется на свалку. В качестве окислителя чаще всего используют воздух, однако, содержание небольшого количества азота снижает эффективность процесса, введение дополнительной процедуры отделения азота приводит к повышению энергозатрат [21].

Метод быстрого пиролиза заключается в термическом разложении пластмассовых отходов в анаэробных условиях, в результате чего образуются

полезные продукты, такие как газ и жидкое топливо [22-25]. Данный процесс проводят при температуре от 300 до 600 °С, что ниже, чем при газификации. Для повышения эффективности процесса часто применяются различные катализаторы [26]. Например, при быстром пиролизе полипропилена образуется газовая фаза, в которой преобладает пропилен, и тяжелая фаза, содержащая ароматические соединения и полукокс, который дальше транспортируется на захоронение [27].

Исследования быстрого пиролиза пластмассовых отходов с использованием кислотных и цеолитных катализаторов показали, что образуется большое количество полезных углеводородов C_1-C_4 , однако требуется большой расход дорогостоящих катализаторов [28].

В исследовании [29] проведена оценка жизненного цикла пластмассового мусора в США, а также влияние метода его переработки на окружающую среду (Рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Тепловая карта, характеризующая воздействие на окружающую среду методов утилизации пластмассовых отходов [29]

Как видно из Рисунка 1.2, механический метод переработки пластмассового мусора демонстрирует более высокие экологические показатели по сравнению с другими методами, что делает его оптимальным решением для устранения проблемы накопления пластмассового мусора. К минусам можно отнести необходимость сортировки пластика. [30, 31]. На данный момент широко используются другие четыре метода в связи с возможностью переработки смешанного пластмассового мусора. В то же время, традиционные методы характеризуются высокой степенью загрязнения пресной воды и противоречат современным тенденциям сохранения и рационального использования водных ресурсов. Согласно полученным данным [32, 33], потребление воды, хотя и не такое значительное, как потребление электроэнергии и тепла, играет важную роль в методах газификации и быстрого пиролиза, составляя около 20-25 % общего воздействия на водные ресурсы.

Для методов быстрого пиролиза и газификации более половины общего потребления электроэнергии приходится на генерацию пара при гидроочистке нефтяных фракций.

Для упрощения оценки воздействия различных методов переработки на окружающую среду и ранжирования результатов с использованием одной метрики можно обратиться к выбросам парниковых газов. Механический метод переработки и быстрый пиролиз пластмассового мусора имеют наименьший углеродный след, оцениваемый примерно в 619 кг CO₂ на тонну переработанного полипропилена. Это свидетельствует о потенциальном преимуществе этих методов в смягчении климатических изменений по сравнению с методами захоронения и сжигания, которые имеют более высокие значения этого показателя, соответственно 1155 кг CO₂ и 876 кг CO₂. Важно отметить, что данные показатели не учитывают выбросы углекислого газа при транспортировке мусора и строительстве объектов захоронения.

Помимо учета экологических факторов, важно также учитывать экономические аспекты различных методов переработки, так по данным годовых производственных издержек в США метод газификации имеет наивысшие

затраты, составляющие 13,4 млн долл. в год, в то время как метод быстрого пиролиза стоит 9,9 млн долл. в год [34].

Главными затратами являются технологическое оборудование. Сжигание мусора требует значительных затрат на обслуживание газоочистных установок, составляющих 7,4 млн долл. в год. Захоронение является наиболее дешевым методом, и его затраты составляют 3 мл. долл. в год. Однако, при оценке затрат не учитывался доход от продажи переработанного сырья, который может существенно повлиять на экономическую составляющую.

Таким образом, метод механической переработки имеет потенциал для решения не только экологических проблем, связанных с накоплением пластмассового мусора, но и экономических проблем замкнутого цикла. Метод экструзионной переработки также обладает большим потенциалом, и с ростом объема производства можно рассмотреть различные стратегии развития, включая централизованные пункты разделения мусора.

1.2 Создание полимерных композитов с использованием неорганических наполнителей

Полимерные термопластичные композиты обладают разнообразным применением в повседневной жизни. Полимеры используются для производства упаковки, корпусов электрических приборов, сантехники, в электронике и строительстве, автомобилестроении, железнодорожной и авиационной промышленности, медицине и многих других отраслях деятельности.

Переработка термопластичных полимеров в изделия происходит при высоких температурах и напряжениях сдвига расплава. Кроме того, в процессе эксплуатации полимерные изделия могут подвергаться воздействию агрессивных условий окружающей среды, влаги, ультрафиолетовых излучений, высоких и низких температур. Для придания пластмассам требуемых свойств, необходимых для устойчивости в определенных условиях, используют функциональные добавки и наполнители. Вводимые компоненты могут придавать материалу такие

свойства, как огнестойкость, антимикробные свойства, антистатический эффект, защиту от ультрафиолетового излучения и многое другое

Внесение наполнителя в полимерные матрицу может оказать влияние на комплекс физико-механических и теплофизических характеристик. Данный факт определяется изменением в граничных слоях подвижности макромолекул, а также взаимодействием полимерной составляющей с поверхностью наполнителя [35-37].

Для повышения технологичности процессов переработки полимерных композитов с неорганическими компонентами используются специальные добавки, увеличивающие индекс текучести расплава [38, 39]. В целях повышения текучести наполненного полипропилена применяются жирные кислоты [40-42]. В работе [43] установлено, что при модификации карбоната кальция стеариновой кислотой улучшается диспергирование частиц наполнителя в полимере, что приводит к его более равномерному распределению по объему и повышению прочностных характеристик.

В работе [44] по данным ИК-спектроскопии установлено, что введение в полипропиленовую матрицу стеариновой кислоты приводит к снижению агломерации частиц бентонита. Авторами [45] показано, что применение стеариновой кислоты приводит к увеличению термической стабильности композита на основе полипропилена и доломита.

Функциональные добавки и наполнители для пластмасс могут иметь различные формы, такие как кубическая, шарообразная, чешуйчатая или неопределенная, и их размеры могут варьироваться от нано- до микроуровней. Если в качестве наполнителя используются волокна, то их расположение волокон играет важную роль. Анизотропное расположение волокон позволяет изменять свойства материала в определенном направлении.

Одной из главных задач при создании полимерных композитов является изучение морфологии и обеспечение прочности сцепления между компонентами материала. Сцепление на границе матрицы и наполнителя может происходить за счет химических реакций сшивки или адсорбции.

Добавки для полимеров могут быть одно- или многофункциональными. Однофункциональные добавки в основном направлены на повышение физико-механических свойств материала или придания определенного цвета или оттенка, например, конструкционные наполнители или пигменты. Многофункциональные добавки, такие как умные наполнители, способны самодиагностироваться и самоадаптироваться при наличии воздействия на материал напряжений.

В настоящее время проводятся исследования с целью разработки термопластичных полимерных композитов с эффектом памяти формы [46]. Эти композиты включают частицы углеродных нанотрубок, оксидов железа, ферромагнитных частиц, технического углерода, графена и гидроксиапатита [47, 48]. Основная цель таких композитов – улучшить механические свойства, усилить эффект восстановления формы и повысить биосовместимость. В литературе эти материалы также известны как «умные материалы», которые обладают специально адаптированными функциональными возможностями для различных условий окружающей среды [49, 50].

Полимерные композиты с эффектом памяти формы способны восстанавливать свою исходную форму и устранять деформации после получения энергии путем излучения, при воздействии электричества, магнитных волн или изменении температуры. Для активации эффекта памяти формы в полимерах широко используется изменение температуры, поскольку оно обычно связано с изменениями фазового состояния материала [51].

Уникальные свойства материалов с памятью формы привели к их широкому применению в различных областях, таких как биомедицинские устройства [52-54], аэрокосмическая и автомобильная промышленность [55, 56], интеллектуальные текстильные материалы и ткани [57-59], датчики и исполнительные механизмы [60, 61], умная упаковка, самовосстанавливающиеся [62, 63] и многофункциональные материалы [64]. Термопластичные композиты с памятью формы используются не только в качестве наполнителей, но также могут быть применены как поверхности [65,66], гидрогели, аэрогели и микрочастицы с памятью формы [67].

Стоит отметить, что процесс запоминания формы в полимерах включает два основных этапа:

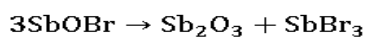
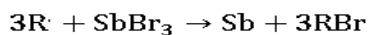
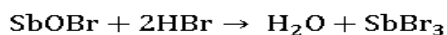
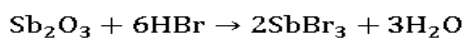
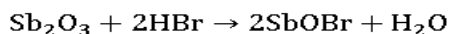
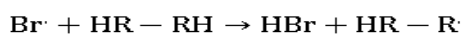
- 1) фиксация (или удержание) – способность материала сохранять свою временную форму в определенных условиях окружающей среды;
- 2) восстановление – способность материала возвращаться к своей исходной форме при наложении определенных условий.

Поэтому важным является присутствие двух областей с разной морфологией (жесткой и меняющейся) в структуре полимерных композитов для проявления удовлетворительных характеристик памяти формы [68].

Для создания полимерных композитов с низкой горючестью в состав полимера при его переработке добавляют антипирены. Одним из условий подбора антипирена является его температура разложения, при которой образуются активные радикалы, подавляющие процесс горения за счет образования побочных реакций с полимером и соединений поглощающие кислород. Антипирены могут действовать как в газовой, так и в конденсированной фазе. В конденсированной фазе они действуют как теплоносители, отводя тепло от материала.

Гидроксид алюминия – наиболее крупнотоннажный антипирен, который в процессе разложения при 230 °С образует пары воды, разбавляющие горючие компоненты. Для придания материалу негорючих свойств необходимо добавлять порядка 40 – 60 % масс. гидроксида, что понижает его физико-механические свойства и повышает хрупкость.

Антипиреновые добавки, действующие в газовой фазе, образуют побочные продукты при взаимодействии с кислородом. Классическими представителями таких добавок являются галогенсодержащие органические соединения. Для повышения их эффективности часто применяются синергисты, такие как оксиды сурьмы [69, 70]. Схемы возможных химических реакций приведены ниже. При переходе в газовую фазу, образующиеся галогениды сурьмы подавляют радикальные реакции:



В целях снижения горючести полимерных материалов применяют антипиреновые добавки на основе галогенорганических соединений, например, декабромдифенилоксид, бромированные полистиролы и другие [71].

Концентрация галогенсодержащих антипиреновых добавок обычно колеблется в диапазоне от 18 % до 30 % масс., а содержание синергистов составляет от 4 % до 8 % масс. В связи с тем, что при переработке данных соединений выделяются следы полибромированных дибензидиоксинов, многие промышленные и научные центры усиленно занимаются поиском неорганических веществ, которые могут использоваться в качестве антипиреновых добавок [72]. Такие добавки и марки огнестойких термопластов, в основном, состоят из фосфорных соединений. Однако добавление частиц фосфора может привести к снижению физико-механических свойств продукта и увеличению его стоимости. Полифосфат аммония представляет собой перспективное соединение для использования в качестве антипирена. Для того, чтобы материал при горении самозатухал, необходимо, чтобы содержание антипирена в композициях составляло около 25 – 40 % масс. [71]. При нагревании полифосфата аммония образуется полифосфатная кислота и углеродистая пленка, а также выделяется большое количество газов, что затрудняет доступ кислорода и способствует образованию пены. Для повышения эффективности антипиреновых добавок на основе полифосфата аммония используют борат цинка в качестве синергиста.

Наиболее распространенными стандартами для быстрой оценки эффективности добавок являются UL-94 и кислородный индекс [73]. Определение

кислородного индекса позволяет оценить состав и эффективность композиции, а также содержание антипирена в ней. В процессе этого теста образец закрепляется вертикально в трубке с кислородно-азотной смесью, после чего его конец поджигается, и горение происходит в смесях различного состава кислород/азот в зависимости от высоты расположения образца. Кроме того, смеси могут варьироваться по составу азот/кислород и окись азота/кислорода. Антипирен с механизмом действия в конденсированной фазе горит одинаково вне зависимости от состава в обеих системах, а действующие в газовой фазе антипирены должны изменять свои значения, что объясняется различной природой пламени.

Наполнение полимерной матрицы неорганическим компонентом (талек, диоксид кремния, технический углерод, глина и др.) позволяет повысить физико-механические характеристики формируемого материала, как за счет собственной природы, так и за счет влияния на кристаллизацию полимера, поскольку вводимые тугоплавкие частицы выступают в роли зародышеобразователей. В последнее десятилетие прошлого века на основе развития нанотехнологий активно начались поисковые исследования альтернативных традиционным композитам материалов, так называемых нанокомпозитов [74]. Главным образом, исследования [75] были направлены на изучение наполнителя в части его многофункциональности, равномерности распределения по полимерной матрице, а также оценке влияния вводимого компонента на механические свойства формируемых материалов. Например, наполнение углеродными нанотрубками (УНТ), характеризующимися комплексом ценных свойств структурных, механических, электрических и теплопередающих, полипропилена позволяет формировать передовые многофункциональные полимерные нанокомпозиты [76-78].

УНТ классифицируются на одностенные (ОУНТ), двухстенные (ДУНТ) и многостенные (МУНТ), причем ДУНТ имеют второстепенное значение (Рисунок 1.3). ОУНТ, представляющие собой многослойные структуры графита, намотанные в трубчатую форму диаметром 0,4-5,6 нм, являются важным типом углеродных нанотрубок, так как обладают особыми электрическими свойствами,

отсутствующими у МУНТ (диаметр сечения 10 – 100 нм). Однако МУНТ имеют меньшие характеристики прочности на разрыв и модуля упругости, но большую жесткость по сравнению с ОУНТ.

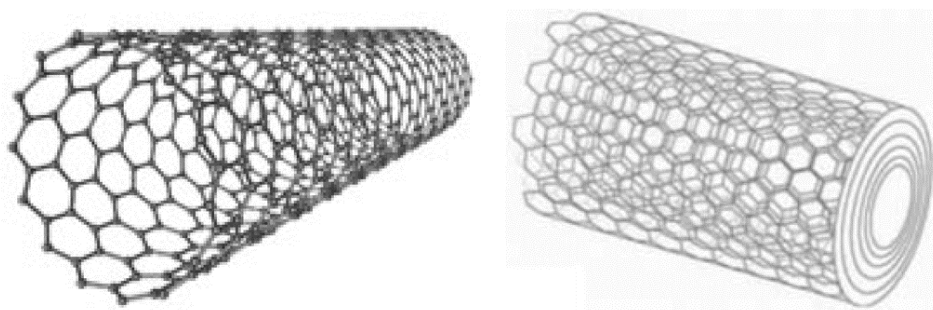


Рисунок 1.3 – ОУНТ (слева) и МУНТ (справа) [75]

Многостенные и одностенные углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами, которые делают их важными модификаторами для различных полимеров. Исследования показывают, что одностенные углеродные нанотрубки имеют высокие значения предела прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона, находящиеся в определенном диапазоне [79, 80].

Для сопоставления, модуль упругости графитовых волокон и стали находится в близком диапазоне значений. Плотность одностенных углеродных нанотрубок значительно ниже плотности стали, и они обладают большей площадью поверхности и соотношением сторон по сравнению с углеродными волокнами.

Многие исследования посвящены изучению нанокомпозитов полипропилена с УНТ [81,82]. Известно, что свойства таких нанокомпозитов сильно зависят от равномерного распределения наночастиц в матрице полимера. Для создания нанокомпозитов на основе полипропилена с УНТ используются три основных метода: растворение, полимеризация *insitu* и смешивание в расплаве [83, 84]. Поскольку растворимость полипропилена невелика в большинстве органических растворителей, метод литья раствором не применяется. Смешивание в расплаве является наиболее распространенным методом, однако

наноккомпозиты, полученные этим способом или методом полимеризации *insitu*, имеют различные характеристики и свойства.

Для достижения высоких эксплуатационных характеристик материала очень важна микроструктура и равномерное распределение углеродных нанотрубок в полипропиленовой матрице. Изучение микроструктуры полипропилена с многостенными углеродными нанотрубками проводится множеством исследовательских групп с применением различных аналитических методов, включая сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, атомно-силовую микроскопию, поляризационную оптическую микроскопию, микро-рамановскую спектроскопию и другие [85, 86].

Углеродные нанотрубки обладают высоким модулем упругости, приблизительно в 1 ТПа, что делает их потенциально перспективным вариантом для использования в качестве армирующего компонента в полимерах. Введение углеродных нанотрубок в полипропиленовую матрицу приводит к улучшению механических свойств материала. Исследования демонстрируют, что наиболее эффективно сопротивление изгибу композитов увеличивается при использовании непрерывных нанотрубок [87].

Для полипропилена характерно пластичное поведение с очень высоким удлинением при разрыве, достигающим 620 %. Область деформационного упрочнения возникает примерно при 400 % относительного удлинения, после чего прочность на растяжение увеличивается практически пропорционально деформации до момента разрушения. При низком содержании (1 %масс. МУНТ) наблюдается пластичность с образованием шейки, но с меньшим уровнем деформации при разрушении и без явного деформационного упрочнения. Наноккомпозиты с более высоким содержанием нанотрубок (2 % масс. МУНТ) проявляют хрупкое поведение и разрушаются после достижения предела текучести [88-90].

При низком содержании УНТ нанотрубки действуют как упрочняющие элементы, они частично деформируются при растяжении и передают напряжение находящейся в матрице полипропилена, что приводит к увеличению прочности на

разрыв. Однако при более высоком содержании УНТ образующиеся агрегаты становятся источниками механических повреждений, процесс однородного распределения нанотрубок становится сложным при смешивании расплава. При этом с ростом содержания нанотрубок в композите размер агрегатов увеличивается, что приводит к понижению прочностных характеристик. Однако по сравнению с чистым полипропиленом значения данных характеристик все же выше, чем у чистого полипропилена [91].

Таким образом, нанокомпозиты из ПП проявляют наибольшие механические характеристики при концентрации МУНТ около 2 – 2,5 % масс., а дальнейшее увеличение содержания МУНТ приводит к снижению прочности на разрыв нанокомпозитов ПП/МУНТ [92].

Авторы [93] отмечают, что наблюдается хорошее соответствие между измеренными значениями и моделью для образца с содержанием нанотрубок в 6 % масс. Однако для образцов с низким содержанием УНТ измеренные значения превышают прогнозируемые, что может быть связано с меньшим временем нахождения в экструдере при формировании композита, что снижает истирание волокон и приводит к более высокому модулю упругости. Что касается образцов с более высоким содержанием УНТ, более низкие значения модуля упругости, чем прогнозные, могут быть вызваны как более интенсивным истиранием волокон, так и возможной агрегацией волокон в пучки.

В работе [94] показано, что композиты, содержащие 15 % масс. наполнителя из нанотрубок, имеют модуль Юнга 780 МПа, что выше, чем для чистого полипропилена (410 МПа). При этом ударная вязкость имеет сходное поведение с прочностью при растяжении: при низкой концентрации МУНТ наблюдается увеличение, достигающее максимального значения при 1,5 – 2 % масс. МУНТ.

Известно, что наночастицы имеют способность снижать проницаемость, в том числе к газам, в полимерных матрицах, благодаря экранирующему эффекту [95].

Включение нанотрубок влияет на кристаллическое поведение и структуру матрицы ПП. В частности, УНТ ускоряют гетерогенные механизмы зарождения и

роста кристаллов ПП, причем этот эффект более заметен при более низком содержании наполнителя. По результатам оптической микроскопии показано [96, 97], что сферолиты ПП уменьшались в размерах при введении в полимер УНТ. Неизотермическая скорость кристаллизации увеличивается при 2 – 4 % масс. УНТ, а затем незначительно снижается или остается почти постоянной при более высоком содержании УНТ [98, 99]. Снижение эффективности образования зародышей при высокой концентрации наполнителя происходит не из-за изменения механизма кристаллизации, а из-за агрегации частиц наполнителя при высокой концентрации, что приводит к уменьшению количества гетерогенных зародышей [100-102].

Добавление УНТ в полипропиленовую матрицу имеет одно из главных преимуществ – повышение электропроводности [103, 104]. Диспергирование малых концентраций МУНТ (< 0,5 % по объему) в ПП привело к значительному снижению удельного электрического сопротивления поверхности композитного материала. В сравнении с техническим углеродом, МУНТ образуют более сложную и стабильную сеть, благодаря их уникальному соотношению сторон [105, 106]. Основным процессом при формировании проводящей сетки в расплаве полимера является агрегация МУНТ и технического углерода в сферические агломераты. Процесс восстановления сетки во время изотермического отжига объясняется повторной агрегацией агломератов проводящего наполнителя. Добавление МУНТ оказывает влияние на электрические свойства нанокompозитов ПП, придавая им проводящие свойства. Порог электрической перколяции составляет от 1 до 2 % по массе МУНТ, что связано с формированием проводящих цепей в композитах [107, 108].

1.3 Характеристики алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер

В настоящее время более 30 % мировой электроэнергии производится путем сжигания угля, что приводит к образованию золошлаковых отходов, включающих золу-уноса, составляющую более 90 %, и летучую золу.

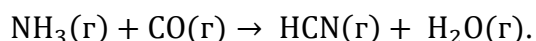
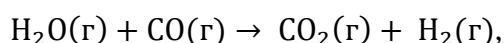
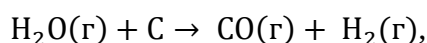
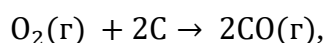
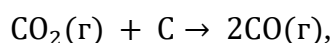
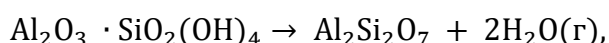
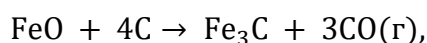
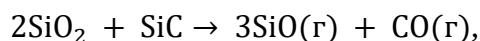
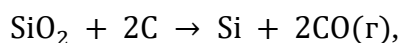
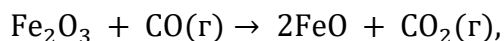
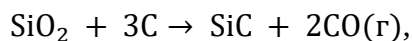
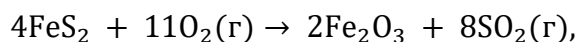
Годовое образование золы-уноса на электростанциях составляет приблизительно 0,5 млрд тонн. В ряде стран, включая Японию, Польшу, Южную Корею и США, зола-уноса используется в строительстве в качестве заменителя песка и грунта, а также добавляется в цемент в качестве наполнителя. Однако, в большинстве стран зола направляется в специальные хранилища. В России годовое образование золы составляет около 25 млн тонн, из которых всего лишь 7 – 9 % используется в различных целях [109].

С увеличением потребления электроэнергии растет объем сжигания угля и, соответственно, накопление отходов. Однако, применение зольных уносов в некоторых случаях может иметь значительный положительный экономический эффект. Наиболее ценным компонентом этих отходов являются алюмосиликатные микросферы (АСМ), представляющие собой сферические полые частицы.

Механизм возникновения этих структур неизвестен в точности, предполагается, что при сжигании минеральных веществ при высокой температуре образуется расплав и газ. После охлаждения продукты сжигания застывают, и пузырьки либо закрываются, либо заполняются застывающим расплавом. Вероятно, образование таких полостей, то есть микросфер, связано с высокой пиропластической вязкостью расплава, которая позволяет им сохранять пустотность. При низкой пиропластической вязкости расплав заполняет все полости. Возможно, скорость застывания расплава при входе газа в расширяющуюся каплю больше, чем скорость растекания капли. Увеличение содержания алюминия в расплаве повышает его вязкость, и поэтому микросферы содержат его соединения. Одним из основных факторов, влияющих на формирование микросфер, является температура сжигания, которая должна превышать 1300 °C [110].

Важно отметить, что микросферы получаются в большем объеме при сжигании однотипных углей в печах с жидким шлакоудалением по сравнению с печами с сухим шлакоудалением. В процессе сжигания угля необходимым фактором для образования микросфер является выделение газов из минеральной

части. Основные процессы, которые протекают в этом процессе, могут быть представлены в виде химических реакций:



В процессе сжигания твердого топлива, содержащего глинистые минералы, такие как каолинит, монтмориллонит, гидрослюда иллита, хлорит, кварц, пирит, магнезит, доломит, сидерит и кальцит, происходят химические превращения, включая аморфизацию продуктов, дегидратацию, декарбонизацию, окисление сульфидов и двухвалентного железа, образование новых соединений, плавление и кристаллизацию [109].

Состав алюмосиликатных микросфер может различаться в зависимости от месторождения угля, включая различные элементы, химические и минеральные компоненты (Таблица 1.1).

Технологические параметры сжигания топлива, такие как температура, время пребывания в зоне высоких температур и другие факторы, а также конструкция системы сжигания, оказывают влияние на характеристики образующихся микросфер [110-113].

Таблица 1.1 – Состав химических элементов в зольных уносах и алюмосиликатных микросферах в зависимости от ископаемого топлива

Сжигаемый уголь, электростанция	Продукты	Химический состав, % масс.									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO
Экибастузский бассейн, Омская ТЭЦ-5	ЗУ, АСМ	65	30	0,18	0,33	1,34	1,68	0,44	3,5	-	0,36
		55	40	0,3	0,14	1	1	1,7	1,2	-	0,02
Донецкий бассейн, Новочерк асская	ЗУ, АСМ	54	24	2,9	0,9	1,6	2,4	3,2	10	-	0,2
		58	28	1,5	1	0,7	1	5	4	0,01	0,04
Кузнецкий бассейн, Томь- Усинская	ЗУ, АСМ	61	21	2,21	1,6	0,93	4,34	2,41	6,5	-	
		68	19	1,5	0,9	0,9	2,2	3,8	3,6	-	
Печорский бассейн, ТЭЦ-1 Архангель	ЗУ, АСМ	61	21	1,9	0,6	0,9	1,5	1,2	10	-	0,2
		65	21	3,8	0,8	0,8	0,7	2,8	5,5	0,01	0,05
Печорский бассейн, Череповец кая ГРЭС	ЗУ, АСМ	59	19	3	1,5	1	2,8	1,2	10	-	0,2
		60	21	3	0,8	0,9	5,2	2,6	5,8	0,3	0,05
Канско- Ачинский бассейн, Барнаулс	ЗУ, АСМ	31	12	6	0,7	-	4	0,8	10	-	0,03
		62	25	1	0,9	0,5	4,1	2,1	1,8	-	0,36

Окончание Таблицы 1.1.

Подмосковный бассейн, Рязанская ГРЭС	ЗУ, АСМ	55 56	27 33	0,18 1,7	0,33 0,5	1,34 1	1,68 1,6	0,44 1,9	3,5 4,1	- 0,3	- -
Бикинское месторождение, Приморская ГРЭС	ЗУ, АСМ	59 60	26 28	2 1,6	0,9 1,1	0,9 0,8	2,7 2,4	2,1 2,7	7,6 6,1	- -	- -
Нерюнгринское месторождение, Артемовское ТЭЦ	ЗУ, АСМ	60 58	24 27	1,7 1,4	1,1 1,4	0,7 0,7	2,2 2,2	2,6 3,1	4,1 3,3	- -	- -

В некоторых случаях, когда конструкция топочных устройств одинакова, содержание микросфер может быть выше в более тугоплавких видах топлива. Например, в США, частицы аэрозольных сажевых материалов, полученные в результате сжигания угля, содержат большее количество микросфер в топливах с высоким содержанием оксида алюминия и кремния, что указывает на более высокую термостойкость такого топлива [114].

В зависимости от обработки и измельчения твердого топлива получают микросферы различной плотности и, соответственно, размера и находится в достаточно большом диапазоне значений от 20 до 400 мкм и значительно больше размера частиц самой золы уноса.

В основном оболочка полых алюмосиликатных микросфер содержит соединения оксидов кремния и алюминия и других минеральных соединений, например, кристаллы муллита и силлиманита и представляет собой застывший их расплав.

Благодаря внутренней полости, насыпная плотность микросфер составляет от 0,25 до 0,7 г/см³, а их истинная плотность составляет от 0,2 до 0,5 г/см³.

В последние годы были разработаны высокоэффективные полые стеклянные микросферы, которые представляют собой сверхлегкий неорганический неметаллический порошок с полыми шарикоподобными формами. Этот новый тип легкого материала нашел широкое применение. Их истинная плотность составляет 0,15 – 0,60 г/см³, а размер частиц варьирует от 5 до 180 мкм.

Полые стеклянные микросферы обладают рядом превосходных характеристик, таких как низкая плотность, низкая теплопроводность, высокая прочность на сжатие, улучшенная дисперсность, а также отличная химическая стабильность. Благодаря этим преимуществам, они широко используются в качестве наполнителей для красок, резин, пластмасс, стеклопластика, искусственного камня, шпатлевки, а также в нефтегазовой промышленности.

ПСМ применяются в настоящее время во многих отраслях промышленности, все более вытесняя традиционные наполнители, например, SiO₂, CaCO₃, тальки прочие. За счет низкой плотности стеклянные полые микросферы при введении в материал позволяют снизить вес деталей.

Уникальная сферическая форма ПСМ позволяет увеличить загрузку наполнителя в компаундах за счет легкости смешения, что приводит к улучшению целого ряда важных показателей: повышенной текучести расплава композита, что дает возможность применения различных производственных процессов, например литье под давлением, формование и распыление, а также к уменьшению усадки и коробления сформированных изделий.

ПСМ могут быть созданы путем вдувания порошкообразного сырья в поток горячего газа или пламени. Для этого смешиваются исходные материалы, содержащие кремнезем, такие как силикат натрия и различные полибораты, и силикаты, с пенообразователем в жидкой фазе. Затем этот смесь высушивается, измельчается и подвергается плавлению в горячей печи, используя поток газа или горелку при температуре около 1200 °С [115].

Газ, образующийся в результате термического разложения пенообразователя, приводит к образованию неровностей внутри сферы. После выхода из реактора полые микросферы охлаждаются водой. В альтернативном методе стекло может быть измельчено и пропитано газом (H_2 , SO_2 , CO_2) во время процесса отжига при температуре $550^\circ C$ [116].

В последнее время разрабатываются новые методы получения ПСМ. Например, можно получить микросферы путем распыления, эмульгирования, образования суспензии или псевдооживленного слоя.

Процессы распыления широко используются для промышленного производства ПСМ. В этом случае водные растворы метастабильных боросиликатов служат исходным сырьем. Для предотвращения немедленного образования золя или геля перед распылением необходимо обеспечить достаточно высокое соотношение катионов к бору. Размеры полученных капель определяются вязкостью, температурой и расходом исходного раствора [116].

В начале процесса распыления, пленкообразующие вещества диспергируются в соответствующей жидкости. Затем этот раствор или суспензию распыляют с помощью форсунки или капилляра. Формирование капель играет важную роль, так как они служат основой для создания частиц и являются наиболее важным и чувствительным этапом процесса. При выходе из капилляра или форсунки, жидкость образует струю, которая под действием гравитации, поверхностных сил, потока жидкости и трения распадается на капли.

Один из перспективных методов получения ПСМ – эмульгирование неорганических золь на водной основе в органическую фазу. После этапа эмульгирования вода может быть удалена из дисперсной фазы путем диффузии или испарения. Для диффузионного удаления воды часто используют раствор с ограниченной смешиваемостью с водой, такой как бутанол. В некоторых случаях на втором этапе добавляют раствор, который смешивается с дисперсной фазой для удаления воды [117].

Процессы, использующие псевдооживленный слой, требуют устойчивого псевдооживления частиц. Однако в промышленном масштабе это затруднительно

для частиц размером менее 50 микрон, поскольку электростатические, капиллярные и ван-дер-ваальсовы силы становятся сопоставимыми с инерционными силами, что приводит к образованию агломератов. Поэтому процессы с псевдооживленным слоем применяются только для получения полых сфер большего размера (100 – 3000 мкм) [115].

Существует несколько способов нанесения расплава, включая реакции в газовой фазе, физические методы (например, распыление, лазерная абляция) или процессы распыления, растекания и сушки растворенных веществ или коллоидных суспензий.

1.4 Применение алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в качестве наполнителей для полимерных композитов

Изначально микросферы как наполнитель для полимерных материалов использовали при создании композитов на основе полиэфирных смол и бетонных смесей и данные материалы нашли широкое распространение в различных областях, включая строительство и судостроение, особенно в контексте разработки подводных транспортных средств [118].

Добавление микросфер в полиэфирные смолы для создания синтактных пен позволяет значительно снизить массу изделий. При содержании микросфер от 40 % до 60 % масс. материал становится более хрупким, что приводит к снижению предела прочности при растяжении и ударной вязкости. Для улучшения данных показателей были предложены методы добавления бентонита, модифицированного солью четвертичного аммония. Было установлено, что оптимальное содержание полых стеклянных микросфер в полиэфирных композитах, при котором достигается заметное улучшение большинства механических параметров, составляет 15 % по массе. Модуль упругости при изгибе и предел прочности при растяжении увеличились на 14,7 %, 38,7 % и 17,7 % соответственно по сравнению с немодифицированной смолой. Реологические исследования также показали, что с увеличением содержания стеклянных

микроффер вязкость увеличивалась, а время гелеобразования уменьшалось по сравнению с эталонным образцом [119, 120].

Синтактные пены, основанные на винилэфирной матрице и содержащие ПСМ, обладают свойствами, характерными для нетканых материалов. Исследования показали, что ударная вязкость синтаксических пен ниже, чем у чистой винилэфирной смолы, и объемная доля полых стеклянных микроффер оказывает более сильное влияние на ударную вязкость. В зависимости от объемной доли полых стеклянных микроффер и толщины стенки, наблюдаемые значения уменьшаются на 50-72,2 %. В текущих условиях испытаний особенности разрушения синтаксических пен объясняются анализом метода конечных элементов. Разрушение начинается в области растяжения, распространяется по образцу и отклоняется в области сжатия. С помощью сканирующего электронного микроскопа были исследованы особенности микроструктурного разрушения. Установлено, что типичными признаками этого процесса являются образование трещин в матрице в результате плохой адгезии между сферами и полимером [121-123].

Введение микроффер в полимерный композит изменяют не только прочностные характеристики, но также и теплофизические свойства получаемого материала [124-126]. Например, сочетание ПСМ и фенольной смолы позволяет достичь низкой теплопроводности и отличных показателей пожарной безопасности [127-131]. Испытания на горение показывают, что композит обладает отличными свойствами замедления воспламенения и эффективно препятствует распространению огня. В процессе горения наблюдается только частичное коксование, а дым почти отсутствует. Значения предельного кислородного индекса для всех образцов превышают 50 %, что свидетельствует о трудносгораемости композитов [132-136]. Анализ с помощью силового электронного микроскопа показал, что частицы полых стеклянных микроффер хорошо покрыты и склеены фенольной смолой, обеспечивая хорошую дисперсию смолы и порошка микроффер. Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) свидетельствуют о высокой термической стабильности композитов. Таким

образом, композиты ПСМ-фенольная смола, характеризующиеся отличной пожаробезопасностью, имеют ряд отличий от традиционных изоляционных материалов: по сравнению с органическими изолятами обладают большей плотностью, с неорганическими (например, пенобетоном) – большей механической прочностью. Оптимальное соотношение массы фенольной смолы и полых стеклянных микросфер составляет 0,7 % масс. [137-140].

Были созданы композитные акустические материалы на основе эпоксидной смолы и полых стеклянных микросфер с возможными применениями в акустике и электронных сферах. Было изучено влияние содержания ПСМ на свойства звукопроводности и диэлектрические свойства композитов. Оказалось, что добавление полых стеклянных микросфер эффективно снижает удельное акустическое сопротивление эпоксидной смолы, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. Так минимальный коэффициент звукопоглощения композита в $1,35 \text{ дБ/см}^{-1}$ наблюдался при введении ПСМ 15 % масс., а наполнение композита до 20% ПСМ приводило к уменьшению амплитуды звукового отклика при испытаниях на пропускание звука на 76 %, по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Композитные акустические материалы на основе эпоксидной смолы и полых стеклянных микросфер имеют потенциал для применения в акустических преобразователях, звукопоглощающих материалах и электронных компонентах, требующих низкой диэлектрической проницаемости.

В настоящее время продолжают исследования и разработка полимерных композитов на основе термореактивных смол частиц микросфер, активно изучаются различные модификаторы, включая наноглины и нанотрубки, с целью улучшения физико-механических свойств получаемых композиционных материалов [141-145]. Основные преимущества термореактивных формовочных смесей заключаются в простоте использования, высокой температурной стойкости, химической устойчивости, низкой усадке и электропроводности [146].

Помимо использования микросфер в качестве наполнителей для материалов на основе реактопластов, они находят применение в технологиях и рецептурах создания легких бетонных смесей [147], с целью повышения

энергоэффективности строительных сооружений и улучшения показателей теплопроводности. Легкие бетоны характеризуются существенно меньшей теплопроводностью, которая может быть на 80 % ниже, чем у традиционного бетона. Это объясняется низкой теплопроводностью воздуха, присутствующего в их структуре. Однако наличие воздушных пустот в легком бетоне может негативно сказываться на его механических свойствах. Например, прочность на сжатие после 28 дней отверждения может достигать только 69,4 МПа, что примерно на 50 % ниже, чем у обычного бетона [148]. Для повышения прочностных характеристик, снижения вязкости и усадки проводят модификации таких бетонных смесей путем добавления полиэтиленовых и полипропиленовых волокон [149, 150].

В настоящее время композиты на основе полипропилена и ПСМ находят все большее применение, в том числе как синтактные пены.

В работе [151] показано, что введение ПСМ в полипропиленовую матрицу при различных скоростях охлаждения материала оказывает влияние на процессы кристаллизации: пики кристаллизации смещаются в сторону более низких температур, а экзотермический пик уширяются при увеличении скорости охлаждения полипропилена и его композитов (Рисунок 1.4).

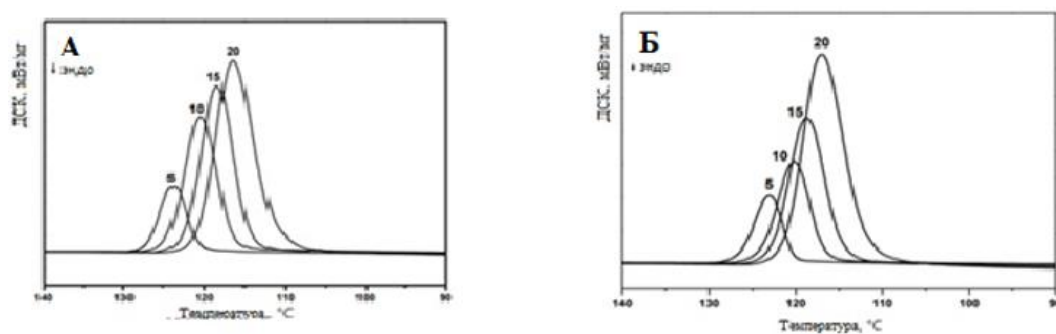


Рисунок 1.4 – Кривые кристаллизации ДСК ПП (А), ПП/ПСМ 1 % (Б) при скорости охлаждения 5, 10, 15 и 20 °С/мин [165]

Включение полых стеклянных микросфер в полипропиленовую матрицу приводит к незначительному повышению как температуры пика кристаллизации,

так и начальной температуры кристаллизации. При дальнейшем анализе кинетики неизотермической кристаллизации было обнаружено, что наличие ПСМ снижает скорость кристаллизации полипропилена [152].

С целью придания полипропиленовым композитам способности к биоразложению возможно использовать различные виды растительных волокон (курауа, сизаль, джут, лен, пиассавы и др.) [153-156].

Так в работах [157, 158] показана возможность использовать натуральное лигноцеллюлозное волокно пиассавы, получаемое из нескольких видов пальм, в качестве армирующего материала в полиэтиленовых композитах без использования дополнительных модификаторов.

В работах [159] изучены механические свойства композитов, содержащих волокно пиассавы и эпоксидную смолу. При содержании волокна пиассавы выше 20 % масс. отмечено значительное упрочнение композитов при нагрузке на изгиб и растяжение.

Образцы гибридных составов, содержащие 5 % масс. ПСМ и 15 % масс. волокна пиассава, демонстрировали наибольшие нагрузки при изгибе. При ударной нагрузке основными механизмами рассеивания энергии были разрушение матрицы и волокна, расслоение волокна/матрицы и вытягивание волокна [160]. Увеличение содержания наполнителя приводит к уменьшению поглощаемой энергии образца и, следовательно, снижению ударной вязкости при недостаточной силе сцепления.

Для усиления гибридных полимерных композитов, основанных на неорганических наполнителях и армирующих волокнах, критическим фактором является улучшение связи между фазами. Для повышения взаимодействия между полипропиленом (имеющим низкую полярность) и высокополярными полыми стеклянными микросферами и волокном пиассава был использован полипропилен, модифицированный малеиновым ангидридом.

Снимки сканирующей электронной микроскопии показали слабое взаимодействие между ПСМ и полипропиленовой матрицей, указывая на недостаточную адгезию волокна, наполнителя и матрицы [161],

характеризующихся случайным распределением, что отрицательно сказывается на механических характеристиках композита. На поверхности ПСМ можно наблюдать некоторые фибриллы, характерные для полипропиленовой матрицы, а промежутки, частично заполненные ПСМ, встречаются в полипропилене, что негативно влияет на раздел фаз волокна и полимерной матрицы. При отсутствии компатибилизатора поверхность ПСМ выглядит чистой, и граница раздела между ПСМ и полипропиленовой матрицей является дискретной, без каких-либо признаков склеивания. Взаимодействие между этими двумя компонентами осуществляется через слабые ван-дер-ваальсовы связи между гидроксильной группой, присутствующей на поверхности боросиликатного стекла, и полипропиленовой матрицей [161].

В исследовании [162] были изучены поверхностные, реологические и прочностные свойства материалов, включающих пиассавское волокно и армированных полыми стеклянными микросферами (ПСМ). Результаты показали, что увеличение доли ПСМ в композиции как с гомо-, так и с сополимерным полипропиленом ведет к снижению плотности материала. Это контрастирует с введением пиассавского волокна, которое приводит к повышению плотности композита, вероятно, из-за его большей плотности по сравнению с остальными компонентами. Реологические характеристики расплавов композитов также отличались, наблюдалось повышение ПТР при использовании ПСМ, волокно пиассава приводило к снижению этого показателя для обеих типов полипропиленовых матриц. Физико-механические характеристики композитов также изменялись в зависимости от используемого наполнителя: прочность на разрыв на 19 % и 25 % выше чистого полипропилена, чем у составов с добавлением антипиреновых смол и волокон соответственно, включение волокна пиассава характеризовалось повышением жесткости образцов на 5 % и 34 %, соответственно, по сравнению с чистым ПП [162].

В работе [152] проведен сравнительный анализ полипропиленовых композитов, наполненных ПСМ, SiO_2 и CaCO_3 . Приведенные на Рисунке 1.5 оптические микроскопические снимки поверхностей полипропиленовых

композитов показывают равномерное распределение частиц в матрице полипропилена, отсутствие явного граничного слоя и проблем с агрегацией, соответственно все три наполнителя могут выступать в роли агентов зародышеобразования, способствуя повышению кристалличности полипропилена. Авторы отмечают, что нечеткая граница между ПСМ и полипропиленом свидетельствует о лучшей совместимости.

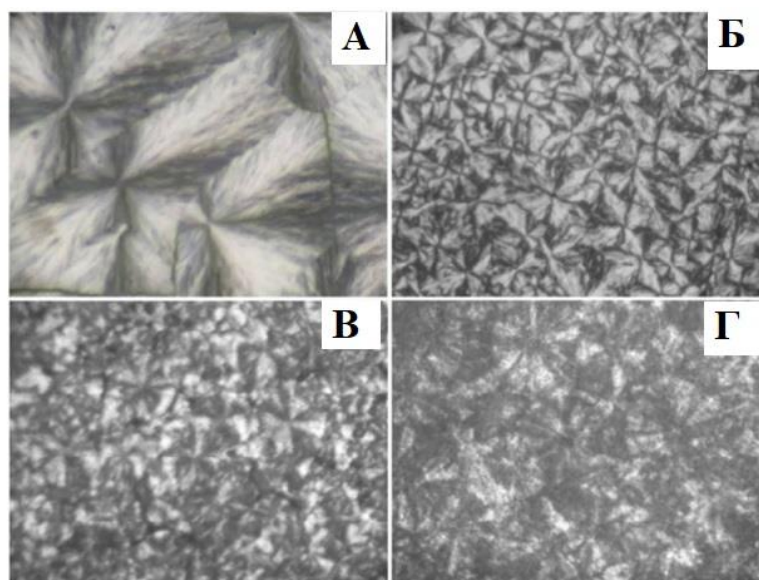


Рисунок 1.5 – Изображения композитов в поляризованном свете: (А) чистый полипропилен, (Б) ПП/SiO₂ 3 % масс., (В) ПП/CaCO₃ 2 % масс., (Г) ПП/ПСМ 3 % масс. [152]

Введение трех различных наполнителей (ПСМ, SiO₂ и CaCO₃) в полипропиленовую матрицу повышает температуру размягчения по методу Вика. Особенно при добавлении оптимальной пропорции наполнителей (3 % масс. ПСМ, 3 % масс. SiO₂ и 2 % масс. CaCO₃), температура размягчения композиционного материала увеличивается в 2, 1,1 и 0,5 раза, соответственно. Важно отметить, что при использовании именно ПСМ (3 % масс.) достигались наилучшие механические характеристики и термостойкость среди исследованных полипропиленовых композитов [152].

Авторы статьи [163] установили, что ПСМ способствует снижению образования некоторых токсичных газов и улучшает термическую стабильность термопластичного полиуретана.

В работе [164] отмечено, что добавление замена 0,5 % масс. антипирена на ПСМ приводит к достижению значительно более высокого значения кислородного индекса 34,5 %, против 33 % в отсутствие микросфер. Установлено, что в процессе плавления материала частицы полых стеклянных микросфер мигрируют на внешнюю поверхность образца и образуют плотный слой обугливания. Этот слой может защитить внутреннюю матрицу полипропилена, уменьшая количество горючих газов и материалов, образующих дым, в газовой фазе во время горения. Такое явление предотвращает дальнейшее распространение горения и значительно повышает термическую стабильность полипропиленовой системы с антипиреном [164].

Выводы по главе 1

1. Механический метод переработки пластикового мусора является наиболее экологичным и экономически выгодным способом рационального использования вторичного полимерного сырья. С увеличением объема производства могут рассматриваться различные стратегии развития, включая создание централизованных пунктов для разделения мусора и производства переработанных полимерных материалов.
2. Создание полимерных композитов с включением полых стеклянных микросфер в качестве наполнителей ведет к снижению плотности и, следовательно, массы конечного полимерного изделия. Это также приводит к увеличению вязкости, как у реактопластов при увеличении времени гелеобразования, так и у термопластичных полимеров при снижении показателя текучести расплава.
3. Влияние алюмосиликатных микросфер на изменение механических и реологических характеристик, а также на термо- и фотоокислительную деструкцию вторичного полипропилена, до сих пор остается недостаточно

изученным. Кроме того, отсутствуют сравнительные данные о воздействии алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в качестве наполнителей на свойства полипропиленовых композитов.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики исходных материалов

В качестве объекта исследования выбран вторичный полипропилен (ПП_В), полученный путем механического измельчения использованных пластмассовых изделий, произведенных методом литья под давлением на заводе пластмассовых изделий «ЗПИ «Альтернатива» (г. Октябрьский, Республика Башкортостан). В качестве исходного полимера для переработки методом литья использован первичный полипропилен H350FF/3 (ООО «Сибур») (ПП_П), представляющий собой изотактический гомополимер ПП с узким молекулярно-массовым распределением. Характеристики ПП_П и ПП_В представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики первичного и вторичного полипропилена

Наименование показателя	Первичный полипропилен H350FF/3 ПП _П	Вторичный полипропилен ПП _В
Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин (190 °С, груз 2,16 кг)	17,31	21,88
Температура плавления, °С	160,9	161,3
Температура кристаллизации, °С	115,8	119,1
Модуль упругости при растяжении, МПа	1335,52	1301,22
Прочность при разрыве, МПа	28,09	28,21
Плотность г/см ³	0,9070	0,9039

Для формирования композитов на основе полипропилена в качестве неорганической добавки использовали алюмосиликатные микросферы (АСМ), предоставленные «ЗПИ «Альтернатива», а также коммерческую добавку полые стеклянные микросферы (ПСМ), производства JLS-Chemical (Китай).

В Таблице 2.2. приведены некоторые характеристики используемых в работе микросфер. Размеры частиц АСМ и ПСМ, а также доля фракций оценивались по цифровым изображениям микросфер (Рисунок 2.1), полученных на сканирующем электронном микроскопе Mira LMS (Tescan, Чехия) на фоне графитового напыления и цифровом микроскопе Espada 1600X (Alloet, Китай).

Таблица 2.2 – Некоторые характеристики микросфер

Микросферы	Истинная плотность, г/см ³	Номер фракции	Размер частиц, мкм	Доля частиц, %
АСМ	0,5803	1	50-100	27
		2	100-200	50
		3	200-400	23
ПСМ	0,4410	1	10-15	7
		2	15-35	33
		3	35-55	60

2.2 Разработка полимерных композитов

Компаундирование полипропилена с добавлением наполнителей производилось в смесительной камере объемом 50 мл при помощи винтообразных роторов на оборудовании для смешивания ЕС-50 (Brabender, Германия). Общая масса загружаемой смеси составляла 40 г, скорость вращения роторов составляла 30 об/мин, а температура в смесительной камере поддерживалась в пределах от 170 до 230°C в зависимости от поставленных исследовательских целей. Продолжительность смешения составляла 15 минут. Выбор данной длительности смешения был основан на необходимости обеспечения стабилизации крутящего момента в процессе компаундирования и достижения максимальной степени гомогенизации расплава в рамках эксперимента.

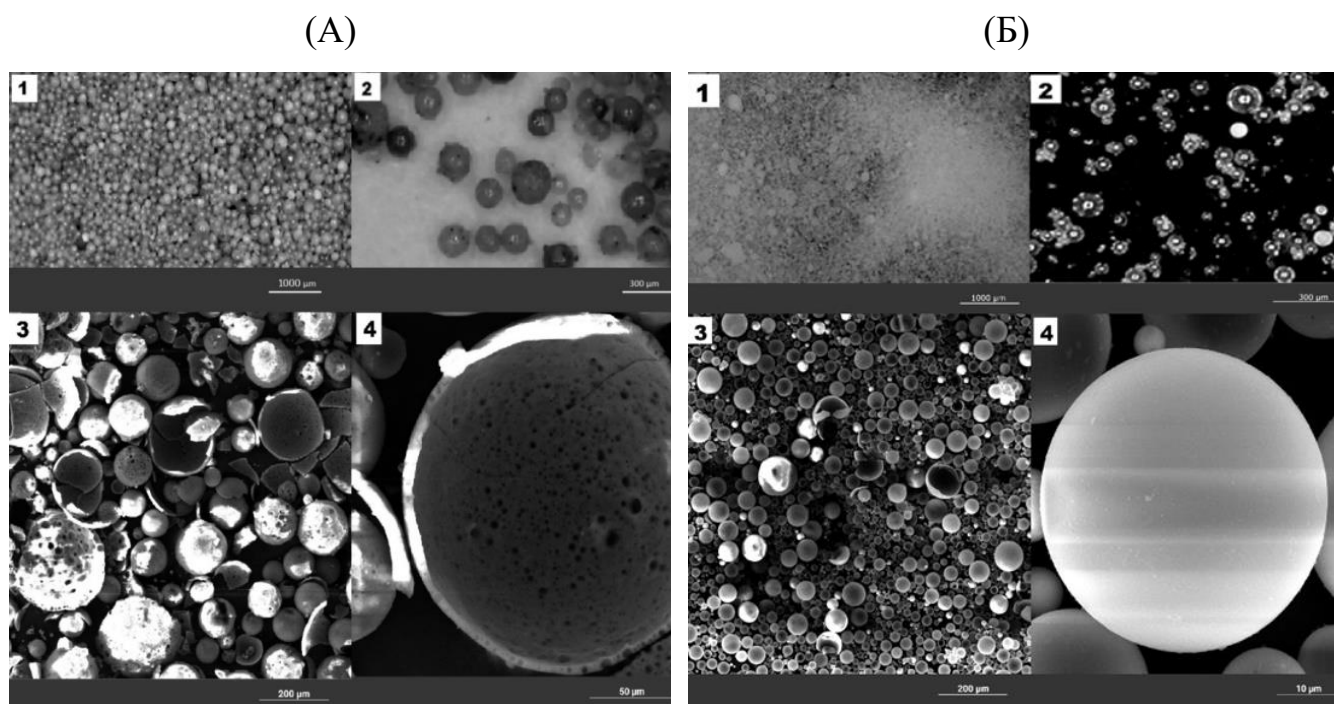


Рисунок 2.1 – Цифровые изображения АСМ (А) и ПСМ (Б), полученные с помощью цифровой микроскопии (1, 2), и СЭМ (3, 4)

Для изготовления образцов композита для проведения дальнейших исследований был использован метод прессования с помощью гидравлического прессы Auto MN-NE (Carver, США). Температура прессования изменялась в диапазоне от 170 до 230 °С, а время выдержки при нагрузке составляло 3 мин при давлении 1 МПа. В таблице 2.3 представлены соотношения компонентов при получении исследуемых полимерных композитов.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Исследование прочностных свойств

Для проведения механических испытаний изготавливались образцы типа 1ВА на одноосное растяжение (ГОСТ 11262-2017) и в виде бруска на статический изгиб (ГОСТ 4648-2014). Измерение характеристик образцов проведено при комнатной температуре с помощью установки AGS-X10kN (Shimadzu, Япония).

Для определения модуля упругости скорость растяжения составляла 1 мм/мин в соответствии с ГОСТ 9550-81 и 5 мм/мин для оценки других характеристик материалов.

Ударная вязкость полимерных образцов определяли методом Шарпи на маятниковом копре GT-7045-НМН (Тайвань, GotechTestingMachines) (ГОСТ 4647-2015) без нанесения на образцы концентратора напряжений (надреза), скорость падения маятника с энергией удара в 1 Дж составляла 3,46 м/с.

Таблица 2.3 – Соотношения компонентов в полипропиленовых композитах

Содержание неорганической добавки в полимерном композите				Масса компонентов смеси, г	
Содержание АСМ / ПСМ		Объемная доля, % об.			
м.ч.	% масс.	АСМ	ПСМ	ПП	АСМ / ПСМ
0	-	-	-	40	-
2	1,96	3,03	3,96	39,22	0,78
5	4,76	7,25	9,34	38,10	1,90
10	9,09	13,52	17,09	36,36	3,64
15	13,04	19,00	23,62	34,78	5,22
30	23,08	31,93	38,21	30,77	9,23
50	33,33	43,88	50,76	26,67	13,33

2.3.2. Исследование теплофизических свойств

С помощью прибора HV-3000-P3 (GotechTestingMachines, Тайвань) определялась деформационная теплостойкость и температура размягчения по Вика согласно ГОСТ 32657-2014 и 15088-2014 со скоростью нагрева 120 °С/ч.

Термомеханический анализ проводился с помощью прибора ТМА 402 F1 Hyperion (NETZSCH, Германия) при скорости нагрева 4 К/мин, диапазон изменения температур составлял 25 – 175 °С.

Динамический механический анализ выполняли в соответствии с ГОСТ 56801-2015 на приборе DMA 1 (Mettler-Toledo, Швейцария), используя трехточечный изгиб с максимальной амплитудой деформации 10 мкм. Нагрузка проводилась с частотой 1 Гц и максимальной амплитудой 0,1 Н. Скорость нагрева образцов составляла 2 °С/мин, а температурный диапазон исследования находился в пределах от -70 до 100 °С.

Термостабильность композитных образцов исследовалась на приборе TGA-DSC (NETZSCH-Geraetebau GmbH, Германия) в инертной среде (N₂), скорость нагрева 5 °С/мин, температурный диапазон 25 – 1000 °С.

Для оценки температур фазового перехода, тепловых эффектов кристаллизации и плавления, степени кристалличности использовали прибор DSC-1 (NETZSCH-Geraetebau GmbH, Германия). Испытания проводили в инертной среде азота, со скоростью нагрева и охлаждения образцов в 10 °С/мин, в температурном интервале от -40 до 200 °С.

Степень кристалличности полимера (χ) рассчитывали по формуле:

$$\chi = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_0} \times 100\%,$$

где ΔH_i – удельная теплота плавления в расчете на содержание (i) полимера в образце; $\Delta H_0 = -147$ Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического полипропилена.

2.3.3 Исследование физических свойств

С помощью аналитических весов AND HR-250AZG (Shimadzu, Япония) определялось плотность композитов гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 15139-69.

Для количественной оценки разрушенных микросфер в полимерной матрице был использован метод описанный в работе [165].

Относительная доля разрушенных микросфер (d) вычислялась как отношение объёмных долей разрушенных (ϕ_{degr}) и исходных (ϕ_{sp}) частиц:

$$d = \frac{\varphi_{deg r}}{\varphi_{sp}} \cdot 100\%$$

$\varphi_{deg r}$ рассчитывали по отношению разницы плотностей композита экспериментальной (p_{ex}) и теоретической (p_{th}) к разнице плотностей разрушенных микросфер ($p_{deg r}$) и исходных (p_{wh}):

$$\varphi_{deg r} = \frac{p_{ex} - p_{th}}{p_{deg r} - p_{wh}},$$

Экспериментальную плотность композитов рассчитывали по формуле:

$$p_{ex} = p_{deg r} \cdot \varphi_{deg r} + p_{wh} \cdot \varphi_{wh} + p_{pp} \cdot \varphi_{pp},$$

где φ_{wh} – объёмная доля целых частиц микросфер в полимерных композитах, φ_{pp} – объёмная доля ППВ, p_{pp} – плотность ППВ.

2.3.4 Исследование реологических свойств

Для оценки реологических свойств ПП и композитов использовался пластометр mi 2.2. Goettfert (Германия), для исследования показателя текучести расплава (ПТР) согласно ГОСТ 11645-73 при температуре 190 °С и массе груза 2,16 кг.

2.3.5 Термо- и фотоокислительная деструкция

Термоокислительную деструкцию образцов осуществляли путем их выдержки в окислительной среде (воздух) при воздействии различных температур: 150 °С, 175 °С и 200 °С на протяжении 2, 4 и 6 часов, соответственно, в зависимости от выбранной температуры.

Фотоокислительная деструкция проводилась путем облучения образцов ультрафиолетовым излучением на открытом воздухе при температурах 40 °С, 60 °С и 90 °С в течение 2, 4 и 6 часов. В качестве источника излучения использовали люминесцентную ртутно-кварцевую лампу ПРК-4, которая излучает в диапазоне

180–400 нм с интенсивностью 5×10^{17} квант/мин. Образцы были размещены на расстоянии 10 см от лампы.

Для оценки изменений в спектральных характеристиках деструктированных образцов применяли инфракрасную спектроскопию. ИК-спектры регистрировались на приборе IRPrestige 21 (Shimadzu, Япония) с приставкой GS10581, оснащенной кристаллом ZnSe от компании Specac.

Выводы по главе 2

1. Алюмосиликатные микросферы (АСМ) и полые стеклянные микросферы (ПСМ) значительно различаются по размеру частиц. Частицы АСМ более крупные, их размеры варьируются от 50 до 400 мкм, причем основная доля (50 %) приходится на диапазон 100 – 200 мкм, а частицы в диапазонах 50 – 100 мкм и 200 – 400 мкм составляют 27 % и 23 % соответственно. В свою очередь, ПСМ характеризуются меньшими размерами частиц (10 – 55 мкм), с преобладающим содержанием частиц (60 %) в диапазоне 35 – 55 мкм, 33 % – в диапазоне 15 – 35 мкм и только 7 % – в диапазоне 10 – 15 мкм.
2. Предложен метод расчета относительного содержания разрушенных микросфер, позволяющий оценить количество микросфер, подверженных разрушению в процессе переработки и формирования полимерных композитов.
3. Исследование включает комплексный анализ реологических, физико-механических и теплофизических свойств, а также разработан метод оценки термической и фотоокислительной деструкции микросфер.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Переработка и получение полимерных материалов

Исследование процесса смешивания вторичного полипропилена и наполнителей алюмосиликатных микросфер в пластографе Брабендера показало, что значение крутящего момента $M_{кр}$ ротора смесителя существенно зависит от порядка введения компонентов в пластограф. Обнаружено, что при одновременном введении в камеру пластографа полимера и алюмосиликатных микросфер на графике зависимости «крутящий момент – время» наблюдается только один пик, который соответствует значению $M_{кр}$ 87 Н·м. Это, очевидно, указывает на сопротивление микросфер наполнителя и нерасплавленного вторичного полипропилена. Однако после 3 минут смешивания полиолефин начинает плавиться, и после 15 минут смешивания крутящий момент снижается до значения $M_{кр} = 2,4$ Н·м. (Рисунок 3.1) [165].

Другие показатели наблюдаются при пошаговом введении в смеситель полимера и наполнителя, то есть, когда сначала вводится вторичный полипропилен, а затем, после его плавления (через 3 минуты после начала перемешивания), добавляется алюмосиликатная микросфера. В этом случае максимальный крутящий момент оказывается почти в два раза меньше (46 Н·м), чем при одновременном введении указанных компонентов, и соответствует только сопротивлению гранул вторичного полипропилена в процессе их пластикации.

Второй пик на графике смешивания, соответствующий значению $M_{кр}$ 10 Н·м (Рисунок 3.1), возникает после добавления в смеситель наполнителя. После 15 минут смешивания крутящий момент композиции снижается до 5,1 Н·м [165].

Аналогичные изменения наблюдаются в крутящем моменте $M_{кр}$ при смешивании алюмосиликатных микросфер с первичным полипропиленом (Рисунок 3.2).

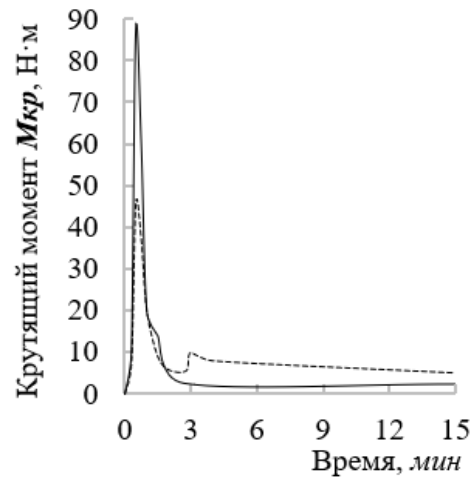


Рисунок. 3.1 – Пластикация полимерных композитов в процессе переработки вторичного ПП + 15 м.ч. АСМ в камере смешения: сплошная линия – одновременное введение ПП и наполнителя; пунктирная линия – последовательное введение компонентов

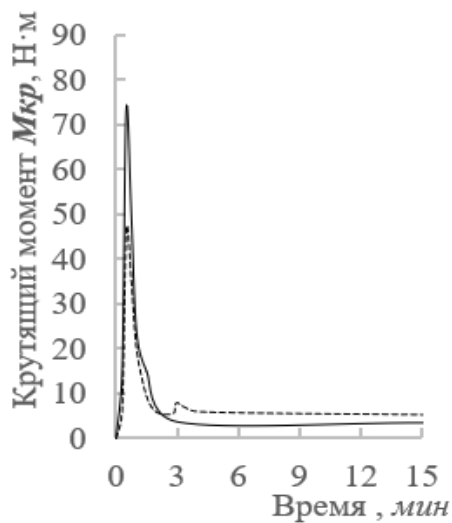


Рисунок. 3.2 – Пластикация полимерных композитов в процессе переработки первичного ПП + 15 м.ч. АСМ. в камере смешения: сплошная линия – одновременное введение ПП и наполнителя; пунктирная линия – последовательное введение компонентов

Так, при одновременном смешивании микросфер и полипропилена на кривой пластограммы отмечается пик, достигающий 73,5 Н·м, а по прошествии 15 минут минимальное значение крутящего момента $M_{кр}$ составляет 3,5 Н·м. При последовательном введении первичного полипропилена и алюмосиликатных микросфер первый пик составляет уже 46,3 Н·м и после 15 минут снижается до 5,3 Н·м. Это обусловлено более высокой вязкостью расплава первичного полипропилена (ПТР - 17,3 г/10 мин) по сравнению с расплавом вторичного полимера (ПТР - 21,9 г/10 мин) [165].

При использовании в качестве наполнителя ПСМ происходит уменьшение по сравнению с АСМ максимальной величины крутящего момента при одновременной загрузке компонентов в пластограф. Исходное значение крутящего момента $M_{кр}$ при одновременной загрузке компонентов составляет 63,3 Н·м. При введении наполнителя ПСМ после 15 мин плавления полимера, крутящий момент $M_{кр}$ составляет 6,2 Н·м (Рисунок 3.3).

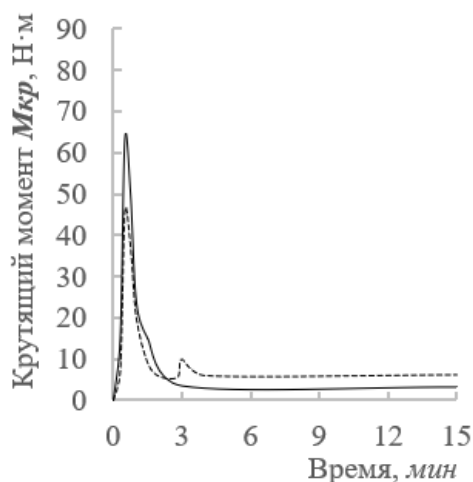


Рисунок. 3.3 – Пластикация полимерных композитов в процессе переработки вторичного ПП + 15 м.ч. ПСМ в камере смешения: сплошная линия – одновременное введение ПП и наполнителя; пунктирная линия – последовательное введение компонентов

Минимальный крутящий момент в случае использования ПСМ превышает аналогичный показатель для полимерного композита с добавлением АСМ (5,1 Н·м). Очевидно, что снижение максимальной величины крутящего момента в процессе пластикации для ПСМ по сравнению с АСМ (87 Н·м) связано с меньшими размерами полых частиц.

С увеличением концентрации микросфер в полипропиленовых образцах наблюдается увеличение минимального крутящего момента, который устанавливается после 15 минут перемешивания смеси в пластографе (Рисунок 3.4). Видно, что при переработке чистого первичного полипропилена крутящий момент выше, чем у вторичного и при увеличении концентрации микросфер, изменение крутящего момента становится менее выраженным по сравнению с использованием вторичного полипропилена.

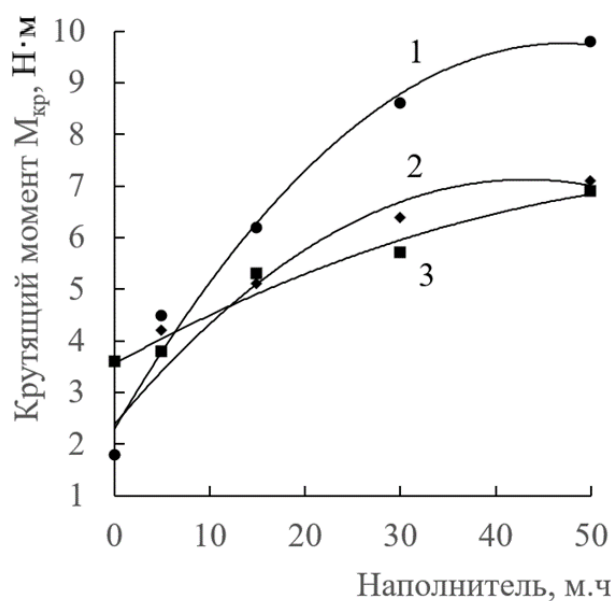


Рисунок 3.4 – Изменение минимального крутящего момента $M_{кр}$ от содержания микросфер: вторичный ПП – ПСМ (1), вторичный ПП – АСМ (2), первичный ПП – АСМ (3)

С увеличением температуры в камере смешения пластографа наблюдается снижение величины крутящего момента, что обусловлено уменьшением вязкости расплава (Рисунок 3.5). При 230 °С, крутящий момент для рассмотренной композиции составляет около 2,2 Н·м.

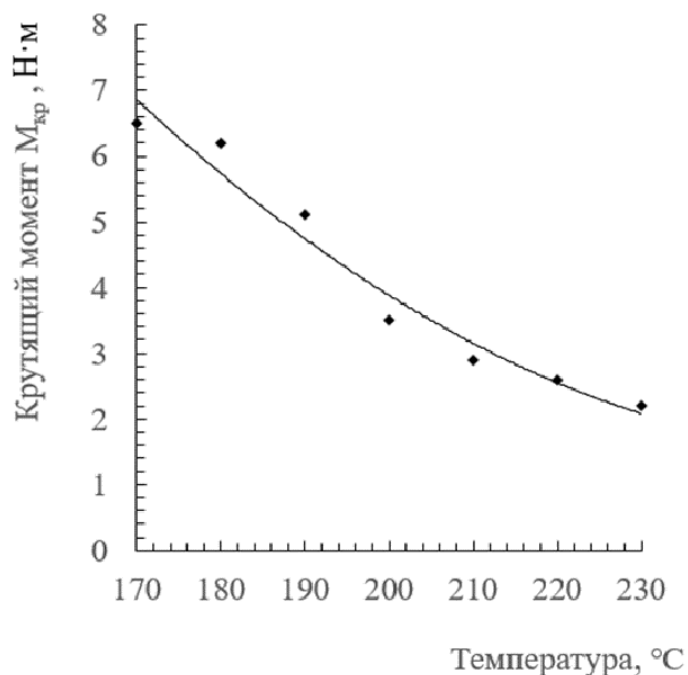


Рисунок 3.5 – Изменение крутящего момента в камере пластографа в процессе переработки композита: вторичный ПП + 15 м.ч. АСМ

В отличие от пластограмм, которые предоставляют информацию о процессах смешения/пластикации алюмосиликатных микросфер и полых стеклянных микросфер с полипропиленом, изменения показателя текучести расплава позволяют оценить вязкость получаемого материала и определить оптимальные методы его переработки.

Введение микросфер приводит к резкому увеличению вязкости расплава как вторичного, так и первичного ПП (Рисунок 3.6). Это приводит к увеличению сопротивления полимерного материала, передаваемого на вращающие шнеки в процессе переработки.

Использование полых стеклянных микросфер приводит к значительному снижению текучести расплава по сравнению с алюмосиликатными микросферами. При содержании 15 м.ч. полых стеклянных микросфер текучесть вторичного ПП уменьшается практически в два раза. Это говорит о том, что полые стеклянные микросферы существенно влияют на реологические свойства расплава.

Первичный ПП, который не подвергается деструктивным процессам, обладает меньшей текучестью по сравнению с вторичным, который частично подвергается термодеструкции при получении материалов методом литья под давлением и в процессе эксплуатации пластмассовых изделий. Однако, при высокой степени наполнения (50 м.ч.) частицами алюмосиликатных микросфер наблюдаются практически одинаковые значения текучести расплава.

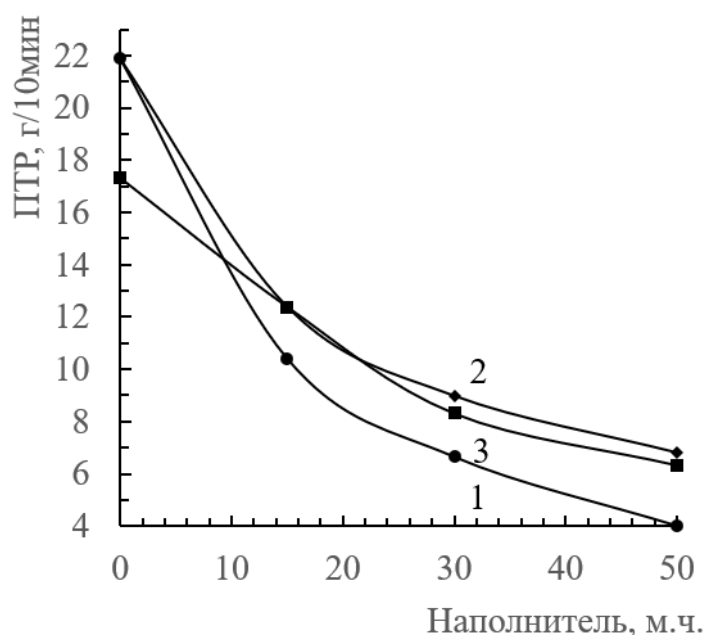


Рисунок 3.6 – Изменение показателя текучести расплава от содержания микросфер: вторичный ПП – ПСМ (1), вторичный ПП – АСМ (2), первичный ПП – АСМ (3)

Увеличение содержания неорганических добавок в виде алюмосиликатных и полых микросфер приводит к повышению вязкости композита (что выражается в снижении ПТР и увеличении максимального крутящего момента при вращении роторов в камере смешения пластографа), что необходимо учитывать при его переработке. Поэтапное добавление наполнителя в камеру после пластикации полипропилена снижает пиковый крутящий момент, что уменьшает разрушение частиц микросфер и снижает энергозатраты на переработку материала. При одновременном введении компонентов в камеру смешения полые стеклянные микросферы демонстрируют более низкие значения максимального крутящего момента по сравнению с алюмосиликатными, что, вероятно, связано с меньшими размерами их частиц.

3.2. Разрушение частиц наполнителя в процессе переработки

Измерение плотности ρ_{ex} композитов с добавлением алюмосиликатных микросфер (АСМ) демонстрирует, что плотность материалов, полученных при одновременном смешивании вторичного полипропилена и микросфер в пластографе, существенно выше по сравнению с плотностью композитов, изготовленных при поэтапном введении компонентов в смеситель. Например, при содержании 15 м.ч. АСМ плотность материала, полученного при одновременном смешении компонентов, составляет $0,9764 \text{ г/см}^3$, в то время как при последовательном введении компонентов она равна $0,8891 \text{ г/см}^3$ (Рисунок 3.7). Также при одновременном введении в смеситель АСМ (15 м.ч.) и первичного ПП плотность полученного материала увеличивается по сравнению с плотностью исходного полимера ($0,9070 \text{ г/см}^3$) и составляет $0,9704 \text{ г/см}^3$, в то время как при последовательном введении она равна $0,8866 \text{ г/см}^3$ (Рисунок 3.7) [165].

При увеличении количества АСМ до 50 м.ч. при одновременном добавлении компонентов, плотность композитов на основе первичного и вторичного полипропилена систематически снижается и достигает значений $0,8631$ и $0,8611 \text{ г/см}^3$ соответственно (Рисунок 3.8) [165].

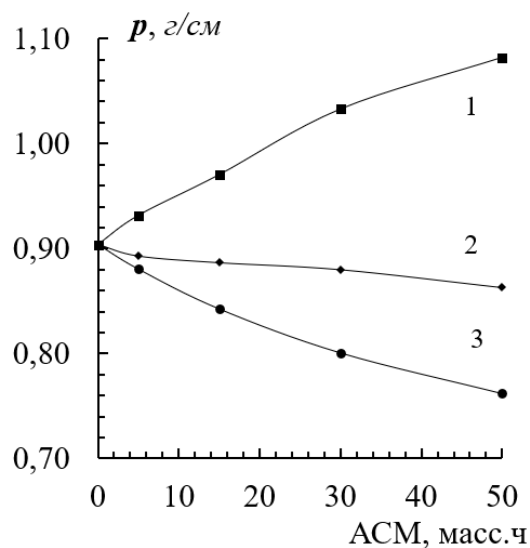


Рисунок 3.7 – Влияние содержания алюмосиликатных микросфер на экспериментальную $\rho_{\text{ex}}(1, 2)$ и теоретическую $\rho_{\text{th}}(3)$ плотность первичного ПП: 1 – одновременное введение ПП и наполнителя; 2 – последовательное введение компонентов

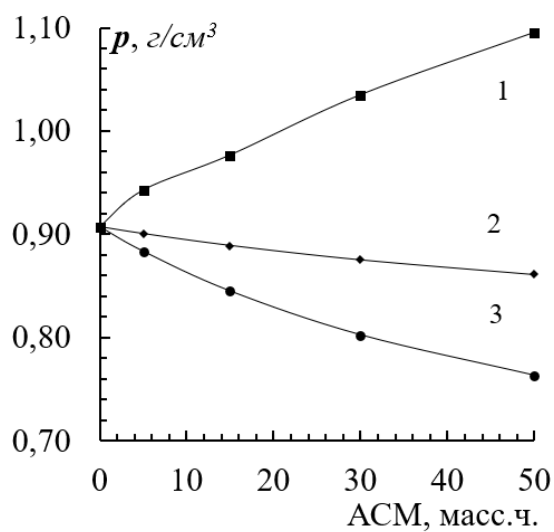


Рисунок 3.8 – Влияние содержания алюмосиликатных микросфер на экспериментальную $\rho_{\text{ex}}(1, 2)$ и теоретическую $\rho_{\text{th}}(3)$ плотность вторичного ПП: 1 – одновременное введение ПП и наполнителя; 2 – последовательное введение компонентов

Следует отметить, что применение наполнителя ПСМ вместо АСМ приводит к созданию материала с меньшей плотностью $0,8256 \text{ г/см}^3$ и $0,8215 \text{ г/см}^3$ при одновременной и последовательной подаче в смеситель вторичного ПП и ПСМ соответственно (Рисунок 3.9) [165].

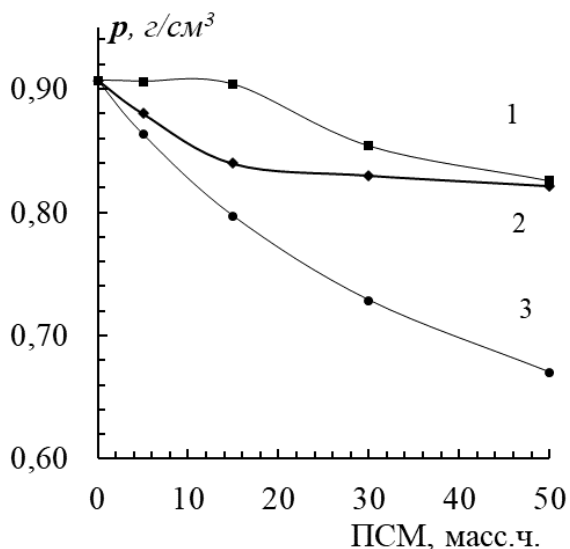


Рисунок 3.9 – Влияние содержания полых стеклянных микросфер на экспериментальную $p_{ex}(1, 2)$ и теоретическую $p_{th}(3)$ вторичного ПП: 1 – одновременное введение ПП и наполнителя; 2 – последовательное введение компонентов

Различие в плотности полипропиленовых материалов, полученных при смешивании полимера с микросферами в рассмотренных вариантах, может быть обусловлено разрушением частиц АСМ и ПСМ при одновременном смешивании компонентов. Разрушение микросфер сопровождается заполнением внутреннего объема деформированных и разрушенных частиц наполнителя полимерным расплавом, что, в конечном итоге, приводит к формированию композитного материала с более высокой плотностью.

Частицы алюмосиликатных микросфер в большей степени, чем полые стеклянные микросферы, подвергаются разрушению из-за их относительно большего размера при практически одинаковой толщине оболочки. У частиц

ПСМ соотношение диаметра микросферы к толщине стенок выше, чем у частиц АСМ. Это приводит к тому, что микросферы ПСМ в меньшей степени подвержены разрушению как при одновременном, так и при последовательном смешивании полимера с ПСМ. В результате плотность композитов со стеклянным наполнителем оказывается ниже, чем с алюмосиликатным [165].

При последовательном введении полипропилена (ПП) и наполнителя в смеситель, вероятно, полимерный расплав ПП выполняет функцию смазки для микросфер, что уменьшает трение между частицами наполнителя и тем самым предотвращает их разрушение в процессе смешивания компонентов. В отличие от этого, при одновременном введении компонентов в смеситель происходит иное явление: до того, как полимерный расплав ПП начинает плавиться и проявлять смазывающий эффект, происходит интенсивное разрушение микросфер из-за трения твердых частиц друг о друга. Это в конечном итоге приводит к увеличению плотности наполнителя и, как следствие, полимерной системы [165].

Таким образом, плотность полипропиленовой композиции, содержащей микросферы, существенно зависит не только от концентрации микросферного наполнителя в полимерной смеси, но также от доли разрушенных микросфер в полимерной матрице [165].

Экспериментальные данные и расчеты показывают, что при одновременном добавлении вторичного полипропилена и алюмосиликатных микросфер в пластограф Брабендера в среднем 45 % частиц наполнителя подвергаются разрушению в процессе смешивания (Таблица 3.1). Напротив, при последовательном введении сначала вторичного ПП, а затем, после плавления полимера, наполнителя, разрушение микросфер происходит в меньшей степени: доля разрушенных частиц d в диапазоне содержания АСМ в композиции от 5 до 50 м.ч. снижается лишь до 14%. Аналогичная тенденция наблюдается при одновременном и последовательном смешивании АСМ с первичным ПП и составляет в среднем 44% и 14%, соответственно [165].

Таблица 3.1 – Доля разрушенных микросфер наполнителя при смешении вторичного ПП с АСМ и ПСМ в пластографе Брабендера

Содержание наполнителя, м.ч.	Доля разрушенных частиц d, %					
	АСМ				ПСМ	
	Первичный ПП		Вторичный ПП			
	одновременное смещение	последовательное смещение	одновременное смещение	последовательное смещение	одновременное смещение	последовательное смещение
5	48	10	49	14	28	11
15	41	14	41	14	27	11
30	43	15	43	14	20	16
50	45	14	45	13	19	18

При использовании полых стеклянных микросфер в качестве наполнителя наблюдается аналогичная ситуация, как при применении алюмосиликатных микросфер. Однако разрушение микросфер ПСМ существенно меньше, чем при использовании алюмосиликатных микросфер для наполнения полипропилена. При одновременном смешивании компонентов в среднем разрушается лишь 23% частиц ПСМ, в то время как при использовании АСМ этот показатель составляет 44% (Таблица 3.1). Это свидетельствует о более высокой устойчивости ПСМ к деформациям и разрушению по сравнению с АСМ при смешивании наполнителей с полиолефином [165].

Таким образом, плотность полимерного материала из полипропилена значительно зависит не только от содержания алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в композите, но и от порядка добавления полимера и наполнителя в смеситель. Этот фактор влияет на долю разрушенных микросфер наполнителя и, следовательно, на плотность полимерного материала.

Последовательное добавление в смеситель полипропилена, а затем наполнителя после его плавления, обеспечивает получение полимерного материала с более низкой плотностью по сравнению с одновременным добавлением этих компонентов в смеситель. Этот аспект следует учитывать при разработке технологии переработки полипропилена. Изменение порядка добавления полимера и наполнителя в смеситель позволяет снизить долю разрушенных частиц наполнителя и, следовательно, снизить плотность материала. При одновременном и последовательном добавлении компонентов доля разрушенных частиц полых алюмосиликатных микросфер составляет 45% и 14% соответственно, а доля полых стеклянных микросфер - 23% и 14% соответственно. Применение полых стеклянных микросфер в качестве наполнителя для полипропилена приводит к более низким значениям плотности полимерного материала по сравнению с использованием алюмосиликатных микросфер [165].

3.3 Физико-механические характеристики полимерных композитов

С целью определения оптимальной температуры переработки полимерных композитов были проведены исследования физико-механических характеристик композитов с различной температурой смешивания и последующего формования. Исследование показало, что повышение температуры вызывает заметное снижение модуля упругости и прочности полимерного материала при растяжении. Учитывая, что в диапазоне температур от 170 до 180 °C вязкость расплава слишком высока, что затрудняет процесс переработки материала, можно установить, что оптимальной температурой смешивания и формования является 190 °C (Рисунок 3.10).

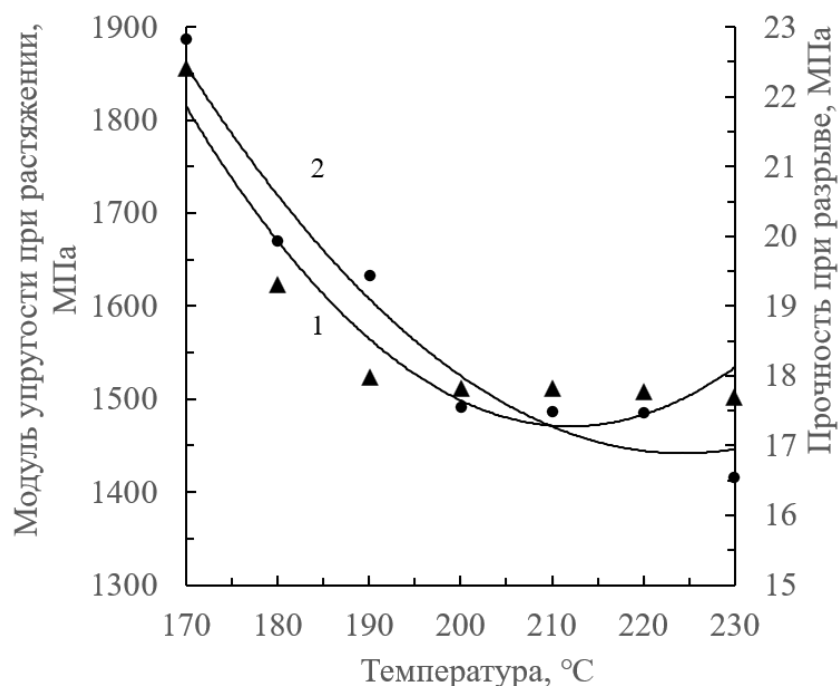


Рисунок 3.10 – Изменение модуля упругости (1) и прочности при разрыве (2) вторичного ПП + 15 м.ч. АСМ в зависимости от температуры переработки и формования образцов

Увеличение содержания микросфер в полимерном композите приводит к увеличению жесткости материала, о чем свидетельствуют высокие показатели модуля упругости, где наиболее высокое значение в 1938 МПа достигается за счет включения во вторичный полипропилен 50 м.ч. АСМ (Рисунок 3.11 кривая 1). Способ введения компонентов в пластограф влияет на физико-механические свойства образцов. Можно указать, что полимерные композиты, содержащие вторичный полипропилен и АСМ, произведенные с одновременной подачей компонентов, демонстрируют более высокие значения модуля упругости по сравнению с композитами, включающими те же составляющие, но полученными с последовательной подачей компонентов (Рисунок 3.11, кривые 1 и 2).

Полимерные композиты с добавлением алюмосиликатных микросфер обладают более высокими значениями модуля упругости по сравнению с композитами, включающими полые стеклянные микросферы.

При одинаковом содержании микросфер модуль упругости полимерного материала с полыми стеклянными микросферами в среднем уменьшается на 9,4% (Рисунок 3.11, кривые 2 и 3).

Кроме того, было проведено сравнение композитов, изготовленных из первичного и вторичного полипропилена с добавлением алюмосиликатных микросфер. Наблюдается, что полимерные материалы, полученные из первичного полипропилена, обладают меньшей жесткостью, что, вероятно, обусловлено повышенной пластичностью из-за меньшего образования карбонильных и карбоксильных групп в результате термических и фотохимических процессов разрушения (Рисунок 3.11, кривые 1 и 4).

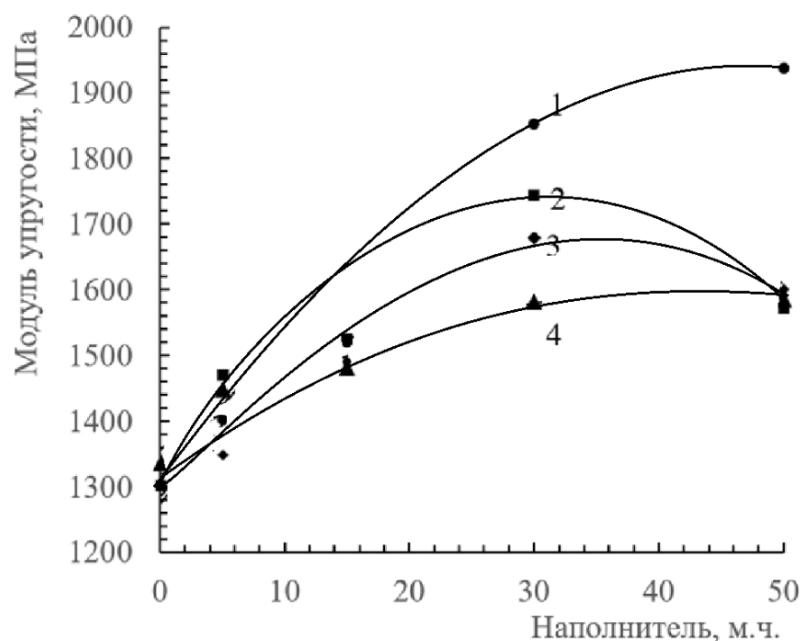


Рисунок 3.11 – Модуль упругости при растяжении полимерных композитов: вторичный ПП + АСМ при одновременном вводе компонентов (1); вторичный ПП + АСМ при последовательном вводе компонентов (2); вторичный ПП + ПСМ при последовательном вводе компонентов (3); первичный ПП + АСМ при последовательном смешивании (4)

Введение микросфер приводит к уменьшению прочности композитов. При этом стоит отметить, что композиты, содержащие полые стеклянные микросферы, обладают более низкими показателями прочности по сравнению с алюмосиликатными микросферами (Рисунок 3.12, кривые 2 и 3). Также следует отметить, что композит, изготовленный из первичного полипропилена, обладает более высокими прочностными показателями по сравнению с композитом из вторичного полипропилена, полученный при аналогичном последовательном смешивании компонентов (Рисунок 3.12, кривые 2 и 4). Полимерный композит, полученный при одновременной загрузке вторичного полипропилена и алюмосиликатных микросфер, имеет наиболее высокие показатели прочности по сравнению с остальными композитами и является следствием более низкой объемной доли частиц микросфер в полимерном композите за счет их частичного разрушения (раздел 3.2).

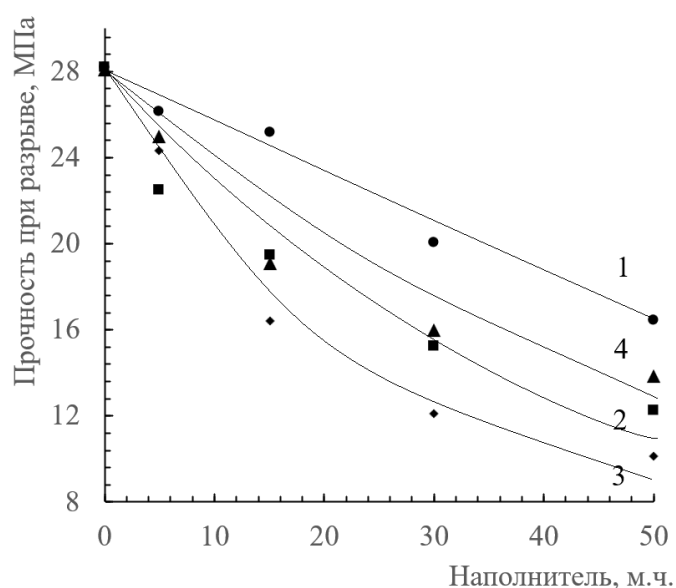


Рисунок 3.12 – Прочность при разрыве полимерных композитов: 1 – вторичный ПП + АСМ при одновременном смешивании; 2 – вторичный ПП + АСМ при последовательном смешивании; 3 – вторичный ПП + ПСМ при последовательном смешивании; 4 – первичный ПП + АСМ при последовательном смешивании

При увеличении содержания микросфер до 30 м.ч. наблюдается повышение модуля упругости при трехточечном статическом изгибе. Полимерный композит, включающий вторичный полипропилен с добавлением АСМ при одновременном смешивании компонентов в пластографе, демонстрирует наивысшие показатели модуля упругости (Рисунок 3.13). Результаты, полученные при статическом изгибе, практически совпадают с результатами, полученными при растяжении композитов, поскольку частицы наполнителей имеют небольшой размер и форму сфер, поэтому материалы проявляют схожее поведение почти во всех направлениях приложенных напряжений, что свидетельствует о их изотропных свойствах.

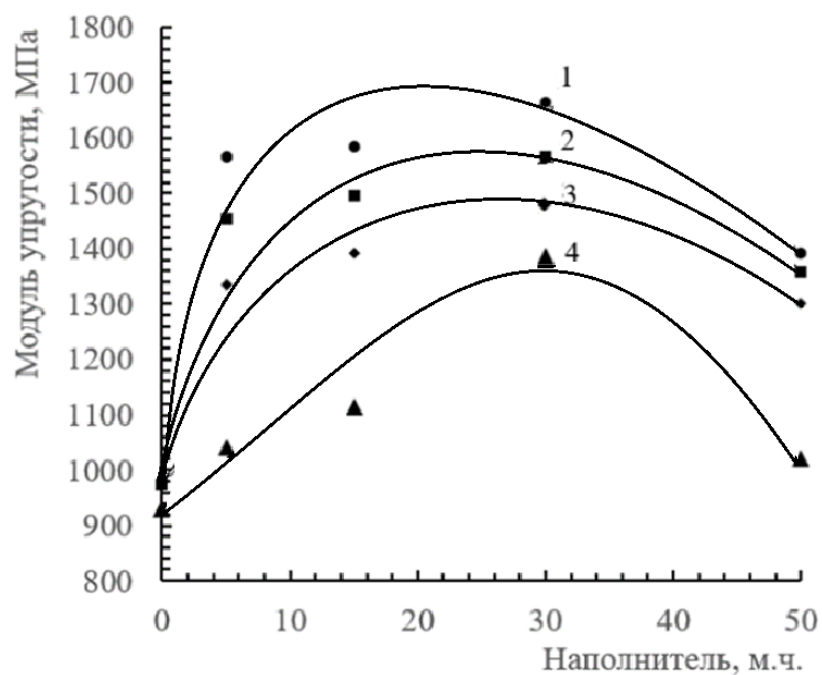


Рисунок 3.13 – Модуль упругости при изгибе полимерных композитов: вторичный ПП + АСМ при единовременном вводе компонентов (1); вторичный ПП + АСМ при последовательном вводе компонентов (2); вторичный ПП + ПСМ при последовательном вводе компонентов (3); первичный ПП + АСМ при последовательном вводе компонентов (4)

При увеличении концентрации алюмосиликатных микросфер до 15 м.ч. наблюдается сохранение прочности полимерных композитов при статическом изгибе, однако дальнейшее увеличение содержания частиц приводит к снижению прочности (Рисунок 3.14). Максимальная прочность композитов достигается при одновременном смешивании вторичного полипропилена с алюмосиликатными микросферами за счёт большей доли разрушенных частиц и увеличения плотности получаемого материала. Композиты, изготовленные на основе первичного полипропилена, демонстрируют прочностные свойства, немного превосходящие композиты на основе вторичного полипропилена.

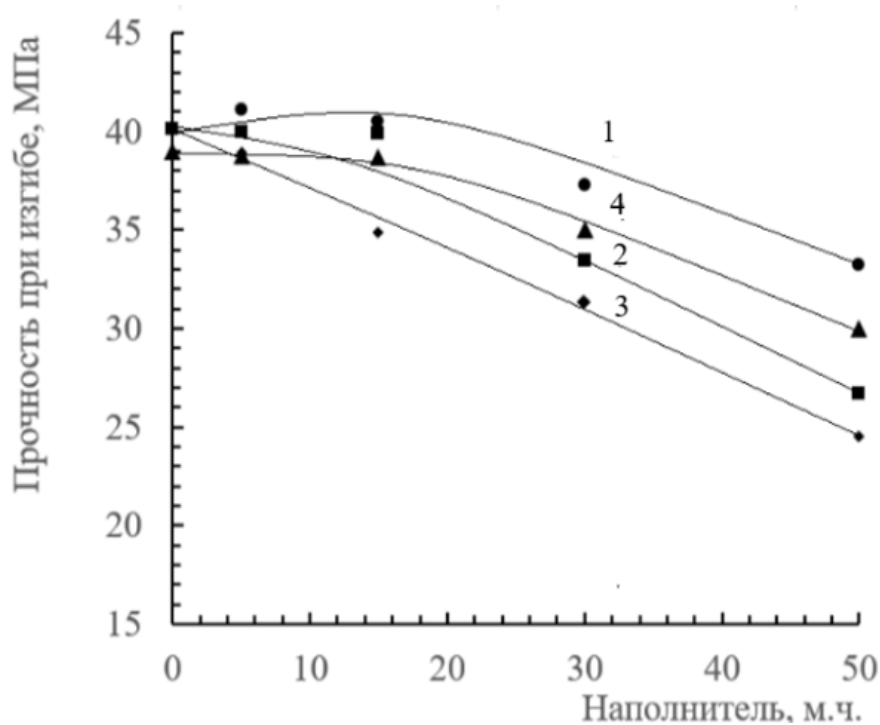


Рисунок 3.14 – Прочность при изгибе полимерных композитов: вторичный ПП + АСМ при единовременном вводе компонентов (1); вторичный ПП + АСМ при последовательном вводе компонентов (2); вторичный ПП + ПСМ при последовательном вводе компонентов (3); первичный ПП + АСМ при последовательном вводе компонентов (4)

Аналогичные изменения наблюдаются при измерении ударной вязкости полимерных композитов. Увеличение содержания микросфер приводит к снижению ударной вязкости полимерных материалов. При сравнении полимерных композитов из вторичного полипропилена, полученных при одновременной и последовательной загрузке алюмосиликатных микросфер, можно отметить, что композиты, полученные при последовательной загрузке компонентов, имеют более высокие значения ударной вязкости, это может быть обусловлено большим количеством целых микросфер, присутствующих в композитах и как следствие более эффективным распределением энергии целых микросфер по всему объему образца полипропилена по сравнению с разрушенными частицами (Рисунок 3.15, кривые 1 и 2).

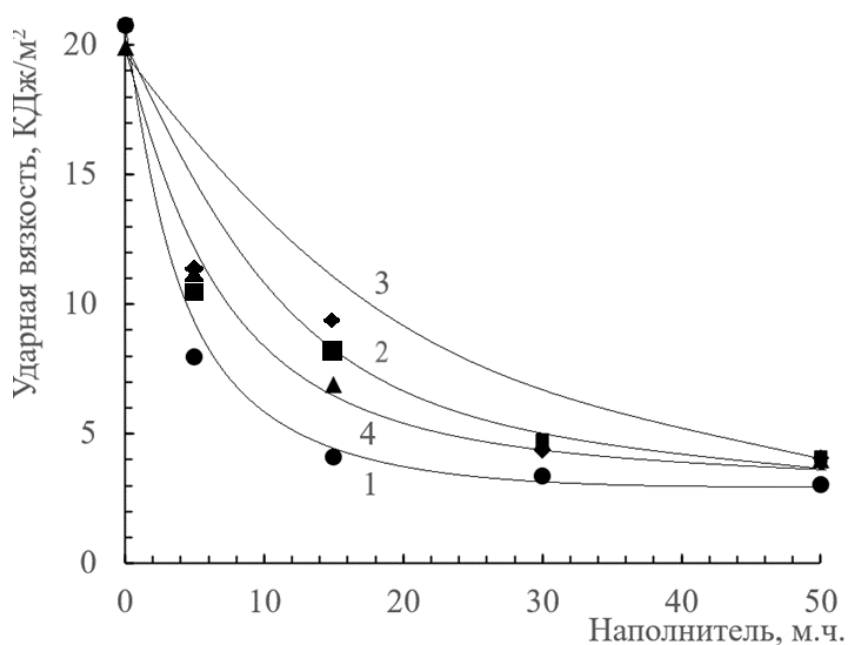


Рисунок 3.15 – Ударная вязкости полимерных композитов: 1 – вторичный ПП + АСМ при единовременном вводе компонентов; 2 – вторичный ПП + АСМ при последовательном вводе компонентов; 3 – вторичный ПП + ПСМ при последовательном вводе компонентов; 4 – первичный ПП + АСМ при последовательном вводе компонентов

3.4. Теплофизические свойства полимерных композитов

Включение 2 м.ч. алюмосиликатных микросфер в полипропилен приводит к снижению деформационной теплостойкости материала. Разница в температуре деформационной теплостойкости между полипропиленом и содержащим 2 м.ч. микросфер составляет 28,1 °С. При дальнейшем увеличении количества микросфер до 50 м.ч., деформационная теплостойкость постепенно увеличивается и достигает 61,9 °С (Таблица 3.2).

Разница в температуре размягчения по Вика между чистым полипропиленом и содержащим 50 м.ч. микросфер составляет всего 1,9 °С. Схожая тенденция наблюдается при исследовании полимерных композитов с включением полых стеклянных микросфер. Включение данных микросфер приводит к смещению температуры размягчения и деформационной теплостойкости в область меньших температур.

Таблица 3.2 – Деформационная теплостойкость вторичного полипропилена, наполненного микросферами, и температура размягчения по Вика

Содержание микросфер, м.ч.	АСМ		ПСМ	
	Деформационная теплостойкость, °С	Температура размягчения по Вика, °С	Деформационная теплостойкость, °С	Температура размягчения по Вика, °С
0	84,3	148,6	84,3	148,6
2	56,2	149,3	55,5	148,3
5	56	148,4	55,8	148,6
10	56,5	148,7	56,1	148,9
30	59,1	149,4	59,0	149,1
50	61,9	150,5	61,7	149,9

Увеличение содержания микросфер приводит к смещению температуры плавления, что можно наблюдать на эндотермических кривых, полученных с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 3.16).

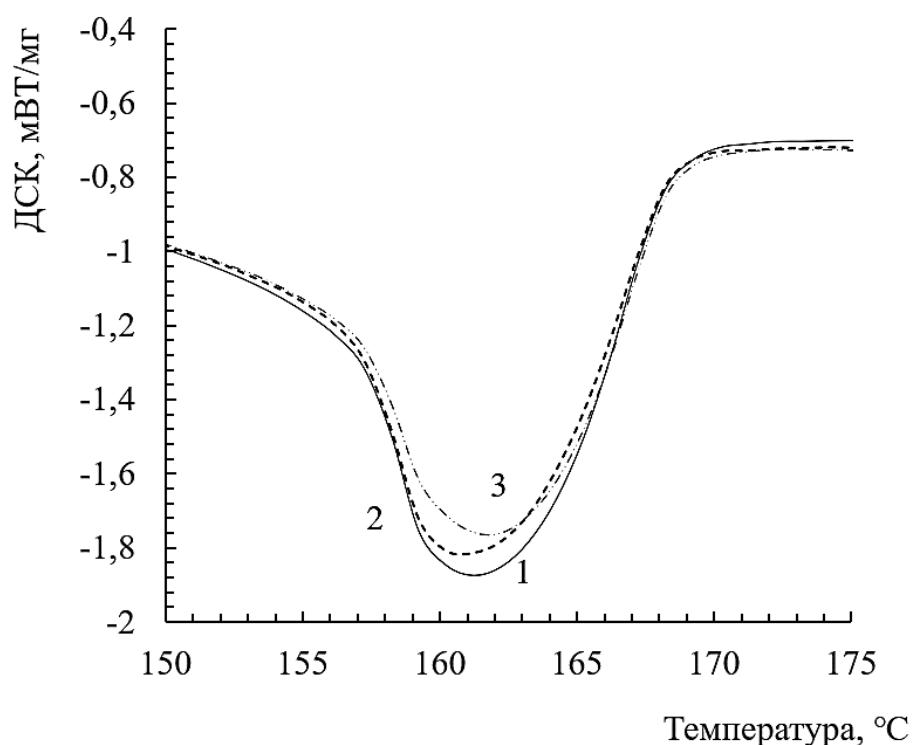


Рисунок 3.16 – Эндотермическая кривая вторичного полипропилена (1) с включением 15 м.ч. АСМ (2), ПСМ (3)

Также можно заметить, что при добавлении алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в полипропилен наблюдается незначительное снижение температуры кристаллизации (Рисунок 3.17). Температура кристаллизации вторичного полипропилена составляет 119 °С, температура кристаллизации полипропилена с добавлением 15 % масс. алюмосиликатных микросфер составляет 119 °С, а температура кристаллизации полипропилена с добавлением 15 м.ч. полых стеклянных микросфер составляет 118 °С.

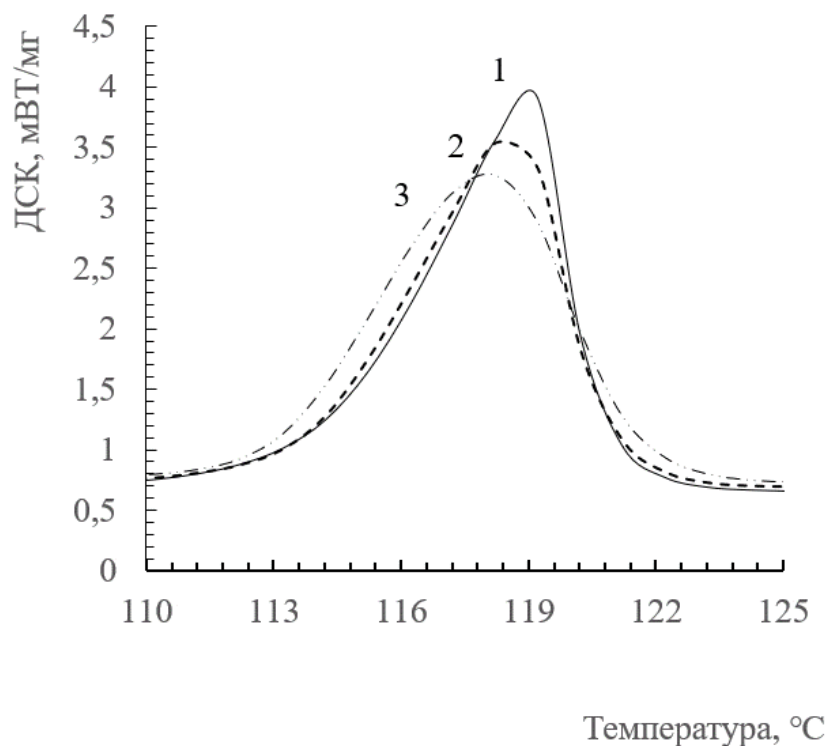


Рисунок 3.17 – Экзотермическая кривая вторичного полипропилена (1) с включением 15 м.ч. АСМ (2), ПСМ (3)

Введение алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в полипропилен вызывает снижение степени кристалличности полимера с 72,2 % до 64,3 % и 64,5 % соответственно. Это приводит к процессу аморфизации полипропиленовой матрицы в присутствии дисперсных наполнителей, которые практически несовместимы с данной матрицей (Таблица 3.3)

Таблица 3.3 – Результаты ДСК анализа полимерных композитов

Образец	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	χ , %	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{пл}$, °C
ПП	106,1	119	72,2	109,0	161,3
ПП + 15 м.ч. АСМ	94,5	119	64,3	97,2	161,7
ПП + 15 м.ч. ПСМ	94,9	118	64,5	95,4	160,8

Анализ кривых динамического-механического анализа показывает (Рисунок 3.18), что повышение содержания АСМ приводит к увеличению модуля упругости (E^*) образцов во всем диапазоне температур. Например, для максимально наполненного полимерного композита (50 м.ч.) модуль упругости составляет 2620 МПа, в то время как для чистого полипропилена этот показатель равен 667 МПа. При повышении температуры абсолютные значения модуля упругости снижаются. Так, при 80 °С модуль упругости чистого полипропилена составляет 323 МПа, а полипропилена с включением 50 м.ч. АСМ – 1504 МПа.

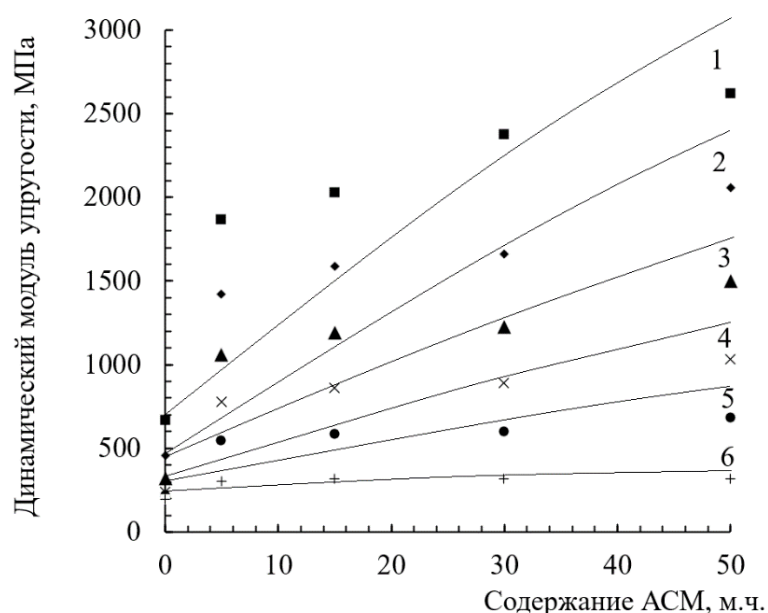


Рисунок 3.18 – Изменение динамического модуля упругости вторичного полипропилена от содержания АСМ: температура, °С: 40 (1), 60 (2), 80 (3), 100 (4), 120 (5), 140 (6)

Следовательно, внесение алюмосиликатной и полый микросферы в полипропилен не оказывает существенного влияния на температуру плавления и кристаллизации полимерной фазы. Однако наблюдается снижение значений энтальпии плавления и кристаллизации композитов, что приводит к уменьшению степени кристалличности полипропилена.

3.5. Влияние модификатора текучести расплава на физико-механические свойства полимерного композита

Наполнение вторичного полипропилена частицами АСМ приводит к ухудшению технологических характеристик в процессе его переработки, что проявляется в увеличении крутящего момента при плавлении в камере пластографа. До полной пластикации полимерного композита величина крутящего момента увеличивается в процессе смешивания и достигает своего максимального значения через определенное время. После прогрева высоковязкого расплава его вязкость снижается, и в течение 15 минут величина крутящего момента достигает минимального значения [166].

Введение вторичного полипропилена с добавлением АСМ в объеме 15 м.ч. приводит к увеличению максимального крутящего момента с 46 до 82 Н·м (Таблица 3.4). В то же время минимальный крутящий момент уменьшается с 2,7 Н·м для вторичного полипропилена до 2,4 Н·м для композита, содержащего 15 м.ч. АСМ. Это обусловлено заменой 15 м.ч. полипропилена наполнителем, что уменьшает массу расплава и, следовательно, его сопротивление при вращении лопастей.

Модификация вторичного полипропилена стеариновой кислотой в объеме 2 % масс. существенно повышает текучесть расплава, что приводит к снижению максимального крутящего момента пластографа с 46 до 44,9 Н·м и минимального крутящего момента с 2,7 до 2,2 Н·м. Модификация стеариновой кислотой вторичного полипропилена, содержащего 15 м.ч. АСМ, снижает максимальный и минимальный крутящий момент с 87 до 82 Н·м и с 2,4 до 1,8 Н·м соответственно. [166, 167].

При введении 0,5 % масс. стеариновой кислоты в расплав полипропилена с содержанием 15 м.ч. АСМ наблюдается значительное увеличение показателя текучести расплава с 12,4 до 30,5 г/10 мин (Рисунок 3.19).

Таблица. 3.4 – Значения крутящего момента в камере смешения пластографа

Содержание АСМ, м.ч.	Содержание стеариновой кислоты, % масс.	Максимальный крутящий момент, Н·м	Минимальный крутящий момент, Н·м
-	-	46	2,7
-	2	44,9	2,2
15	-	87	2,4
15	2	82	1,8

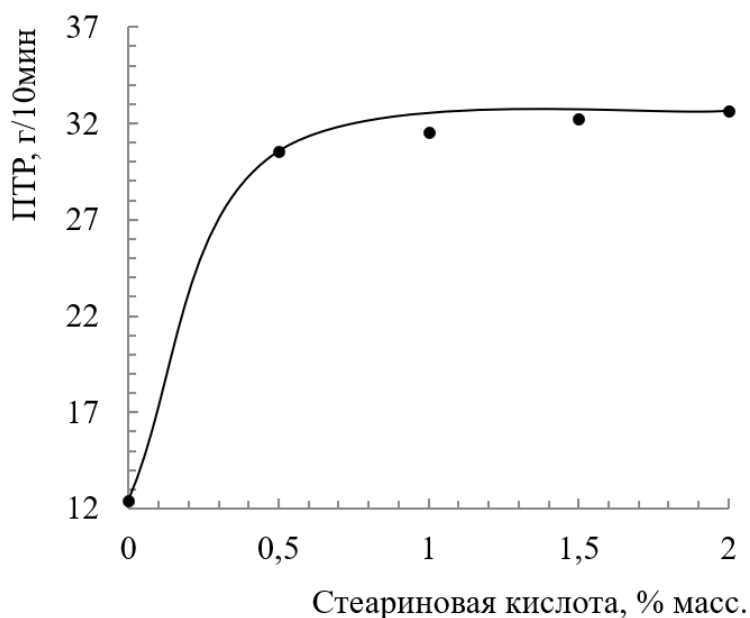


Рисунок 3.19 – Зависимость показателя текучести расплава полипропилена с включением 15 м.ч. алюмосиликатных микросфер от содержания стеариновой кислоты

Предположительно, это связано с тем, что стеариновая кислота распределяется между частицами наполнителя и полимерной матрицей, что способствует более равномерному распределению частиц АСМ внутри композита.

Кроме того, распределение стеариновой кислоты на поверхности металлической камеры пластометра дополнительно снижает трение при прохождении расплава через капилляр. При дальнейшем увеличении содержания стеариновой кислоты в составе композита до 2 % масс. изменение показателя текучести расплава составляет всего 7%. С точки зрения повышения текучести расплава вторичного полипропилена, содержащего частицы АСМ, нецелесообразно превышать концентрацию стеариновой кислоты более 0,5 % масс. в составе композита. При увеличении степени наполнения вторичного полипропилена частицами АСМ последовательно наблюдается снижение текучести расплава, что отражается на показателе, изменяющемся с 21,9 г/10 мин для вторичного полипропилена до 6,8 г/10 мин для композита с содержанием 50 м.ч. АСМ (Рисунок 3.20) [166, 167].

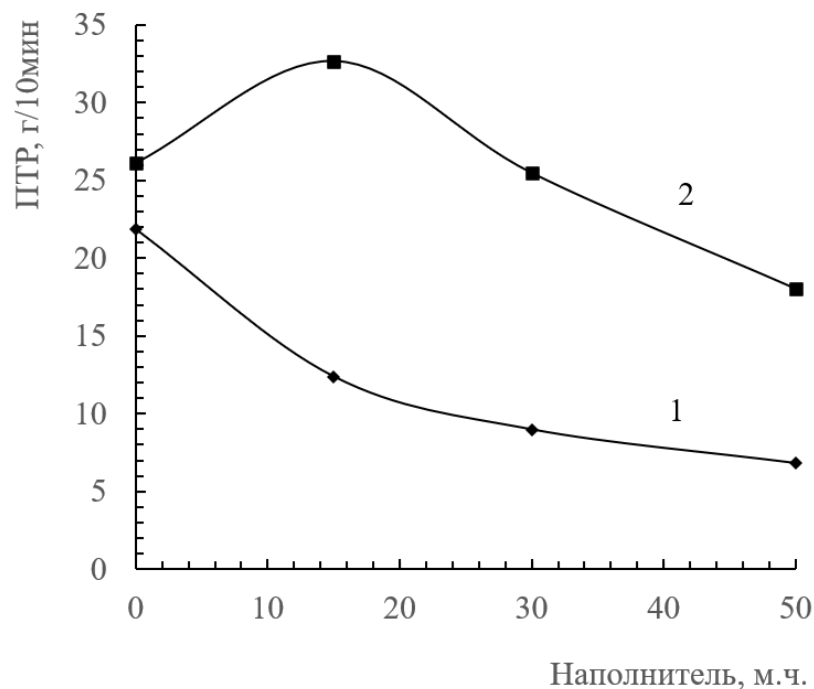


Рисунок 3.20 – Зависимость показателя текучести расплава полимерного композита от содержания алюмосиликатной микросферы без (1) и в присутствии 2 % масс. стеариновой кислоты (2)

Следует отметить, что воздействие стеариновой кислоты на текучесть расплава проявляется более выражено на вторичном полипропилене, содержащем частицы АСМ, по сравнению с чистым полипропиленом. Например, при модификации стеариновой кислотой в объеме 2 % масс. текучесть расплава вторичного полипропилена увеличивается на 19 %. При этом расплавы композитов с содержанием АСМ от 15 до 50 м.ч. имеют в среднем в 2,5 раза более высокий показатель текучести при модификации стеариновой кислотой. Таким образом, наблюдается совместное усиление влияния частиц алюмосиликатной микросферы и стеариновой кислоты на текучесть расплава полимерного композита на основе вторичного полипропилена [166, 167].

На примере полимерного композита с содержанием 15 м.ч. АСМ демонстрируется, что в диапазоне концентрации стеариновой кислоты от 0,5 до 1,5 % масс. происходит увеличение модуля упругости, определенного методом разрыва (Рисунок 3.21). Максимальный прирост значения модуля упругости наблюдается для композита с содержанием 1 % масс. стеариновой кислоты. Увеличение концентрации стеариновой кислоты до 2 % масс. приводит к уменьшению жесткости полимерного образца. Применение стеариновой кислоты в качестве модификатора текучести расплава полимерного композита на основе вторичного полипропилена, наполненного частицами АСМ, приводит к снижению прочности при статическом разрыве (Рисунок 3.21). При концентрации стеариновой кислоты 0,5 % масс. прочность при разрыве снижается на 19 %, а с увеличением концентрации стеариновой кислоты данный показатель уменьшается на 21 %. В целом, модификация полимерного композита стеариновой кислотой снижает его прочностные характеристики при статическом разрыве, но это уменьшение значительно меньше эффекта повышения текучести расплава [166, 167].

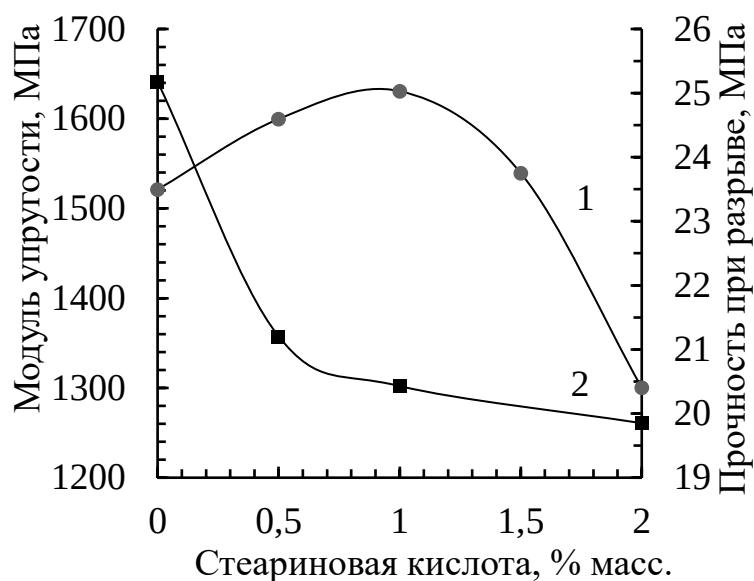


Рисунок 3.21 – Зависимость модуля упругости (1) и прочности при разрыве (2) полипропилена с включением 15 м.ч. алюмосиликатных микросфер от содержания стеариновой кислоты

Комплексный показатель, учитывающий разнообразное воздействие стеариновой кислоты на реологию полимерного композита и его прочность при статическом воздействии, определяется физико-механическими характеристиками образцов при динамическом воздействии. При содержании стеариновой кислоты в объеме 0,5 % масс. в полимерном композите с наполнителем АСМ в 15 м.ч., значения ударной вязкости по методу Шарпи увеличиваются вдвое (Рисунок 3.22). При дальнейшем увеличении содержания стеариновой кислоты до 2 % масс., ударная вязкость снижается, но даже при 1,5 % масс. содержания остается выше, чем у немодифицированного полимерного композита. Это свидетельствует о том, что изменение ударной вязкости обусловлено в основном влиянием стеариновой кислоты на реологию полимера, в отличие от ее влияния на прочностные характеристики при статическом воздействии.

Таким образом, стеариновая кислота может быть использована в качестве модификатора текучести расплава вторичного полипропилена, содержащего частицы АСМ.

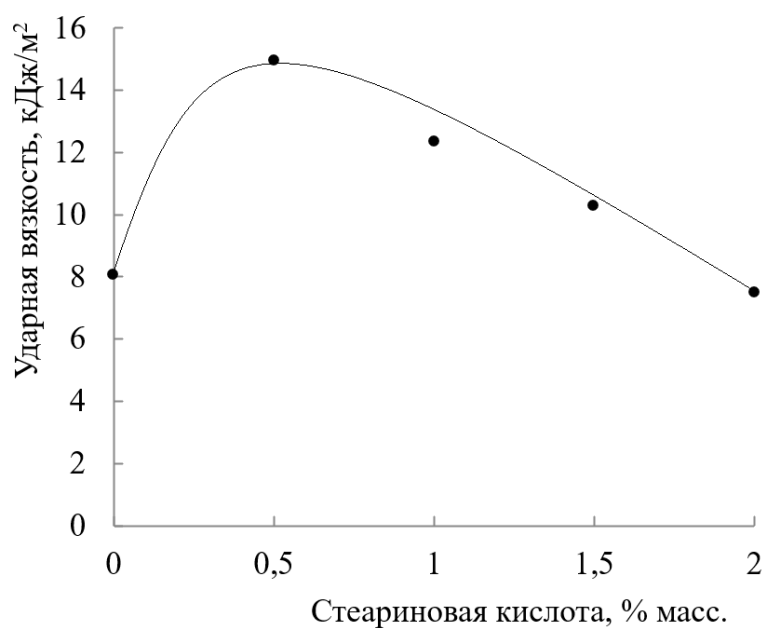


Рисунок 3.22 – Зависимость ударной вязкости по методу Шарпи полипропилена с включением 15 м.ч. алюмосиликатных микросфер от содержания стеариновой кислоты

Таким образом, в результате добавления стеариновой кислоты происходит увеличение текучести расплава полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, содержащих алюмосиликатные микросферы. Это улучшает процесс переработки и обеспечивает более равномерное распределение микросфер внутри полимера. Оптимальная концентрация стеариновой кислоты составляет 0,5% масс., что приводит к максимальному повышению текучести расплава, при этом снижая прочность на разрыв не более чем на 16%. Полимерные образцы при этой концентрации обладают высокой устойчивостью к динамическому воздействию, при этом модуль упругости (жесткость) практически не изменяется [166, 167].

3.6. Влияние модификатора межфазной поверхности на свойства полимерных композитов

Добавление 15 м.ч. как алюмосиликатных, так и полых стеклянных микросфер приводит к уменьшению ПТР на 43,4 и 48,9 % соответственно, по сравнению с чистым вторичным полипропиленом (Таблица 3.5). В случае модификации композита на 1 % масс. ПЭМА текучесть снижается на 47,9 и 49,8 % соответственно, по сравнению с чистым вторичным полипропиленом. Дальнейшее увеличение содержания до 5 % уже не вызывает такого значительного изменения индекса текучести расплава [168].

Таблица 3.5 – Показатели текучести полимерных композитов

Образец	Показатель текучесть расплава, г/10 мин.	
	АСМ	ПСМ
ПП	21,9	
ПП + 15 м.ч. микросфер	12,4	11,2
ПП + 15 м.ч. микросфер (1 % масс. ПЭМА)	11,4	11
ПП + 15 м.ч. микросфер (5 % масс. ПЭМА)	10,9	10,6

На экзо- и эндотермических кривых максимумы для индивидуального полипропилена и полипропилена с добавлением 15 м.ч. микросфер практически совпадают. Это указывает на то, что внесение алюмосиликатных микросфер в полипропилен практически не влияет на температуру его плавления и кристаллизации (Рисунок 3.23 и Рисунок 3.24). Использование 1% масс. ПЭМА приводит к повышению как температуры плавления, так и температуры кристаллизации, что, возможно, связано с изменением интенсивности межмолекулярного и межфазного взаимодействия компонентов композиции [168].

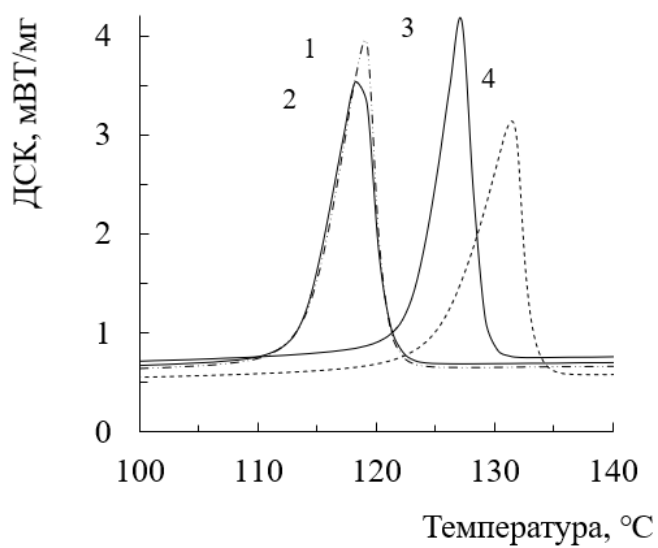


Рисунок 3.23 – Экзотермические кривые: вторичный полипропилен (1), композит с включением 15 м.ч. АСМ (2), с добавлением к композиту 1 % (3) и 5 % (4) масс.

ПЭМА

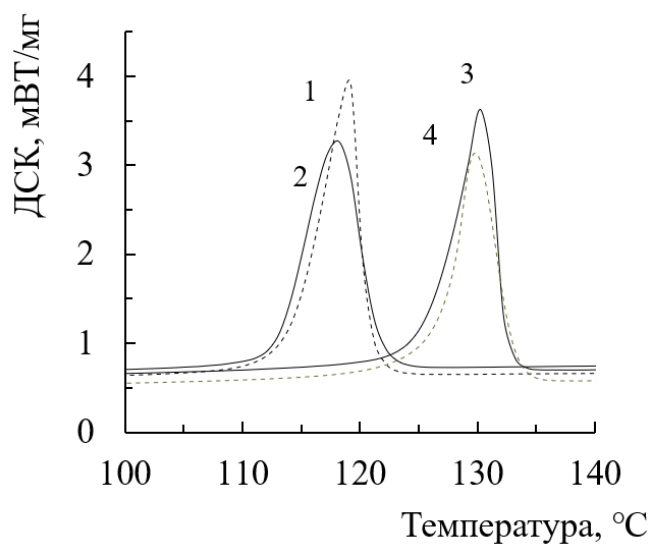


Рисунок 3.24 – Экзотермические кривые: вторичный полипропилен (1), композит с включением 15 м.ч. ПСМ (2), с добавлением к композиту 1 % (3) и 5 % (4) масс.

ПЭМА

Внедрение алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в полипропилен приводит к снижению уровня кристалличности по сравнению с чистым вторичным полипропиленом с 72,2 до 64,3 и 64,5 % соответственно. Это свидетельствует о процессе аморфизации структуры полипропиленовой матрицы в присутствии дисперсных наполнителей, которые практически несовместимы с данной матрицей (Рисунок 3.25 и Рисунок 3.26).

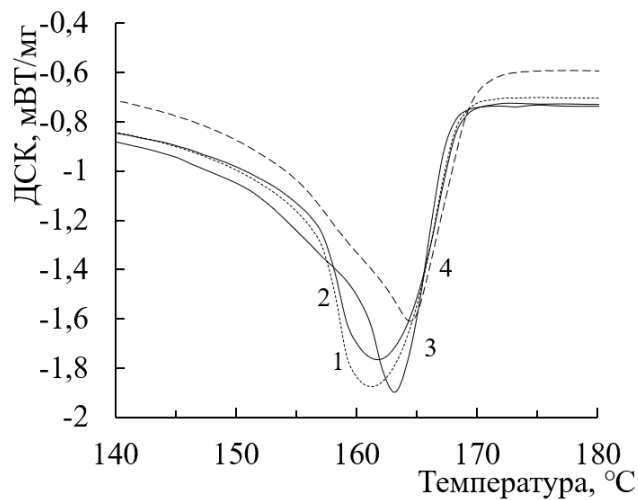


Рисунок 3.25 – Эндотермические кривые: вторичный полипропилен (1), композит с включением 15 м.ч. АСМ, с добавлением к композиту 1 % (3) и 5 % (4) масс. ПЭМА

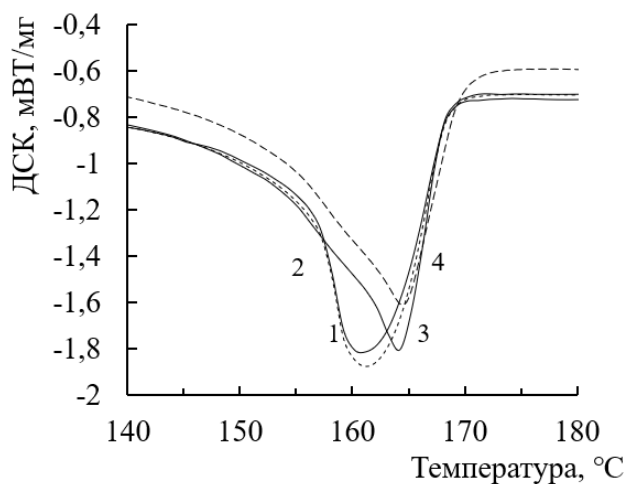


Рисунок 3.26 – Эндотермические кривые: вторичный полипропилен (1), композит с включением 15 м.ч. ПСМ, с добавлением к композиту 1 % (3) и 5 % (4) масс. ПЭМА

Дополнительное введение модификатора композиции на основе 1 % масс. ПЭМА дополнительно снижает степень кристалличности до 63,6 и 63,4 % соответственно.

При добавлении 15 м.ч. алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в полипропилен наблюдается увеличение жесткости материала, что проявляется в более высоких значениях модуля упругости полимерных композитов (Таблица 3.6). Наиболее жесткий материал получается при наполнении вторичного полипропилена частицами алюмосиликатных микросфер. Однако при использовании микросфер для наполнения полипропилена прочность при разрыве композитов существенно снижается с 28,2 МПа для чистого вторичного полипропилена до 19,5 и 16,4 МПа для полипропилена с 15 м.ч. алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер соответственно. Такая же зависимость наблюдается при испытаниях образцов на трехточечный статический изгиб.

Таблица 3.6 – Результаты ДСК анализа

Образец	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	χ , %	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{пл}$, °C
ПП	106,1	119	72,2	109,0	161,3
ПП + 15 м.ч. АСМ	94,5	119	64,3	97,2	161,7
ПП + 15 м.ч. ПСМ	94,9	118	64,5	95,4	160,8
ПП + 15 м.ч. АСМ (1 % ПЭМА)	93,5	127	63,6	96,1	163,0
ПП + 15 м.ч. ПСМ (1 % ПЭМА)	93,2	131	63,4	98,2	164,0
ПП + 15 м.ч. АСМ (5 % ПЭМА)	94,5	131,5	64,3	99,0	164,5
ПП + 15 м.ч. ПСМ (5 % ПЭМА)	95,4	128,1	64,9	98,8	163,4

Введение 1% масс. ПЭМА приводит к увеличению адгезии между наполнителем и полипропиленом, что приводит к повышению модуля упругости полимерных композитов как при использовании алюмосиликатных микросфер, достигая 1861 МПа, так и при использовании полых стеклянных микросфер, где данный показатель составляет 1737 МПа. Прочность при разрыве композитов также увеличивается в присутствии ПЭМА: на 2 МПа и 9 МПа по сравнению с композитами с 15 м.ч. алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер.

При увеличении содержания ПЭМА до 5% масс. физико-механические характеристики улучшаются не так значительно (Таблица 3.7), что делает введение 1% масс. ПЭМА оптимальным выбором для модификации полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, наполненного микросферами [168].

Таблица 3.7 – Физико-механические свойства композитов

Образец	Модуль упругости при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
ПП	1301	28,2	974	40,1	20,8
ПП + 15 м.ч. АСМ	1521	19,5	1497	39,9	8,1
ПП + 15 м.ч. ПСМ	1491	16,4	1391	34,9	9,3
ПП + 15 м.ч. АСМ (1 % масс. ПЭМА)	1861	21,5	1872	41,5	7,5
ПП + 15 м.ч. ПСМ (1 % масс. ПЭМА)	1737	25,4	1631	38,2	8,4
ПП + 15 м.ч. АСМ (5 % масс. ПЭМА)	2051	23,2	1964	43,4	7,6
ПП + 15 м.ч. ПСМ (5 % масс. ПЭМА)	1788	26,0	1634	38,0	8,7

Добавление алюмосиликатных микросфер в полипропилен сопровождается снижением ударной вязкости с 20,8 кДж/м² для чистого полипропилена до 8,1 и 9,3 кДж/м² для полимерных композитов с добавлением соответственно алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер. Это указывает на уменьшение устойчивости и способности материала к поглощению энергии при высоких скоростях нагрузки. Применение 1 и 5% масс. ПЭМА не приводит к существенным изменениям данного показателя.

3.7 Определение термо- и фотоокислительной деструкции полимерных композитов

Композиты, содержащие алюмосиликатные микросферы, обладают более низкой термостойкостью по сравнению с исходным полипропиленом. Основные показатели термостабильности композитов, такие как температура начала разложения (T_n) (203-224 °C), параметры T_1 (214-230 °C) и T_5 (228-246 °C), изменяются в достаточно широком диапазоне в зависимости от содержания наполнителя в композите, и эти значения ниже, чем аналогичные показатели для исходного полипропилена. Для композитов, содержащих 10 масс.% алюмосиликатных микросфер, значения параметров T_1 и T_5 на 27 и 28 °C ниже, чем значения этих показателей для исходного полипропилена (Таблица 3.8).

Таким образом, добавление алюмосиликатных микросфер во вторичный полипропилен приводит к снижению термической стабильности композитов, что проявляется в начале термоокислительной деструкции при более низкой температуре. Этот факт можно объяснить значительными напряжениями, вызванными существенным различием в коэффициентах термического расширения и коэффициентах теплопроводности полимерного связующего и наполнителя, что, в свою очередь, влияет на поведение полимера при высоких температурах [37]. Одной из особенностей термического разложения исследуемых композитов является относительно высокое содержание остаточных продуктов после нагрева образцов до температур 400 °C (от 9,3 до 15,0 %) и 600 °C (от 3,7 до

10,8 %), в то время как для исходного вторичного полипропилена эти значения составляют 4,5 и 1,8 % соответственно. При увеличении содержания наполнителя в композите наблюдается увеличение указанных показателей. С увеличением содержания алюмосиликатных микросфер в полимерном композите снижается содержание коксовых остатков, что, вероятно, обусловлено выгоранием этих остатков при высоких температурах в атмосфере, катализируемом кислородсодержащими соединениями кремния и алюминия.

Таблица 3.8 – Параметры термического разложения образцов полимерных композитов на основе вторичного ПП и АСМ по результатам термогравиметрического анализа

Содержание АСМ, м.ч.	T _н , °C	T ₁ , °C	T ₅ , °C	Остаток, %	
				при 400 °C	при 600 °C
0	235	254	269	4,5	1,8
2	224	230	246	9,3	4,6
5	203	214	228	9,5	3,7
10	221	227	241	15,0	10,8

При увеличении времени экспозиции полимерных образцов на воздухе при высокой температуре наблюдается постепенный рост содержания карбонильных соединений в образце, что свидетельствует о прогрессировании термоокислительной деструкции (Рисунок 3.27). Наполнение полимерного композита частицами алюмосиликатных микросфер, как показывает пример температуры 175 °C, близкой к условиям переработки композитов, способствует ускорению термоокислительной деструкции. Снижение температуры до 150 °C значительно снижает степень термоокислительной деструкции (Рисунок 3.28).

Например, при экспозиции полимерного образца при 175 °С в течение 6 часов накопление карбонильных соединений составляет 19,2 ммоль/см³, тогда как при снижении температуры на 25 °С эта величина уменьшается более чем в 20 раз. Интенсивность термоокислительной деструкции существенно возрастает при температуре 200 °С, при которой содержание карбонильных соединений после выдержки полимерного образца в течение 6 часов составляет 23,3 ммоль/см³. Таким образом, при температурах 175 – 200 °С, применяемых для переработки полимерных композитов на основе полипропилена, наличие частиц алюмосиликатных микросфер приводит к увеличению степени термоокислительной деструкции полимера. Очевидно, что это приводит к снижению температуры начала разложения полимерного композита, что отражается в термогравиметрическом анализе в атмосфере воздуха.

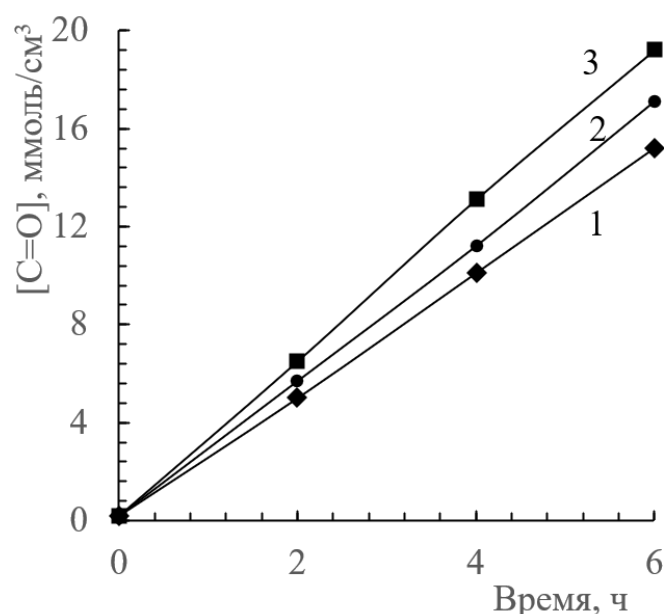


Рисунок 3.27 – Содержание карбонильных соединений в образцах полимерных композитов на основе вторичного ПП и АСМ при термоокислительной деструкции при температуре 175 °С: АСМ, м.ч.: 2 (1), 5 (2), 10 (3)

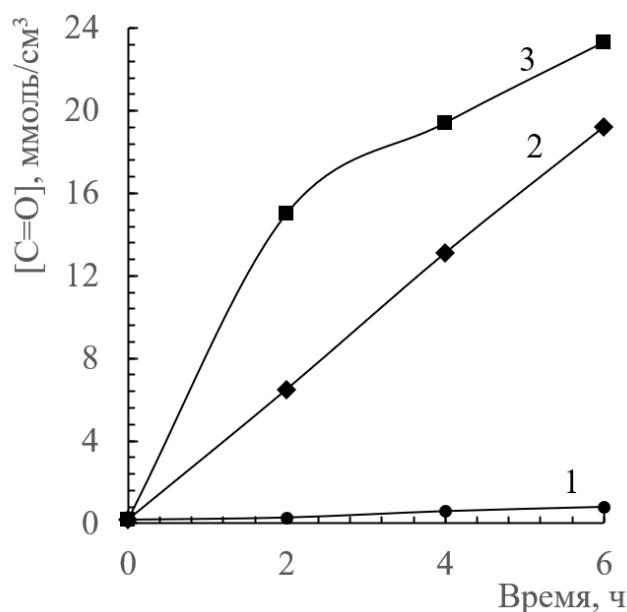


Рисунок 3.28 – Содержание карбонильных соединений в образцах полимерных композитов на основе вторичного ПП и АСМ при термоокислительной деструкции. Температура, °C: 150 (1), 175 (2), 200 (3). Содержание АСМ: 10 м.ч.

Учитывать воздействие алюмосиликатных микросфер на деструкцию полимерной структуры полипропилена имеет значение не только в процессе его переработки, но и в ходе эксплуатации изделий из пластмассы. Поэтому исследование процессов накопления карбонильных соединений в условиях фотоокислительной деструкции при одновременном воздействии кислорода и УФ-излучения является актуальной задачей. Полученные результаты указывают на то, что УФ-облучение оказывает более значительное воздействие на деструкцию полимерной структуры по сравнению с температурой. Например, при температуре 40 °C под воздействием УФ-излучения в течение 2 часов содержание карбонильных соединений в полимерном композите с 10 м.ч. алюмосиликатных микросфер достигает 0,8 ммоль/см³ (Рисунок 3.29), что соответствует уровню накопления, достигаемому в процессе термоокислительной деструкции только при выдержке в течение 6 часов и температуре 150 °C (Рисунок 3.28).

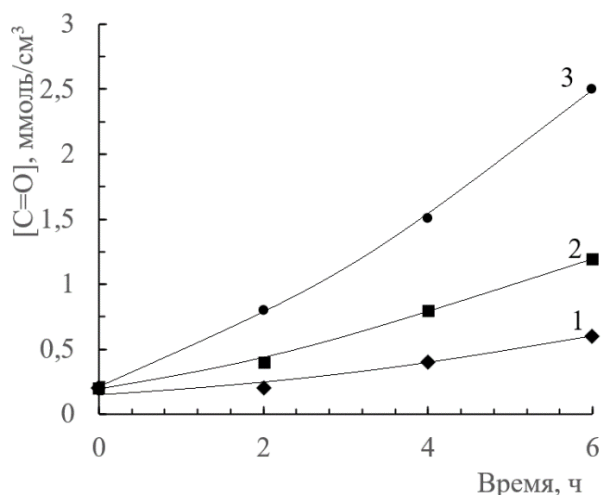


Рисунок 3.29 – Содержание карбонильных соединений в образцах полимерных композитов на основе вторичного ПП и АСМ при фотоокислительной деструкции при температуре 40 °С. АСМ, м.ч.: 2 (1); 5 (2); 10 (3)

Подобно термоокислительной деструкции, увеличение содержания алюмосиликатных микрошаров в полимерном композите на основе вторичного полипропилена приводит к повышению содержания карбонильных соединений в полимерном образце под воздействием УФ-излучения. Наблюдается почти линейный рост уровня накопления карбонильных соединений с увеличением содержания алюмосиликатных микрошаров в полимере.

Предсказуемо, с увеличением температуры, при которой происходит воздействие УФ-облучения, усиливается процесс фотоокислительной деструкции композитов. Например, увеличение температуры экспозиции полимерного образца в 1,5 раза сопровождается увеличением содержания карбонильных соединений более чем в 2 раза (Рисунок 3.30).

Одной из возможных причин увеличения содержания карбонильных соединений при повышении температуры и степени наполнения полимера частицами алюмосиликатных микрошаров является изменение физико-механических характеристик полимерного образца.

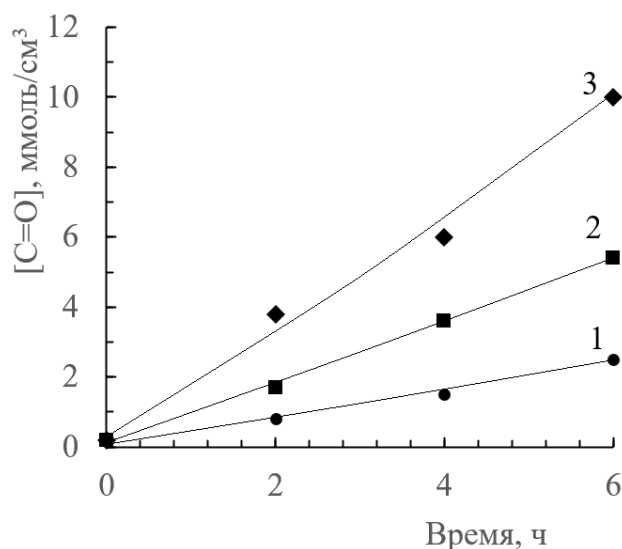


Рисунок 3.30 – Содержание карбонильных соединений в образцах полимерных композитов на основе вторичного ПП и АСМ при фотоокислительной деструкции: температура, °C: 40 (1), 60 (2), 90 (3), содержание АСМ: 10 м.ч.

При нагревании полимерного композита происходит его термическое расширение, и скорость этого процесса увеличивается по мере приближения к температуре плавления полимерной матрицы (Рисунок 3.31). С увеличением степени наполнения вторичного полипропилена частицами алюмосиликатных микросфер увеличивается степень термического расширения полимерного образца. Наибольшее увеличение линейного размера полимерного композита наблюдается при содержании алюмосиликатных микросфер до 5 м.ч. Дальнейшее увеличение содержания алюмосиликатных микросфер вдвое приводит к увеличению степени термического сопротивления только на 20 % (Рисунок 3.31).

Таким образом, введение алюмосиликатных микросфер в вторичный полипропилен приводит к уменьшению термической стабильности и усилению фотоокислительной деструкции полимерного композита. Однако внедрение этих микросфер в полипропилен практически не влияет на температуры плавления и кристаллизации полимерной фазы, что не требует значительной корректировки параметров переработки композитов.

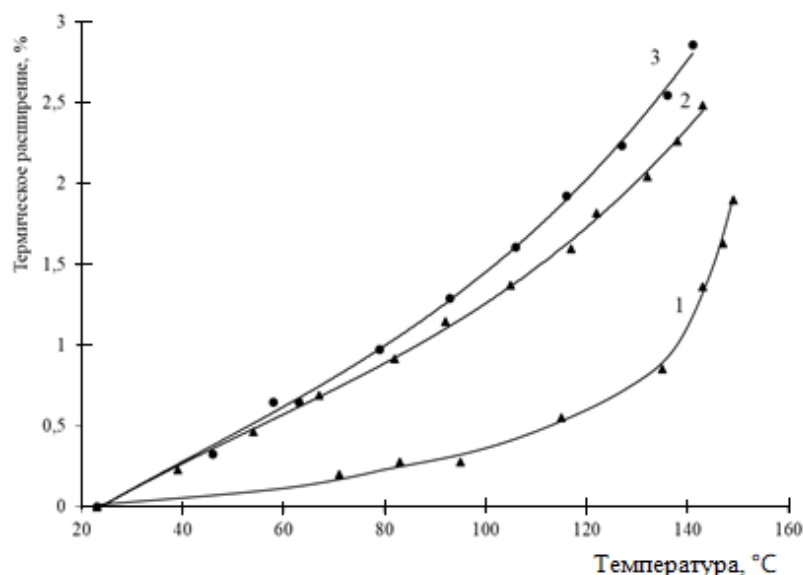


Рисунок 3.31 – Термическое расширение полимерных композитов: содержание АСМ, м.ч.: 2 (1); 5 (2); 10 (3)

Полученные композиты на основе вторичного полипропилена и алюмосиликатных микросфер, обладающие относительно невысокой стоимостью и удобством в процессе переработки, представляют практический интерес для использования в различных областях для изготовления разнообразных изделий.

3.8 Техничко-экономическая оценка производства композитов

Для выполнения технико-экономических расчетов производства полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с добавлением алюмосиликатных микросфер был рассмотрен стандартный технологический процесс, включающий следующие этапы (Рисунок 3.32):

- очистка и сушка полипропилена при температуре в диапазоне от 80 до 90 °C в течении 1 ч с целью устранения поверхностной влаги и пыли, возникших в процессе хранения сырья;
- смешивание наполнителей и модификаторов с последующей загрузкой полученного порошка в дозатор;

- переработка смеси методом экструзии;
- гранулирование;
- производство пластмассовых изделий (литье под давлением, формование и др.).

Для установления экономической эффективности использования алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в качестве наполнителей для вторичного и первичного полипропилена был произведен расчет стоимости 1 тонны гранул из полимерных композитов с учетом расходов электроэнергии затрачиваемой в процессе переработки с помощью экструдера (Таблица 3.9).



Рисунок 3.32 – Технологический процесс переработки полимерных композитов с получением пластмассовых изделий

Таблица 3.9 – Расчет стоимости 1 т гранул полимерных композитов

№ состава	Наименование статьи расхода	Содержание компонента, в полимерном композите, % масс.	Стоимость с учетом НДС, руб.	Отношение к стоимости первичного полипропилена, %
1	Первичный полипропилен	100	159000	
		Итого: 159000		100
2	Вторичный полипропилен	100	75000	
		Итого: 75000		47
3	Вторичный полипропилен	87	65250	
	Алюмосиликатные микросферы	13	11050	
	Электроэнергия	-	4100	
		Итого: 80400		51
4	Вторичный полипропилен	87	65250	
	Полые стеклянные микросферы	13	56550	
	Электроэнергия	-	4100	
		Итого: 125900		79
5	Вторичный полипропилен	85,5	64125	
	Алюмосиликатные микросферы	13	11050	
	Стеариновая кислота	0,5	200	
	Полиэтилен со сшитым малеиновым ангидридом	1	1600	
	Электроэнергия	-	4100	
		Итого: 81075		51

Окончание Таблицы 3.9

6	Вторичный полипропилен	85,5	64125	
	Полые стеклянные микросферы	13	56550	
	Стеариновая кислота	0,5	200	
	Полиэтилен со сшитым малеиновым ангидридом	1	1600	
	Электрoэнергия	-	4100	
		Итого: 126575		80

Согласно результатам исследования, изготовление полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с добавлением микросфер является экономически более целесообразным по сравнению с применением первичного полипропилена. Себестоимость композита, содержащего 13 % алюмосиликатных микросфер, примерно в два раза ниже, чем стоимость полимера, изготовленного из первичного полипропилена. Однако из-за более высокой цены полых стеклянных микросфер по сравнению с алюмосиликатными, себестоимость конечного полимерного композита на основе вторичного полипропилена составляет уже 79 % от стоимости первичного полипропилена. Несмотря на это, она остается ниже, чем использование первичного сырья, хотя и выше по сравнению с использованием чистого вторичного полипропилена.

Из-за низкого содержания стеариновой кислоты и полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом в полимерных композитах вклад в повышении итоговой стоимости материала практически минимальный и составляет 675 руб., в связи с этим оптимальными вариантами можно считать рецептуры № 5 и № 6.

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты внедрены на предприятии ООО «ЗПИ «Альтернатива» (г. Октябрьский) при производстве пластмассовых изделий массового потребления в соответствии с разработанными Техническими Условиями 22.29.23-005-80002272-2019 «Изделия из полимерных композитов на основе вторичного полимерного сырья с использованием

неорганического наполнителя» (введены в действие 5 ноября 2019 года) (Приложение А) и каталожным листом продукции (регистрационный номер 012753) (Приложение Б). Композиции на основе вторичного полипропилена с добавлением неорганического наполнителя обрабатываются на имеющемся оборудовании без значительных изменений технологического процесса и используются для изготовления пластмассовых изделий (таких как контейнеры, инвентарь, садовая мебель и другие), соответствующих основным физико-механическим требованиям. (Таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Характеристика пластмассовых изделий согласно ТУ 22.29.23-005-80002272-2019

Показатель	Норма
Коробление пластмассового изделия, не более, %	1
Деформация и растрескивание при температуре 70 °С	Отсутствует
Поглощение влаги, %, не более	20
Стойкость к механическим воздействиям, МПа, не менее	5
Набухание и деформация изделия при выдержке в течение 10 мин в 1 %-ном растворе уксусной кислоты и 2 %-ном мыльно-щелочном растворе	Отсутствует

Результаты научного исследования были сформированы в виде электронных баз данных, и были получены свидетельства о государственной регистрации баз данных от федеральной службы по интеллектуальной собственности Роспатент [169-177] (приложение В).

Выводы по главе 3

1. Добавление 15 м. ч. алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер во вторичный полипропилен по сравнению с чистым полимером приводит к увеличению максимального крутящего момента в камере смешения пластографа на 41 Н·м и 17 Н·м соответственно при одновременном вводе компонентов. При этом доля разрушенных частиц составляет 41 % для АСМ и 27 % для ПСМ.
2. При введении наполнителя в предварительно расплавленный полимер максимальное значение крутящего момента в камере смешения пластографа увеличивается на 10 Н·м и на 5 Н·м, при этом доля разрушенных частиц составляет 14 % АСМ и 11 % ПСМ, а степень термомеханической деструкции вторичного полипропилена в процессе переработки снижается, что характеризуется повышением по сравнению с однократным вводом компонентов величины крутящего момента, устанавливаемого после полной гомогенизации смеси, с 2,4 Н·м до 5,1 Н·м для АСМ и с 3,2 Н·м до 6,2 Н·м для ПСМ.
3. Включение 15 м.ч. АСМ при одновременном вводе компонентов приводит к росту модуля упругости при растяжении с 1302 МПа до 1402 МПа, снижению прочности с 28,2 МПа до 26,1 МПа, ударной вязкости по Шарпи с 20,8 кДж/м² до 4,1 кДж/м², соответственно. В случае изменения способа ввода компонентов на наполнение предварительно расплавленного вторичного полипропилена модуль упругости увеличивается в среднем на 17 % и 15 % и прочность снижаются в среднем на 31 % и 41 %, соответственно, а ударная вязкость по Шарпи понижается на 61 % и 55%.
4. Стеариновая кислота в большей степени влияет на реологические характеристики расплава полимерного композита на основе вторичного полипропилена, наполненного частицами алюмосиликатных микросфер, по сравнению с влиянием на физико-механические свойства пластмассового изделия. Для полимерного композита на основе вторичного полипропилена,

наполненного частицами алюмосиликатных микросфер, оптимальной концентрацией стеариновой кислоты является 0,5 % масс., при которой наблюдается максимальное увеличение показателя текучести расплава (с 12,4 до 30,5 г/10 мин), снижение прочности при разрыве не более 16 %, а также высокая устойчивость к динамическому воздействию без существенного изменения модуля упругости.

5. Модификация вторичного полипропилена, наполненного АСМ и ПСМ добавками полиэтилена с привитым малеиновым ангидридом практически не влияет на текучесть расплава, при этом наблюдается повышение температуры кристаллизации с 119 °С до 127 °С в случае АСМ и с 118 °С до 131 °С в случае ПСМ и увеличение температуры плавления с 161,7 °С до 163 °С в случае АСМ и с 160,8 °С до 164 °С в случае ПСМ, незначительному снижению степени кристалличности, увеличению жёсткости и прочности композитов с 19,5 МПа до 21,5 МПа в случае АСМ и с 16,4 МПа до 25,4 МПа в случае ПСМ.
6. С ростом содержания алюмосиликатной микросферы происходит закономерное снижение значений энтальпии плавления и кристаллизации полимерной фазы. Наполнение вторичного полипропилена частицами микросферы увеличивает степень накопления в полимерной фазе карбонильных соединений в процессе термо- и фотоокислительной деструкции, что проявляется в снижении на 11 – 32 °С температуры начала разложения композитов в среде воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены полимерные композиты на основе вторичного полипропилена с различным содержанием алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер, исследованы их свойства.
2. Определено, что увеличение содержания микросфер в полимерном композите способствует росту вязкости расплава и жесткости материала по сравнению с чистым полипропиленом, однако приводит к снижению прочности композитов при разрыве, уменьшению ударной вязкости и снижению температуры плавления полипропилена.
3. Плотность полипропиленового материала существенно зависит не только от содержания алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер в композите, но и от способа введения полимера и наполнителя в смеситель-пластограф. Последовательное введение микросфер в расплав полимера позволяет уменьшить долю разрушенных частиц наполнителя, что приводит к снижению плотности материала.
4. Установлено, что включение алюмосиликатных микросфер способствует усилению термо- и фотоокислительной деструкции, что проявляется увеличением в полимерной фазе концентрации карбоксильных и карбонильных групп.
5. Стеариновая кислота способствует повышению текучести расплава полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, наполненного алюмосиликатными микросферами. Оптимальной концентрацией стеариновой кислоты является 0,5 % масс., при которой наблюдается максимальное увеличение показателя текучести расплава с 12,4 до 30,5 г/10 мин для композита с 15 масс. ч. микросфер; при этом наблюдается снижение прочности при разрыве в среднем на 16 %.
6. Определено, что добавление полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом практически не влияет на текучесть полимерного композита (снижает её с 12,4 до 11,4 г/10 мин), но повышает совместимость полипропилена и микросфер,

что приводит к увеличению прочности и теплостойкости полимерного материала.

СПИСОК АББРЕВИАТУР, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ΔH_i – теплота плавления на единицу массы полимера в образце;

ΔH_0 – удельная теплота плавления полностью кристаллического полипропилена;

$\Delta H_{кр}$ – изменение энтальпии кристаллизации;

$\Delta H_{пл}$ – изменение энтальпии плавления;

$M_{кр}$ – крутящий момент, измеряемый пластографом;

ρ_{degr} – плотность, вычисленная теоретически;

ρ_{ex} – экспериментально полученная плотность;

ρ_{pp} – плотность полипропилена;

ρ_{th} – теоретически рассчитанная плотность;

φ_{degr} – объемная доля разрушенных микросфер;

φ_{pp} – объемная доля полипропилена;

φ_{sp} – объемная доля микросфер;

φ_{wh} – объемная доля целых частиц микросфер;

T_1 и T_5 – температуры, при которых образец теряет 1% и 5% своей массы;

$T_{кр}$ – температура кристаллизации;

$T_{макс}$ – температура, при которой достигается максимальная скорость потери массы;

T_n – температура инициации разложения;

$T_{пл}$ – температура плавления;

АСМ – алюмосиликатные микросферы;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

МНПВО – метод спектроскопии внутреннего отражения, а именно многократно нарушенного полного внутреннего отражения;

ПП – полипропилен;

ПСМ – полые стеклянные микросферы;

ПТР – показатель текучести расплава;

ПЭМА – полиэтилен, модифицированный малеиновым ангидридом;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГА – термогравиметрический анализ;

УНТ – углеродные нанотрубки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Российская Федерация. Об отходах производства и потребления: Федеральный закон. 89-ФЗ от 24 июня 1998 г. // Закон. – 2002. – №. 5. – С. 32-38.
2. Путинцева Н. А., Чекалин В. С. Обзор мер по организации управления отходами в России, как фактора повышения ее энергоэффективности // Известия Санкт-Петербургского государственного экономического университета. – 2018. – №. 4 (112). – С. 68-74.
3. Дзядко Т., Подобедова Л. «Ростех» с ВЭБом построят 25 новых мусорных заводов за 600 млрд [Электронный ресурс] // РБК. – 2020. – 14 мая. – Режим доступа: <https://www.rbc.ru/business/14/05/2020/5ebc277b9a794720152b567b>.
4. Авдоница А. М. Формирование комплексной системы обращения с твёрдыми коммунальными отходами в свете показателей национального проекта «Экология» // Ученые записки. – 2019. – №.4. – С. 6-10.
5. Ivleva N. P., Wiesheu A. C., Niessner R. Microplastic in aquatic ecosystems // Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Т. 56. – №. 7. – С. 1720-1739.
6. Center for International Environmental Law. Plastic & climate: The hidden costs of a plastic planet. – 2019.
7. Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made // Science advances. – 2017. – Т. 3. – №. 7. – С. e1700782.
8. Vollmer I. et al. Beyond mechanical recycling: Giving new life to plastic waste // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Т. 59. – №. 36. – С. 15402-15423.
9. Ryberg M. W. et al. Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment: with a particular focus on marine environment. – 2018.
10. Ragaert K., Delva L., Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste // Waste management. – 2017. – Т. 69. – С. 24-58.
11. Zhou H. et al. Classification and comparison of municipal solid waste based on thermochemical characteristics // Journal of the Air & Waste Management Association. – 2014. – Т. 64. – №. 5. – С. 597-616.

12. Solis M, Silveira S. Technologies for chemical recycling of household plastics—A technical review and TRL assessment // *Waste Management*. – 2020. – T. 105. – C. 128-138.
13. Agenda I. The new plastics economy rethinking the future of plastics // *The World Economic Forum: Geneva, Switzerland*. – 2016. – T. 36.
14. Al-Salem S. M. et al. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW) // *Journal of environmental management*. – 2017. – T. 197. – C. 177-198.
15. Honus S. et al. Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET – Part I: Production and physical properties // *Fuel*. – 2018. – T. 221. – C. 346-360.
16. Honus S. et al. Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET – Part II: Fuel characteristics // *Fuel*. – 2018. – T. 221. – C. 361-373.
17. Kaminsky W., Scheirs J. (ed.). Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels. – J. Wiley & Sons, 2006.
18. Thiounn T., Smith R. C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste // *Journal of Polymer Science*. – 2020. – T. 58. – №. 10. – C. 1347-1364.
19. Bai B., Wang W., Jin H. Experimental study on gasification performance of polypropylene (PP) plastics in supercritical water // *Energy*. – 2020. – T. 191. – C. 116527.
20. Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities // *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. – 2009. – T. 364. – №. 1526. – C. 2115-2126.
21. Demirbas A. Biomass gasification for power generation in Turkey // *Energy Sources, Part A*. – 2006. – T. 28. – №. 5. – C. 433-445.
22. Xiao R. et al. Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier // *Energy Conversion and Management*. – 2007. – T. 48. – №. 3. – C. 778-786.
23. Miandad R. et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil // *International biodeterioration & biodegradation*. – 2017. – T. 119. – C. 239-252.

24. Williams E. A., Williams P. T. The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*. – 1997. – Т. 70. – №. 1. – С. 9-20.
25. Wilk V., Hofbauer H. Conversion of mixed plastic wastes in a dual fluidized bed steam gasifier // *Fuel*. – 2013. – Т. 107. – С. 787-799.
26. Bridgwater A. V. The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass // *International Journal of Global Energy Issues*. – 2007. – Т. 27. – №. 2. – С. 160-203.
27. Gracida-Alvarez U. R. et al. Effect of temperature and vapor residence time on the micropyrolysis products of waste high density polyethylene // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Т. 57. – №. 6. – С. 1912-1923.
28. Kassargy C. et al. Gasoline and diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite // *Fuel*. – 2018. – Т. 224. – С. 764-773.
29. Bora R. R., Wang R., You F. Waste polypropylene plastic recycling toward climate change mitigation and circular economy: energy, environmental, and technoeconomic perspectives // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Т. 8. – №. 43. – С. 16350-16363.
30. Gracida-Alvarez U. R. et al. System analyses of high-value chemicals and fuels from a waste high-density polyethylene refinery. Part 1: conceptual design and techno-economic assessment // *ACS sustainable chemistry & engineering*. – 2019. – Т. 7. – №.22. – С. 18254-18266.
31. Фахретдинов Р. К. и др. Переработка полимерных композитов на основе вторичного полипропилена методом литья под давлением // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2017. – №.3. – С. 14-18.
32. Wernet G. et al. The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology // *The International Journal of Life Cycle Assessment*. – 2016. – Т. 21. – С. 1218-1230.

33. Change I. Climate change 2007: The physical science basis // Agenda. – 2007. – Т. 6. – № 07. – С. 333.
34. Goedkoop M. et al. ReCiPe 2008 // A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. – 2009. – Т. 1. – С. 1-126.
35. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – Химия, 1991.
36. Шленский О. Ф., Крентцель Е. Б., Мусяев И. Х. Влияние строения и молекулярной подвижности полиолефинов на их термическую стойкость // Пластические массы. – 1999. – №. 3. – С. 12-18.
37. Псянчин А. А., Хуснуллин А. Г., Садритдинов А. Р., Захаров В. П., Захарова Е. М., Бабунова М. В. Термо-и фотоокислительная деструкция вторичного полипропилена, наполненного алюмосиликатными микросферами // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 61. – №.3. – С. 28-35.
38. Bak M. G. et al. Migration behavior of lubricants in polypropylene composites under accelerated thermal aging // Polymers. – 2021. – Т. 13. – №. 11. – С. 1723.
39. Wang Z. W. et al. Two-phase molecular dynamics model to simulate the migration of additives from polypropylene material to food // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – Т. 122. – С. 694-706.
40. Del Angel C. et al. Mechanical and rheological properties of polypropylene/bentonite composites with stearic acid as an interface modifier // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Т. 132. – №. 30.
41. Mihajlović S. R. et al. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite // Powder technology. – 2013. – Т. 245. – С. 208-216.
42. Brostow W. et al. Nano-Al (OH)₃ and Mg (OH)₂ as flame retardants for polypropylene used on wires and cables // Emergent Materials. – 2019. – Т. 2. – С. 23-34.
43. Hernández Y. et al. Stearic acid as interface modifier and lubricant agent of the system: Polypropylene/calcium carbonate nanoparticles // Polymer Engineering & Science. – 2019. – Т. 59. – №. s2. – С. E279-E285.

44. Hernandez Y. et al. Improvement of toughness properties of polypropylene filled with nanobentonite using stearic acid as interface modifier // *Journal of Composite Materials*. – 2017. – T. 51. – №. 3. – C. 373-380.
45. Adik N. et al. Effects of stearic acid on tensile, morphological and thermal analysis of polypropylene (PP)/dolomite (Dol) composites // *Mater. Plast.* – 2016. – T. 53. – №. 1. – C. 61-64.
46. Luo X., Mather P. T. Conductive shape memory nanocomposites for high speed electrical actuation // *Soft Matter*. – 2010. – T. 6. – №. 10. – C. 2146-2149.
47. Lu H. et al. Synergistic effect of carbon nanofiber and sub-micro filamentary nickel nanostrand on the shape memory polymer nanocomposite // *Smart Materials and Structures*. – 2011. – T. 20. – №. 3. – C. 035017.
48. Lu H. et al. Sensing and actuating capabilities of a shape memory polymer composite integrated with hybrid filler // *Smart Materials and Structures*. – 2010. – T. 19. – №. 6. – C. 065014.
49. Zeng C. et al. 4D printed electro-induced continuous carbon fiber reinforced shape memory polymer composites with excellent bending resistance // *Composites Part B: Engineering*. – 2020. – T. 194. – C. 108034.
50. Thakur S., Karak N. Bio-based tough hyperbranched polyurethane–graphene oxide nanocomposites as advanced shape memory materials // *RSC advances*. – 2013. – T. 3. – №. 24. – C. 9476-9482.
51. Arun D. I. et al. High glass-transition polyurethane-carbon black electro-active shape memory nanocomposite for aerospace systems // *Materials Science and Technology*. – 2019. – T. 35. – №. 5. – C. 596-605.
52. Zhao W. et al. Shape memory polymers and their composites in biomedical applications // *Materials Science and Engineering: C*. – 2019. – T. 97. – C. 864-883.
53. Chan B. Q. Y. et al. Recent advances in shape memory soft materials for biomedical applications // *ACS applied materials & interfaces*. – 2016. – T. 8. – №. 16. – C. 10070-10087.

54. Cheng C. Y. et al. 4D printing of shape memory aliphatic copolyester via UV-assisted FDM strategy for medical protective devices // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – T. 396. – C. 125242.
55. Asadpoori A., Keshavarzi A., Abedinzadeh R. Parametric study of automotive shape memory alloy bumper beam subjected to low-velocity impacts // *International journal of crashworthiness*. – 2021. – T. 26. – №. 3. – C. 322-327.
56. Santo L. Shape memory polymer foams // *Progress in Aerospace Sciences*. – 2016. – T. 81. – C. 60-65.
57. Su X., Wang Y., Peng X. An anisotropic visco-hyperelastic model for thermally-actuated shape memory polymer-based woven fabric-reinforced composites // *International Journal of Plasticity*. – 2020. – T. 129. – C. 102697.
58. Sáenz-Pérez M. et al. Novel shape-memory polyurethane fibers for textile applications // *Textile Research Journal*. – 2019. – T. 89. – №. 6. – C. 1027-1037.
59. Faruk M. O. et al. Functional textiles and composite based wearable thermal devices for Joule heating: progress and perspectives // *Applied Materials Today*. – 2021. – T. 23. – C. 101025.
60. Rowley-Neale S. J. et al. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms // *Applied Materials Today*. – 2018. – T. 10. – C. 218-226.
61. Lai S. M., Liu J. L., Huang Y. H. Preparation of self-healing natural rubber/polycaprolactone (NR/PCL) blends // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2020. – T. 59. – №. 9. – C. 587-607.
62. Hillewaere X. K. D., Du Prez F. E. Fifteen chemistries for autonomous external self-healing polymers and composites // *Progress in Polymer Science*. – 2015. – T. 49. – C. 121-153.
63. Chen H., Xia H., Ni Q. Q. Study on material performances of lead zirconate titanate/shape memory polyurethane composites combining shape memory and piezoelectric effect // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – T. 110. – C. 183-189.

64. Kanu N. J. et al. Self-healing composites: A state-of-the-art review // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2019. – Т. 121. – С. 474-486.
65. Wang J. et al. A bottom-up approach to dual shape-memory effects // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Т. 27. – №. 7. – С. 2439-2448
66. Luo X. et al. Slippery shape memory polymer arrays with switchable isotropy/anisotropy and its application as a reprogrammable platform for controllable droplet motion // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Т. 403. – С. 126356.
67. Weems A. C. et al. Polyurethane microparticles for stimuli response and reduced oxidative degradation in highly porous shape memory polymers // *ACS applied materials & interfaces*. – 2018. – Т. 10. – №. 39. – С. 32998-33009.
68. Huang W. M., Yang B., Fu Y. Q. Polyurethane shape memory polymers. – CRC press, 2011.
69. Petrella R. V. Factors affecting the combustion of polystyrene and styrene // *Flame-Retardant Polymeric Materials: Volume 2*. – Boston, MA: Springer US, 1978. – С. 159-201.
70. Hastie J. W. Mass spectrometric studies of flame inhibition: Analysis of antimony trihalides in flames // *Combustion and Flame*. – 1973. – Т. 21. – №.1. – С. 49-54.
71. Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник // СПб.: Профессия. – 2010.
72. Чижова М. А., Хайруллин Р. З. Токсичность продуктов горения полимерных материалов при введении в их состав антипиренов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17. – №. 9. – С. 144-145.
73. Золкина И. Ю. и др. Негорючие, оптически прозрачные композиции на основе поликарбоната // *Пластические массы*. – 2020. – №. 9-10. – С. 28-30.
74. Халтуринский Н. А., Попова Т. В., Берлин А. А. Горение полимеров и механизм действия антипиренов // *Успехи химии*. – 1984. – Т. 53. – №.2. – С. 326-346.
75. Bikiaris D. Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites // *Materials*. – 2010. – Т. 3. – №. 4. – С. 2884-2946.

76. Ajayan P. M. Nanotubes from carbon // *Chem. Rev.* – 1999. – T. 99. – C. 1787-1799.
77. Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A. L., Castano V. M. Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces // *Composite Interfaces.* – 2005. – T. 11. – №. 8-9. – C. 567-586.
78. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // *Macromolecules.* – 2006. – T. 39. – №. 16. – C. 5194-5205.
79. Ramanathan T., Liu H., Brinson L. C. Functionalized SWNT/polymer nanocomposites for dramatic property improvement // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* – 2005. – T. 43. – №. 17. – C. 2269-2279.
80. Meo M., Rossi M. Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling // *Composites Science and Technology.* – 2006. – T. 66. – №. 11-12. – C. 1597-1605.
81. Ritter U. et al. Strength improvement of iPP/MWCNT nanocomposites // *Polymer composites.* – 2010. – T. 31. – №. 1. – C. 179-184.
82. Dondero W. E., Gorga R. E. Morphological and mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites via melt compounding // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* – 2006. – T. 44. – №. 5. – C. 864-878.
83. Thomassin J. M. et al. Functionalized polypropylenes as efficient dispersing agents for carbon nanotubes in a polypropylene matrix. application to electromagnetic interference (EMI) absorber materials // *Polymer.* – 2010. – T. 51. – №. 1. – C. 115-121.
84. Zhou Z. et al. Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites: comparison of carbon black with multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2006. – T. 102. – №. 5. – C. 4823-4830.
85. Müller M. T. et al. Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties // *Composites Science and Technology.* – 2011. – T. 71. – №. 13. – C. 1535-1542.

86. Kearns J. C., Shambaugh R. L. Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – T. 86. – №. 8. – C. 2079-2084.
87. Li C., Chou T. W. Multiscale modeling of compressive behavior of carbon nanotube/polymer composites // *Composites science and technology*. – 2006. – T. 66. – №. 14. – C. 2409-2414.
88. Stanciu N. V. et al. Thermal, rheological, mechanical, and electrical properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube nanocomposites // *Polymers*. – 2021. – T. 13. – №. 2. – C. 187
89. Zhao P. et al. Excellent tensile ductility in highly oriented injection-molded bars of polypropylene/carbon nanotubes composites // *Polymer*. – 2007. – T. 48. – №. 19. – C. 5688-5695.
90. Mičušík M. et al. A comparative study on the electrical and mechanical behaviour of multi-walled carbon nanotube composites prepared by diluting a masterbatch with various types of polypropylenes // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – T. 113. – №. 4. – C. 2536-2551.
91. Hemmati M. et al. Rheological and mechanical characterization of multi-walled carbon nanotubes/polypropylene nanocomposites // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2008. – T. 47. – №. 6. – C. 1176-1187.
92. Chang T. E. et al. Microscopic mechanism of reinforcement in single-wall carbon nanotube/polypropylene nanocomposite // *Polymer*. – 2005. – T. 46. – №. 2. – C. 439-444.
93. Hammel E. et al. Carbon nanofibers for composite applications // *Carbon*. – 2004. – T. 42. – №. 5-6. – C. 1153-1158.
94. Seo M. K., Lee J. R., Park S. J. Crystallization kinetics and interfacial behaviors of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – T. 404. – №. 1-2. – C. 79-84.
95. Yang B. X. et al. Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes // *Composites Science and Technology*. – 2008. – T. 68. – №. 12. – C. 2490-2497.

96. Valentini L. et al. Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites // *Composites Science and Technology*. – 2003. – T. 63. – №. 8. – C. 1149-1153.
97. Leelapornpisit W. et al. Effect of carbon nanotubes on the crystallization and properties of polypropylene // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2005. – T. 43. – №. 18. – C. 2445-2453.
99. Wang K. et al. Rheological investigations in understanding shear-enhanced crystallization of isotactic poly (propylene)/multi-walled carbon nanotube composites // *Macromolecular rapid communications*. – 2007. – T. 28. – №. 11. – C. 1257-1264.
100. Kaganj A. B. et al. Crystallisation behaviour and morphological characteristics of poly (propylene)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2009. – T. 4. – №. 1. – C. 21-34.
101. Reyes-de Vaaben S. et al. Carbon nanoparticles as effective nucleating agents for polypropylene // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – T. 93. – C. 947-952.
102. Avila-Orta C. A. et al. Morphological features and melting behavior of nanocomposites based on isotactic polypropylene and multiwalled carbon nanotubes // *Journal of applied polymer science*. – 2007. – T. 106. – №. 4. – C. 2640-2647.
103. Peneva Y. et al. Nonisothermal crystallization kinetics and microhardness of PP/CNT composites // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2008. – T. 47. – №. 6. – C. 1197-1210.
104. Li C. et al. Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes // *Composites Science and Technology*. – 2004. – T. 64. – №. 13-14. – C. 2089-2096.
105. Andrews R. et al. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2002. – T. 287. – №. 6. – C. 395-403.

106. Deng H. et al. Effect of melting and crystallization on the conductive network in conductive polymer composites // *Polymer*. – 2009. – Т. 50. – №. 15. – С. 3747-3754.
107. Seo M. K., Park S. J. Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – Т. 395. – №. 1-3. – С. 44-48.
108. Du F. et al. Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity // *Macromolecules*. – 2004. – Т. 37. – №.24. – С. 9048-9055.
109. Дрожжин В. С. и др. Процессы образования и основные свойства полых алюмосиликатных микросфер в золах-уноса тепловых электростанций // *Химия твердого топлива*. – 2008. – №. 2. – С. 53-66.
110. Шпирт. М.Я., Зекель Л.А., Краснобаева Н.В. // *Химия твердого топлива*. 2001. – № 1. – С. 9
111. Drozhzhin V. S. et al. Technical monitoring of microspheres from fly ashes of electric power stations in the Russian Federation // *Proc. of “World of Coal Ash” Conference, Lexington, Kentucky, USA*. – 2005. – С. 11-14.
112. Danilin L. D., Drozhzhin V. S., Kuvaev M. D., Maximova N. V., Pikulin I. V., Redyushev S. A., Shpirt M. Y. Hollow microspheres from fly ashes of power plants // *Ash and Slag Properties*. – Т. 3. – С. 175-181.
113. Шпирт М. Я. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1986.
114. Лебедев В. В., Рубан В. А., Шпирт М. Я. Комплексное использование углей. – М.: Недра. – 1980.
115. Bertling J., Blömer J., Kümmel R. Hollow microspheres // *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*. – 2004. – Т. 27. – №. 8. – С. 829-837.
116. US Patent 303215 // Veatch F., Alford H.E., Croft R. D. 1962.

117. Liu J. G., Wilcox D. L. Factors influencing the formation of hollow ceramic microspheres by water extraction of colloidal droplets // Journal of materials research. – 1995. – T. 10. – C. 84-94.
118. Strohm H. et al. Preparation of TiO₂-polymer hybrid microcapsules // Journal of materials science. – 2003. – T. 38. – C. 1605-1609.
119. Dubey R. Microencapsulation technology and applications // Defence Science Journal. – 2009. – T. 59. – №. 1. – C. 82.
120. Oliwa R. Compositions of unsaturated polyester resins used for facing layers of laminates // Polimery. – 2020. – T. 65. – №. 10. – C. 738-742.
121. Shunmugasamy V. C. et al. Unnotched Izod impact characterization of glass hollow particle/vinyl ester syntactic foams // Journal of Composite Materials. – 2015. – T. 49. – №. 2. – C. 185-197.
122. Ding J. et al. Compressive properties of co-continuous hollow glass microsphere/epoxy resin syntactic foams prepared using resin transfer molding // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2020. – T. 39. – №. 3-4. – C. 132-143.
123. Huang C., Huang Z., Wang Q. Effect of high-temperature treatment on the mechanical and thermal properties of phenolic syntactic foams // Polymer Engineering & Science. – 2018. – T. 58. – №. 12. – C. 2200-2209.
124. Yuan Y. et al. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – T. 55. – №. 41. – C. 10813-10822.
125. Yang H. et al. Aluminum hypophosphite in combination with expandable graphite as a novel flame retardant system for rigid polyurethane foams // Polymers for advanced technologies. – 2014. – T. 25. – №. 9. – C. 1034-1043.
126. Sayadi A. A. et al. Effects of expanded polystyrene (EPS) particles on fire resistance, thermal conductivity and compressive strength of foamed concrete // Construction and building materials. – 2016. – T. 112. – C. 716-724.

127. Wang Z., Jiang S., Sun H. Expanded polystyrene foams containing ammonium polyphosphate and nano-zirconia with improved flame retardancy and mechanical properties // *Iranian Polymer Journal*. – 2017. – T. 26. – C. 71-79.
128. Zhu Z. M. et al. Highly flame retardant expanded polystyrene foams from phosphorus–nitrogen–silicon synergistic adhesives // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – T. 56. – №. 16. – C. 4649-4658.
129. Xu Q., Jin C., Jiang Y. Compare the flammability of two extruded polystyrene foams with micro-scale combustion calorimeter and cone calorimeter tests // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – T. 127. – C. 2359-2366.
130. Okolieocha C. et al. Influence of graphene on the cell morphology and mechanical properties of extruded polystyrene foam // *Journal of Cellular Plastics*. – 2015. – T. 51. – №. 4. – C. 413-426.
131. Jiang L. et al. Theoretical and experimental study of width effects on horizontal flame spread over extruded and expanded polystyrene foam surfaces // *Journal of Fire Sciences*. – 2014. – T. 32. – №. 3. – C. 193-209.
132. Domínguez J. C. et al. Thermal properties and thermal degradation kinetics of phenolic and wood flour-reinforced phenolic foams // *Journal of Composite Materials*. – 2017. – T. 51. – №. 1. – C. 125-138.
133. Tingley D. D. et al. The environmental impact of phenolic foam insulation boards // *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*. – 2017. – T. 170. – №. 2. – C. 91-103.
134. Yang H. et al. A novel polyurethane prepolymer as toughening agent: Preparation, characterization, and its influence on mechanical and flame retardant properties of phenolic foam // *Journal of applied polymer science*. – 2013. – T. 128. – №. 5. – C. 2720-2728.
135. Yang H. et al. Fire performance and mechanical properties of phenolic foams modified by phosphorus-containing polyethers // *Journal of polymer research*. – 2012. – T. 19. – C. 1-10.

136. Yin C. R., Yeom D., Lee K. I. Study on the indoor environmental performance of complex insulation material: Carbonized rice hull and glass wool // *Indoor and Built Environment*. – 2018. – T. 27. – №. 1. – C. 109-120.
137. Wen R. et al. Preparation and properties of fatty acid eutectics/expanded perlite and expanded vermiculite shape-stabilized materials for thermal energy storage in buildings // *Energy and Buildings*. – 2017. – T. 139. – C. 197-204.
138. Xiang Y., Luo Y. Y., Jiang H. B. The optimization of performance the new type of insulation wall materials based on waste foam glasses // *Advanced Materials Research*. – 2014. – T. 873. – C. 298-303.
139. Ai L. Construction method of the new thermal insulation material foam concrete // 2016 6th International Conference on Management, Education, Information and Control (MEICI 2016). – Atlantis Press, 2016. – C. 408-412.
140. Yang H. et al. Mechanical, thermal and fire performance of an inorganic-organic insulation material composed of hollow glass microspheres and phenolic resin // *Journal of colloid and interface science*. – 2018. – T. 530. – C. 163-170.
141. Gao G. et al. Acoustic and dielectric properties of epoxy resin/hollow glass microsphere composite acoustic materials // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – T. 135.
142. Imran M., Rahaman A., Pal S. Morphology and mechanical characterization of carbon nanotubes/epoxy based material filled with hollow glass microsphere // *Materials Research Express*. – 2020. – T. 7. – №. 2.
143. Woldeesenbet E. Low velocity impact properties of nanoparticulate syntactic foams // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – T. 496. – №. 1-2. – C. 217-222.
144. John B., Nair C. P. R., Ninan K. N. Effect of nanoclay on the mechanical, dynamic mechanical and thermal properties of cyanate ester syntactic foams // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – T. 527. – № 21-22. – C. 5435-5443.
145. Maharsia R. R., Jerro H. D. Enhancing tensile strength and toughness in syntactic foams through nanoclay reinforcement // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – T. 454. – C. 416-422.

146. Hopmann C., Theunissen M., Haase S. Analysis of the process influences on injection molded thermosets filled with hollow glass bubbles // *Journal of Polymer Engineering*. – 2018. – T. 38. – №. 7. – C. 695-701.
147. Wu Y. et al. Development of ultra-lightweight cement composites with low thermal conductivity and high specific strength for energy efficient buildings // *Construction and Building Materials*. – 2015. – T. 87. – C. 100-112.
148. Demirboğa R., Gül R. The effects of expanded perlite aggregate, silica fume and fly ash on the thermal conductivity of lightweight concrete // *Cement and concrete research*. – 2003. – T. 33. – №. 5. – C. 723-727.
149. Wang J. Y., Banthia N., Zhang M. H. Effect of shrinkage reducing admixture on flexural behaviors of fiber reinforced cementitious composites // *Cement and Concrete Composites*. – 2012. – T. 34. – №. 4. – C. 443-450.
150. Wang J. Y. et al. Method to determine mixture proportions of workable ultra-lightweight cement composites to achieve target unit weights // *Cement and Concrete Composites*. – 2014. – T. 53. – C. 178-186.
151. Li J. W. et al. Influence of Hollow Glass Microspheres Modified by a Rare-Earth/Titanium Coupling Agent on the Nonisothermal Crystallization of Polypropylene // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2016. – T. 55. – №. 4. – C. 372-381.
152. Wang B. et al. Toughening polypropylene by tiny amounts of fillers // *Pigment & Resin Technology*. – 2017. – T. 46. – №. 4. – C. 309-317.
153. Júnior J. H. S. A. et al. Study of hybrid intralaminar carbon/glass composites // *Materials & Design*. – 2012. – T. 42. – C. 111-117.
154. Ornaghi H. L., Zattera A. J., Amico S. C. Dynamic mechanical properties and correlation with dynamic fragility of sisal reinforced composites // *Polymer Composites*. – 2015. – T. 36. – №. 1. – C. 161-166.
155. Liu L. et al. Mechanical properties of poly (butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2009. – T. 40. – №. 5. – C. 669-674.

156. El-Sabbagh A., Steuernagel L., Ziegmann G. Ultrasonic testing of natural fibre polymer composites: effect of fibre content, humidity, stress on sound speed and comparison to glass fibre polymer composites // *Polymer bulletin*. – 2013. – T. 70. – C. 371-390.
157. Saheb D. N., Jog J. P. Natural fiber polymer composites: a review // *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*. – 1999. – T. 18. – №. 4. – C. 351-363.
158. Elzubair A. et al. Morphological, structural, thermal and mechanical characterization of piassava fibers // *Journal of Natural Fibers*. – 2007. – T. 4. – №. 2. – C. 13-31.
159. Nascimento D. C. O. et al. Studies on the characterization of piassava fibers and their epoxy composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2012. – T. 43. – №. 3. – C. 353-362.
160. Pigatto C. et al. Study of polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer blends reinforced with sisal fibers // *Polymer Composites*. – 2012. – T. 33. – №. 12. – C. 2262-2270.
161. Patankar S. N., Das A., Kranov Y. A. Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2009. – T. 40. – №. 6-7. – C. 897-903.
162. Borges T. E. et al. Hollow glass microspheres/piassava fiber-reinforced homo-and co-polypropylene composites: preparation and properties // *Polymer Bulletin*. – 2017. – T. 74. – C. 1979-1993.
163. Liu L. et al. Synergistic flame retardant effects between hollow glass microspheres and magnesium hydroxide in ethylene-vinyl acetate composites // *Polymer degradation and stability*. – 2014. – T. 104. – C. 87-94.
164. Kang B., Yang X., Lu X. Effect of hollow glass microsphere on the flame retardancy and combustion behavior of intumescent flame retardant polypropylene composites // *Polymer Bulletin*. – 2020. – T. 77. – C. 4307-4324.

165. Псянчин А. А., Захарова Е. М., Абдуллин М. И., Захаров В. П. Влияние алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер на плотность материалов на основе полипропилена // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75. – №8. – С.34-40.
166. Псянчин А. А., Захарова Е. М., Захаров В. П. Влияние модификатора текучести расплава на физико-механические свойства полимерного композита на основе вторичного полипропилена и алюмосиликатных микросфер // Перспективные материалы. – 2022. – № 11. – С. 47-52.
167. Psyanchin A. A., Zakharova E. M., Zakharov V. P. Effect of Melt Flow Modifier on Physical and Mechanical Properties of Polymer Composite Based on Recycled Polypropylene and Aluminosilicate Microspheres // Inorganic Materials: Applied Research.– 2023.– Т. 14. – №.2. – С. 408-411.
168. Псянчин А. А., Захарова Е. М., Бабунова М. В., Захаров В. П. Полимерные композиты на основе вторичного полипропилена, наполненного алюмосиликатными микросферами и полиэтиленом, модифицированный малеиновым ангидридом // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75. – №9. – С. 33-39.
169. Захарова Е. М., Захаров В. П., Псянчин А. А. «Реологические свойства полимерного композита на основе вторичного полипропилена и алюмосиликатных микросфер, модифицированного стеариновой кислотой». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2022620898 от 20.04.2022 г.
170. Захарова Е. М., Захаров В. П., Псянчин А. А. «Физико-механические свойства полимерного композита на основе вторичного полипропилена и алюмосиликатных микросфер, модифицированного стеариновой кислотой». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2022620899 от 20.04.2022 г.
171. Захарова Е. М., Захаров В. П., Псянчин А. А., Бабунова М. В., Чернова В. В. «Термоокислительная деструкция полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением неорганических наполнителей и

- различных полимеров». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2022621965 от 05.08.2022 г.
172. Захарова Е. М., Захаров В. П., Псянчин А. А., Баунова М. В., Чернова В. В. «Фотоокислительная деструкция полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением неорганических наполнителей и различных полимеров». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2022621932 от 04.08.2022 г.
173. Псянчин А. А., Захарова Е. М., Захаров В. П. «Изменение свойств полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением алюмосиликатных микросфер в присутствии силанового совместителя». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2023623665 от 27.10.2023 г.
174. Псянчин А. А., Захарова Е. М., Захаров В. П. «Изменение свойств полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением полых стеклянных микросфер в присутствии силанового совместителя». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2023623688 от 30.10.2023 г.
175. Псянчин А. А., Захарова Е. М., Захаров В. П. «Изменение плотности полимерных композитов на основе полипропилена с включением алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2023623666 от 27.10.2023 г.
176. Псянчин А. А., Захарова Е. М., Захаров В. П. «Изменение свойств полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением алюмосиликатных микросфер в присутствии полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2023623667 от 27.10.2023 г.
177. Псянчин А. А., Захарова Е. М., Захаров В. П. «Изменение свойств полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением полых стеклянных микросфер в присутствии полиэтилена со сшитым

малеиновым ангидридом». Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2023623668 от 27.10.2023 г.

Общество с ограниченной ответственностью
ООО «ЗПИ «Альтернатива»

Код ОКПД 22.29.23.120

Код ОКС 83.140

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ЗПИ «Альтернатива»
Р.К. Фахретдинов
«Альтернатива» 2019 г.



**ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ
НЕОРГАНИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Технические условия

ТУ 22.29.23-005-80002272-2019

Введены впервые



Дата введения

05.11.2019 г.

РАЗРАБОТАНО

Заместитель генерального
директора по развитию
и технологиям

 И.В. Бесхмельницына

Республика Башкортостан, г. Октябрьский
2019

Настоящие технические условия (ТУ) распространяются на товары народного потребления из пластмасс (далее по тексту - изделия из пластмасс) и устанавливают общие требования к продукции, а также обязательные требования, направленные на обеспечение ее безопасности для жизни, здоровья, имущества населения и охраны окружающей среды.

Пластмассовые изделия относятся к продукции, пригодной для эксплуатации как внутри помещений, так и при внешнем атмосферном воздействии.

Обозначение настоящих ТУ.

Пример условного обозначения изделия вида - «Крышка бака квадратного»:

«ТУ 22.29.23-005-80002272-2019 Крышка бака квадратного».

Настоящие технические условия разработаны в соответствии с ГОСТ Р 1.3.

П р и м е ч а н и е - Допускается по согласованию с заказчиком в обозначении продукции дополнительно указывать геометрические размеры изделия, цвет материала и др. характеристики.

КАТАЛОЖНЫЙ ЛИСТ ПРОДУКЦИИ

Код ЦСМ	01	056	Код ОКС(КГС)	02	83.140	Регистрационный номер	03	012755
Код ОКПД 2	10	22.29.23.120						
Код ОКП	11							
Наименование и обозначение продукции	12	Изделия из полимерных композитов на основе вторичного полимерного сырья в присутствии неорганического наполнителя						
Обозначение национального стандарта (ГОСТ, ГОСТ Р)	13							
Обозначение документа по стандартизации	14	ТУ 22.29.23-005-80002272-2019						
Наименование документа по стандартизации	15	"Изделия из полимерных композитов на основе вторичного полимерного сырья в присутствии неорганического наполнителя.						
Технические условия"								
Код предприятия-изготовителя по ОКПО	16	80002272						
Наименование предприятия-изготовителя	17	ОАО Завод пластмассовых изделий						
"Альтернатива"								
Юридический адрес предприятия-изготовителя (индекс; область; город; улица; дом)	18	452615, Республика Башкортостан, г Октябрьский, ул. 8-е Марта, дом 9а						
Телефон	19	(34767) 4-28-57						
Электронная почта	20	alternat@mail.ru						
Сайт	21	alternat.ru						
Наименование держателя подлинника	23	ОАО Завод пластмассовых изделий						
"Альтернатива"								
Юридический адрес держателя подлинника (индекс; область; город; улица; дом)	24	452615, Республика Башкортостан, г Октябрьский, ул. 8-е Марта, дом 9а						
Дата введения в действие документа по стандартизации	26	2019-11-05						
Форма подтверждения соответствия (добровольная, декларирование, сертификация)	27	подлежит декларированию						

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2022620898

**«Физико-механические свойства полимерного
композиата на основе вторичного полипропилена и
алюмосиликатных микросфер, модифицированного
стеариновой кислотой»**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Башкирский государственный университет» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена
Михайловна (RU), Захаров Вадим Петрович (RU)*



Заявка № 2022620672

Дата поступления 05 апреля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 20 апреля 2022 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2022620899

«Реологические свойства полимерного композита на основе вторичного полипропилена и алюмосиликатных микросфер, модифицированного стеариновой кислотой»

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена Михайловна (RU), Захаров Вадим Петрович (RU)*



Заявка № 2022620670

Дата поступления 05 апреля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 20 апреля 2022 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2022621965

**«Термоокислительная деструкция полимерных
компози́тов на основе вторичного полипропилена с
включением неорганических наполнителей и
различных полимеров»**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Башкирский государственный университет» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена
Михайловна (RU), Базунова Марина Викторовна (RU),
Чернова Валентина Витальевна (RU), Захаров Вадим
Петрович (RU)*



Заявка № 2022621769

Дата поступления 19 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 05 августа 2022 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2022621932

**«Фотоокислительная деструкция полимерных
компози́тов на основе вторичного полипропилена с
включением неорганических наполнителей и
различных полимеров»**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Башкирский государственный университет» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена
Михайловна (RU), Базунова Марина Викторовна (RU),
Чернова Валентина Витальевна (RU), Захаров Вадим
Петрович (RU)*

Заявка № 2022621827

Дата поступления 19 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 04 августа 2022 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2023623665

**«Изменение свойств полимерных композитов на основе
вторичного полипропилена с включением
алюмосиликатных микросфер в присутствии
силанового совместителя»**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена
Михайловна (RU), Захаров Вадим Петрович (RU)*

Заявка № 2023623346

Дата поступления 12 октября 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 27 октября 2023 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3653164ba96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2023623688

**«Изменение свойств полимерных композитов на основе
вторичного полипропилена с включением полых
стеклянных микросфер в присутствии силанового
совместителя»**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена
Михайловна (RU), Захаров Вадим Петрович (RU)*



Заявка № 2023623347

Дата поступления 12 октября 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 30 октября 2023 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3853164ba96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2023623667

**«Изменение свойств полимерных композитов на основе
вторичного полипропилена с включением
алюмосиликатных микросфер в присутствии
полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом»**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена
Михайловна (RU), Захаров Вадим Петрович (RU)*



Заявка № 2023623349

Дата поступления 12 октября 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 27 октября 2023 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3653164ba96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2023623666

**«Изменение плотности полимерных композитов на
основе полипропилена с включением алюмосиликатных
и полых стеклянных микросфер»**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский университет науки и технологий» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена
Михайловна (RU), Захаров Вадим Петрович (RU)*



Заявка № 2023623348

Дата поступления 12 октября 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 27 октября 2023 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3853164ba96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации базы данных

№ 2023623668

«Изменение свойств полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением полых стеклянных микросфер в присутствии полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом»

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (RU)*

Авторы: *Псянчин Артур Альбертович (RU), Захарова Елена Михайловна (RU), Захаров Вадим Петрович (RU)*



Заявка № 2023623350

Дата поступления 12 октября 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре баз данных 27 октября 2023 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 429b6a0fe3863164ba96f83b73b4aa7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

Ю.С. Зубов