

ПСЯНЧИН АРТУР АЛЬБЕРТОВИЧ



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

2.6.11. Технология и переработка
синтетических и природных полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и общей химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Захаров Вадим Петрович

Официальные оппоненты: **Русанова Светлана Николаевна**
доктор химических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»
/ доцент кафедры технологии пластических масс

Кузьмин Антон Михайлович
кандидат технических наук
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарева» / и. о. заведующего кафедрой
механизации переработки сельскохозяйственной
продукции

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Пермский федеральный
исследовательский центр Уральского отделения
Российской академии наук»

Защита диссертационной работы состоится «21» марта 2025 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.428.04 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Шавшукова Светлана Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 введенных 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 ученых «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 диссертационной работы опубликованы в 22 научных трудах, в том числе: 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Минобрнауки РФ; 1 статья в научном журнале, включенном в базу данных WoS; 9 работ в материалах международных, всероссийских конференций и в сборниках научных трудов; 9 свидетельств о государственной регистрации баз данных.

Объем и структура диссертационной работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обобщены научные работы по переработке термопластичных полимеров и созданию полимерных композитов с использованием неорганических наполнителей. В частности, рассматриваются полые стеклянные микросферы как наполнители для термопластичных полимеров.

Во второй главе указаны объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования выбран вторичный полипропилен (ПП), полученный путем механического измельчения использованных пластмассовых изделий, произведенных методом литья под давлением на заводе пластмассовых изделий «ЗПИ «Альтернатива» (г. Октябрьский, Республика Башкортостан) и первичный полипропилен Н350FF/3 (ООО «Сибур») (Таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики первичного и вторичного полипропилена

Наименование показателя	Первичный полипропилен Н350FF/3	Вторичный полипропилен
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190 °С, 2,16 кг)	17,3	21,9
Температура плавления, °С	160,9	161,3
Модуль упругости при растяжении, МПа	1336	1301
Плотность г/см ³	0,9070	0,9039

В качестве наполнителей выбраны алюмосиликатные (АСМ) и полые стеклянные микросферы (ПСМ). Истинная плотность АСМ и ПСМ была 0,5803 и 0,4410 г/см³, соответственно. Частицы АСМ представляли собой смесь фракций с диаметром сфер: 50 – 100 мкм – 27 %; 100 – 200 мкм – 50 % и 200 – 400 мкм – 23 %. Распределение частиц ПСМ: 10 – 15 мкм – 7 %; 15 – 35 мкм – 33 %, 35 – 55 мкм – 60 %.

Компаундирование полипропилена с наполнителями проведено в смесительной камере объемом 50 мл с использованием винтообразных роторов на смесительном оборудовании ЕС-50 (Brabender, Германия). Масса загружаемой смеси составляла 40 г, скорость вращения роторов 30 об/мин, температура в смесительной камере 190 °С, продолжительность смешения 15 мин. Выбор длительности смешения был основан на необходимости обеспечения стабилизации крутящего момента в процессе компаундирования и

достижения максимальной степени гомогенизации расплава в рамках данного эксперимента.

Для получения опытных образцов применен метод прессования в соответствии с ГОСТ 12019-2021 с использованием гидравлического пресса Auto MN-NE (Carver, США). Температура прессования 190 °С, время выдержки под давлением 1 МПа 3 мин.

В первом разделе третьей главы представлены результаты изучения процесса смешивания вторичного ПП и наполнителей АСМ и ПСМ в пластографе Брабендера. Показано, что величина крутящего момента $M_{кр}$ ротора смесителя существенно зависит от порядка введения компонентов в пластограф (Рисунок 1).

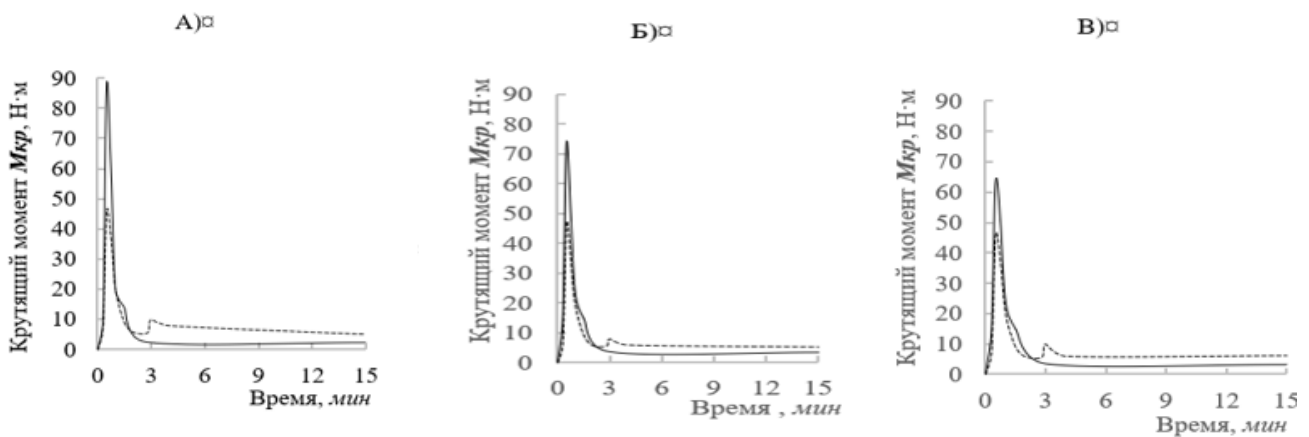


Рисунок 1 – Пластикация полимерных композитов в процессе переработки в камере смешения: *А – вторичный ПП+15 м.ч. АСМ; Б – первичный ПП+15 м.ч. АСМ; В – вторичный ПП+15 м.ч. ПСМ. Сплошная линия – одновременная загрузка компонентов, пунктирная линия – последовательная загрузка компонентов*

При последовательном введении в смеситель полимера и наполнителя сначала загружается вторичный ПП и затем, после его плавления (через 3 мин после начала перемешивания), вводится АСМ.

В этом случае максимальный крутящий момент оказывается почти в два раза меньше (46 Н·м), чем при одновременном введении компонентов и соответствует только сопротивлению гранул вторичного ПП в процессе их пластикации. Второй пик на пластограмме, соответствующий $M_{кр}$ 10 Н·м, появляется после загрузки в смеситель наполнителя. По истечении 15 мин смешения крутящий момент композиции снижается до 5,1 Н·м. Аналогичным образом меняется крутящий момент $M_{кр}$ при смешении АСМ с первичным ПП (Рисунок 1Б).

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 частиц ПСМ после 15 мин плавления полимера крутящий момент $M_{кр}$ составляет 6,2 Н·м (Рисунок 1В). Минимальный крутящий момент в случае использования ПСМ превышает аналогичный показатель для полимерного композита с добавлением АСМ (5,1 Н·м). Очевидно, что более низкое значение максимального 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 2А).

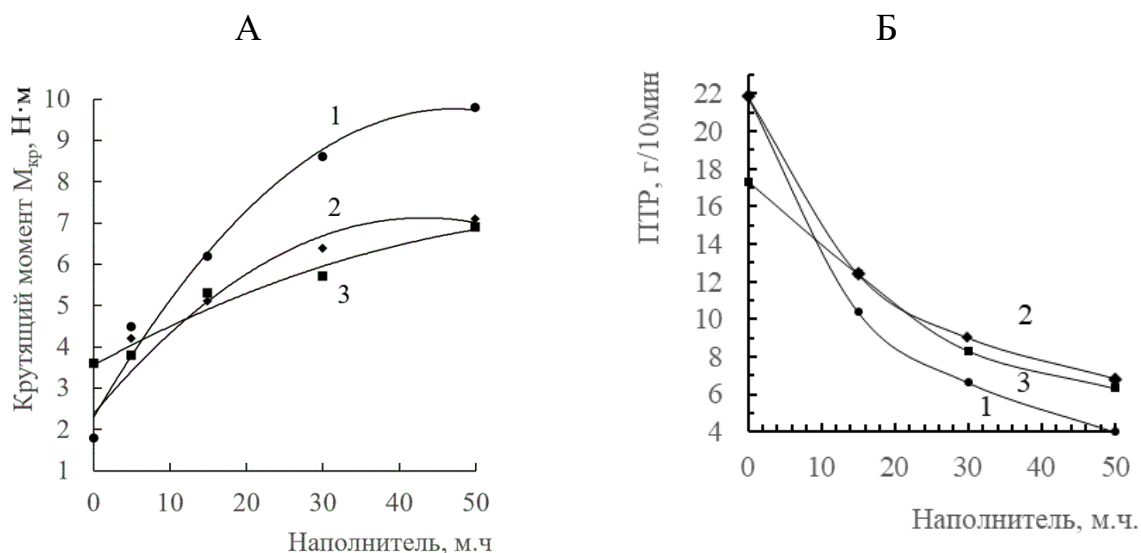


Рисунок 2 – Изменение минимального крутящего момента $M_{кр}$ (А) и показателя текучести расплава (Б) от содержания микросфер: 1 – вторичный ПП – ПСМ; 2 – вторичный ПП – АСМ; 3 – первичный ПП – АСМ

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 снижению текучести как вторичного, так и первичного ПП (Рисунок 2Б). Первичный ПП обладает меньшей текучестью по сравнению со

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.

Во втором разделе третьей главы представлены результаты плотности полимерных композитов с различным содержанием частиц микросфер. Для композита, содержащего 15 м.ч. АСМ плотность материала, полученного при одновременном смешении компонентов, составляет $0,9760 \text{ г/см}^3$, тогда как полученного при смешении в аналогичных условиях, но при последовательном введении компонентов – $0,8890 \text{ г/см}^3$ (Рисунок 3). При одновременном введении в смеситель АСМ (15 м.ч.) и первичного ПП плотность полученного материала также увеличивается по сравнению с плотностью исходного вторичного ($0,9070 \text{ г/см}^3$) и первичного полипропилена ($0,9039 \text{ г/см}^3$), а при последовательном введении – $0,8870 \text{ г/см}^3$. Очевидно, что такое различие в плотности материалов связано с частичным разрушением наполнителя.

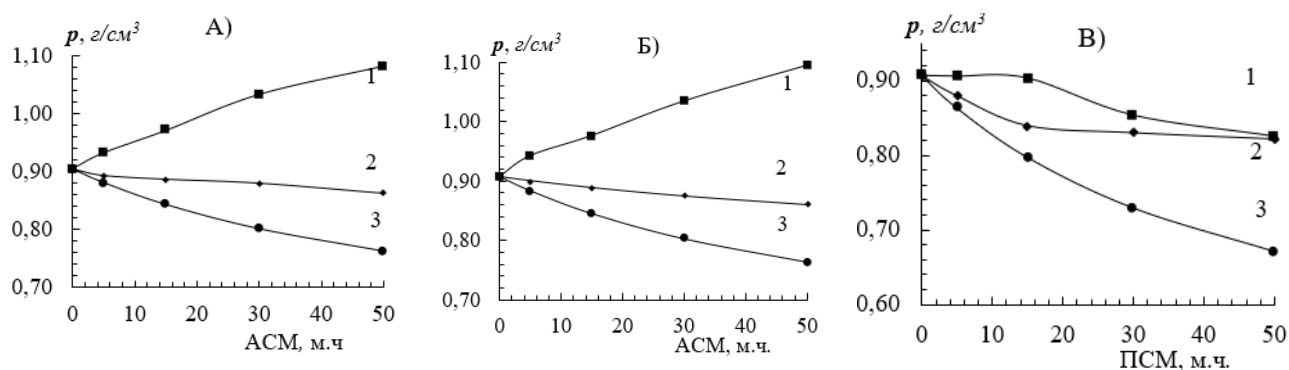


Рисунок 3 – Влияние содержания микросфер на экспериментальную p_{ex} (1, 2) и теоретическую p_{th} (3) плотность первичного (А) и вторичного ПП (Б, В):

1 – одновременное введение ПП и наполнителя;

2 – последовательное введение компонентов

Использование наполнителя ПСМ вместо АСМ обеспечивает формирование материала с более низкой плотностью: $0,8256 \text{ г/см}^3$ и $0,8215 \text{ г/см}^3$ при одновременной и последовательной загрузке в смеситель вторичного ПП и ПСМ, соответственно.

При одновременном введении в смесительную камеру вторичного ПП и АСМ в среднем 45% частиц наполнителя подвергаются разрушению в смесителе (Таблица 2). При последовательном введении компонентов доля разрушенных частиц d составляет около 14%.

Таблица 2 – Доля разрушенных микросфер в процессе переработки КОМПОЗИТОВ

Содержание микросфер, м.ч.	Доля разрушенных частиц d, %					
	АСМ				ПСМ	
	Первичный ПП		Вторичный ПП			
	одновременно е смещение	последователь ное смещение	одновременно е смещение	последователь ное смещение	одновременно е смещение	последователь ное 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

В случае использования в качестве наполнителя ПСМ имеет место меньшее разрушение микросфер, чем при наполнении ПП алюмосиликатными микросферами. При одновременном смешении компонентов происходит разрушение в среднем лишь 23% частиц ПСМ, что указывает на более высокую устойчивость ПСМ к деформациям и разрушению в процессе переработки.

Во третьем разделе третьей главы были определены физико-механические свойства полимерных композитов. Наполнение вторичного ПП частицами микросфер повышает жесткость материала, о чем свидетельствуют высокие показатели модуля упругости. Наиболее высокое значение 1938 МПа достигается за счет включения в композит 50 м.ч. АСМ (Рисунок 4).

Физико-механические свойства образцов изменяются в зависимости от способа введения компонентов в пластограф.

Полимерные композиты на основе вторичного полипропилена с включением АСМ, полученные при единовременной загрузке компонентов, имеют более высокие показатели модуля упругости по сравнению с таким же составом, но при последовательной загрузке компонентов, что, возможно, связано с разрушением микросфер и увеличением площади контакта между наполнителем и полимером.

Полимерные композиты с включением алюмосиликатных микросфер демонстрируют более высокие значения модуля упругости по сравнению с композитами, содержащими полые стеклянные микросферы. При одинаковом содержании микросфер модуль упругости полимерного материала с полыми стеклянными микросферами в среднем ниже на 9,4 %.

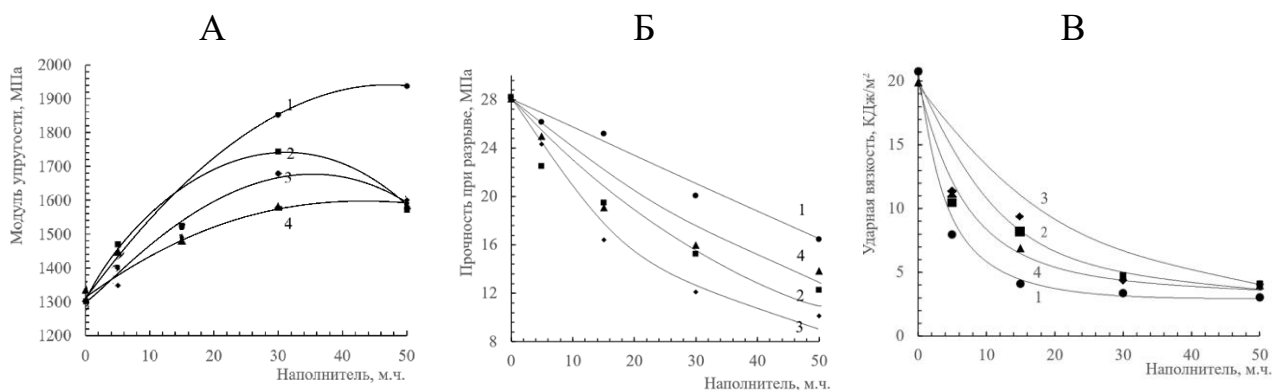


Рисунок 4 – Изменение модуля упругости при растяжении (А), прочность при разрыве (Б) и ударной вязкости (В) полимерных композитов:

- 1 – вторичного ПП + АСМ при одновременном вводе компонентов;
- 2 – вторичного ПП + АСМ при последовательном вводе компонентов;
- 3 – вторичного ПП + ПСМ при последовательном вводе компонентов;
- 4 – первичного ПП + АСМ при последовательном смешивании

Полимерные материалы, полученные из первичного полипропилена, менее жесткие, что, очевидно, объясняется более высокой пластичностью за счет меньшего количества карбонильных и карбоксильных групп, образованных в результате термо- и фотоокислительных процессов.

Введение микросфер приводит к уменьшению прочности композитов. Композиты, содержащие полые стеклянные микросферы, обладают более низкими показателями прочности по сравнению с алюмосиликатными микросферами. Композит, изготовленный из первичного полипропилена, обладает более высокими прочностными показателями по сравнению с композитом из вторичного полипропилена, полученный при аналогичном последовательном смешении компонентов.

Увеличение содержания наполнителя приводит к снижению ударной вязкости полимерных материалов. Композиты, полученные при последовательной загрузке компонентов, имеют более высокие значения ударной вязкости, что может быть обусловлено меньшей степенью термомеханической деструкции макроцепей.

В четвертом разделе третьей главы рассмотрены теплофизические свойства полимерных композитов. Повышение содержания АСМ приводит к увеличению динамического модуля упругости образцов во всем диапазоне температур (Рисунок 5).

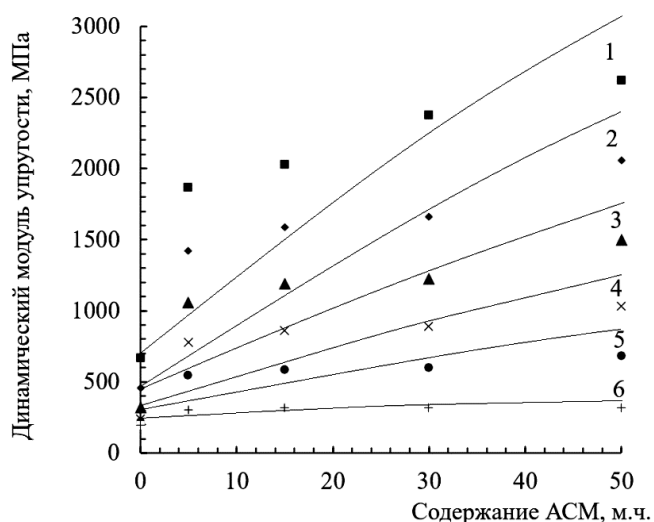


Рисунок 5 – Изменение динамического модуля упругости вторичного полипропилена от содержания АСМ при температуре:

1 – 40 °C; 2 – 60 °C, 3 – 80 °C, 4 – 100 °C; 5 – 120 °C, 6 – 140 °C

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. Включение 2 м.ч. алюмосиликатных микросфер в полипропилен приводит к снижению деформационной теплостойкости материала. Разница в температуре деформационной теплостойкости между полипропиленом и полипропиленом, содержащим 2 м.ч. микросфер составляет 28,1 °C (Таблица 3).

Таблица 3 – Деформационная теплостойкость и температура размягчения по Вика вторичного полипропилена, наполненного микросферами

Содержание микросфер, м.ч.	АСМ		ПСМ	
	Деформационная теплостойкость, °C	Температура размягчения по Вика, °C	Деформационная теплостойкость, °C	Температура размягчения по Вика, °C
0	84,3	148,6	84,3	148,6
2	56,2	149,3	55,5	148,3
5	56,0	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

При дальнейшем увеличении количества микросфер до 50 м.ч., деформационная теплостойкость постепенно увеличивается и достигает 61,9 °С. 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.

В пятом разделе третьей главы рассмотрено влияние модификатора текучести расплава на физико-механические свойства полимерного композита. Наполнение вторичного полипропилена частицами АСМ приводит к ухудшению технологических показателей в процессе переработки, что проявляется снижением показателя текучести расплава и увеличением крутящего момента пластографа. В связи с этим необходимо вводить модификаторы, влияющие на реологию композитов, например, стеариновую кислоту. При добавлении 0,5% мас. стеариновой кислоты в расплав полипропилена, содержащего 15 м.ч. АСМ, наблюдается существенное увеличение показателя текучести расплава с 12,4 до 30,5 г/10 мин (Рисунок 6).

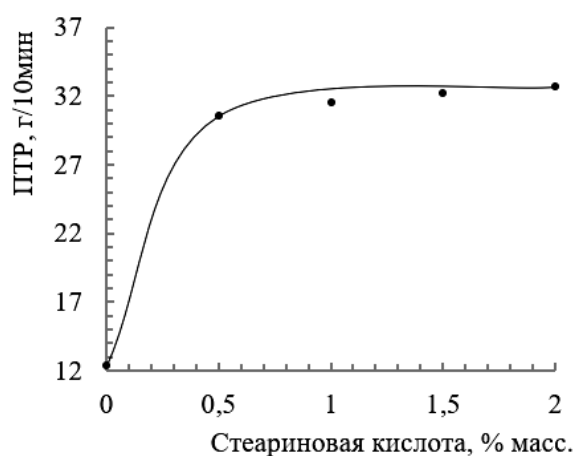


Рисунок 6 – Зависимость показателя текучести расплава полипропилена с включением 15 м.ч. алюмосиликатных микросфер от содержания стеариновой кислоты

Очевидно, это связано с распределением стеариновой кислоты на границе раздела фаз наполнитель – полимерная матрица, что способствует более равномерному распределению частиц АСМ в объеме композита. Кроме того, распределение стеариновой кислоты по металлической поверхности камеры пластометра дополнительно снижает трение при течении расплава в капилляре.

При дальнейшем увеличении содержания стеариновой кислоты в составе композита до 2% мас. ПТР увеличивается всего на 7%. С точки зрения повышения текучести расплава вторичного полипропилена, наполненного частицами АСМ, нецелесообразно использовать стеариновую кислоту с концентрацией более 0,5% мас. в составе композита.

На примере полимерного композита, содержащего 15 м.ч. АСМ, показано, что в диапазоне концентрации стеариновой кислоты 0,5 – 1,5 % мас. происходит увеличение модуля упругости, определяемого методом разрыва (Рисунок 7).

Максимальный прирост значения модуля упругости наблюдается для композита, содержащего 1% мас. стеариновой кислоты. Увеличение содержания стеариновой кислоты до 2% мас. приводит к уменьшению жесткости полимерного образца. Использование стеариновой кислоты в качестве модификатора текучести расплава полимерного композита на основе вторичного полипропилена, наполненного частицами АСМ, приводит к снижению прочности при статическом разрыве. При концентрации стеариновой кислоты 0,5% мас. прочность при разрыве снижается на 19% и при повышении концентрации стеариновой кислоты данный показатель уменьшается на 21%.

Комплексным показателем, учитывающим разноплановое влияние стеариновой кислоты на реологию полимерного композита и его прочность при статическом воздействии, являются физико-механические характеристики образцов при динамическом воздействии. При содержании стеариновой кислоты 0,5% мас. в полимерном композите, наполненном 15 м.ч. АСМ, увеличиваются показатели ударной вязкости по методу Шарпи в 2 раза (Рисунок 8).

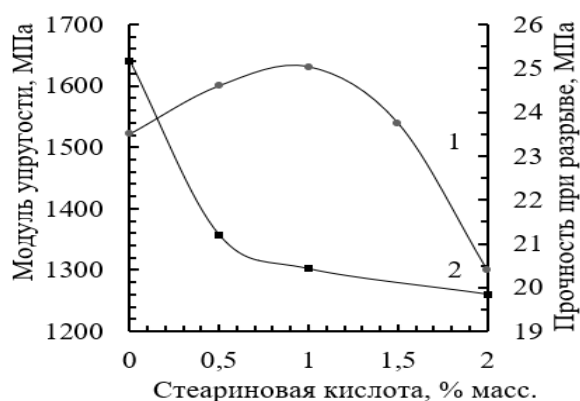


Рисунок 7 – Зависимость модуля упругости (1) и прочности при разрыве (2) полипропилена с включением 15 м.ч. алюмосиликатных микросфер от содержания стеариновой кислоты

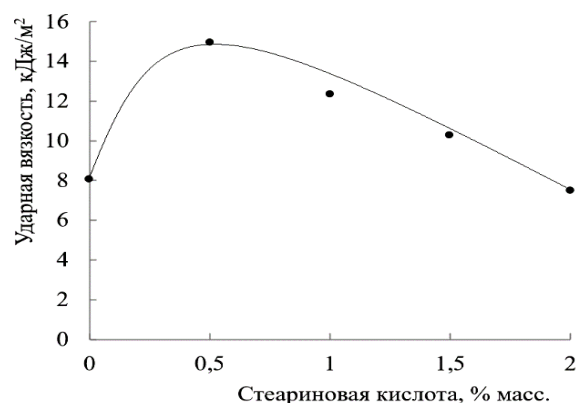


Рисунок 8 – Зависимость ударной вязкости по методу Шарпи полипропилена с включением 15 м.ч. алюмосиликатных микросфер от содержания стеариновой кислоты

При дальнейшем повышении содержания стеариновой кислоты до 2% мас. ударная вязкость снижается и до 1,5% мас. остается выше величины немодифицированного полимерного композита.

В шестом разделе третьей главы рассмотрено влияние модификатора – компатибилизатора на свойства полимерных композитов.

В целях повышения прочностных свойств полимерных композитов на основе полиолефинов и неорганических наполнителей используют совместители. На экзо- и эндотермических кривых, полученные в результате дифференциально-сканирующей калориметрии, максимумы индивидуального ПП и ПП с содержанием 15 м.ч. микросфер практически совпадают.

Наполнение ПП частицами алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер практически не влияет на температуру плавления и кристаллизации, но приводит к снижению степени кристалличности по сравнению с вторичным полипропиленом с 72,2 до 64,3 и 64,5 %, соответственно, что подтверждает факт аморфизации структуры полимерной матрицы в присутствии гидрофильных дисперсных наполнителей (Рисунки 9, 10).

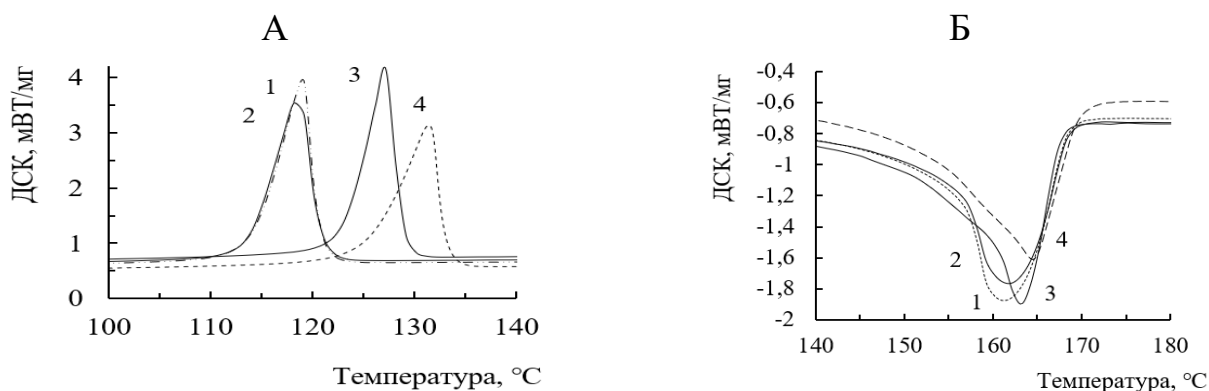


Рисунок 9 – Экзо- (А) и эндотермические (Б) кривые вторичного полипропилена (1) и композитов с включением 15 м.ч. АСМ, с добавлением 1% (3) и 5% (4) мас. ПЭМА

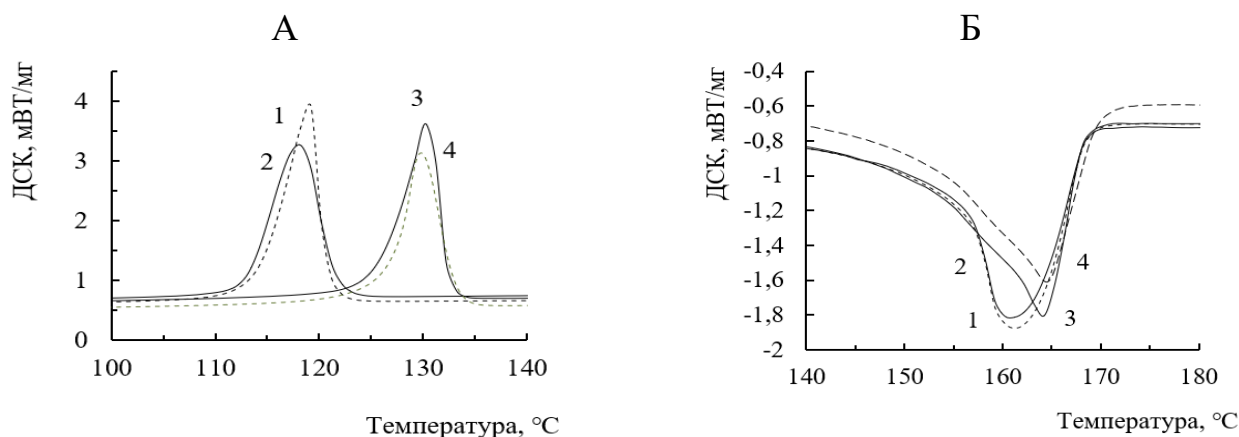


Рисунок 10 – Экзо- (А) и эндотермические (Б) кривые вторичного полипропилена (1) и композитов с включением 15 м.ч. ПСМ, с добавлением 1% (3) и 5% (4) мас. ПЭМА

Использование 1% мас. полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом (ПЭМА) приводит к увеличению как температуры плавления, так и температуры кристаллизации, дополнительно снижает степень кристалличности до 63,6 и 63,4 %, соответственно. Добавление 1% мас. ПЭМА также приводит к повышению модуля упругости полимерных композитов как с алюмосиликатными микросферами, достигая 1861 МПа, так и с полыми стеклянными микросферами, где данный показатель составляет 1737 МПа (Таблица 4).

Таблица 4 – Физико-механические и реологические 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	ПТР, г/10мин
ПП	1301	28,2	974	40,1	20,8	21,99
ПП + 15 м.ч. АСМ	1521	19,5	1497	39,9	8,1	12,4
ПП + 15 м.ч. ПСМ	1491	16,4	1391	34,9	9,3	11,2
ПП + 15 м.ч. АСМ (1% мас. ПЭМА)	1861	21,5	1872	41,5	7,5	11,4
ПП + 15 м.ч. ПСМ (1% мас. ПЭМА)	1737	25,4	1631	38,2	8,4	11,0
ПП + 15 м.ч. АСМ (5% мас. ПЭМА)	2051	23,2	1964	43,4	7,6	10,9
ПП + 15 м.ч. ПСМ (5% мас. ПЭМА)	1788	26,0	1634	38,0	8,7	10,6

Прочность при разрыве композитов также увеличивается в присутствии ПЭМА: на 2 МПа и 9 МПа по сравнению с композитами с 15 м.ч. АСМ и ПСМ. При повышении содержания ПЭМА до 5% физико-механические характеристики уже повышаются не так значительно, в связи с этим включение 1% ПЭМА является оптимальным для модификации полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, наполненного микросферами.

В седьмом разделе третьей главы было определено влияние алюмосиликатных микросфер на термо- и фотоокислительную деструкцию вторичного полипропилена. В процессе нагревания полимерного композита происходит его термическое расширение, скорость нарастания которого увеличивается по мере приближения к температуре плавления полимерной

матрицы, что приводит к увеличению содержания карбонильных соединений с повышением температуры и степени наполнения полимера частицами АСМ (Рисунок 11).

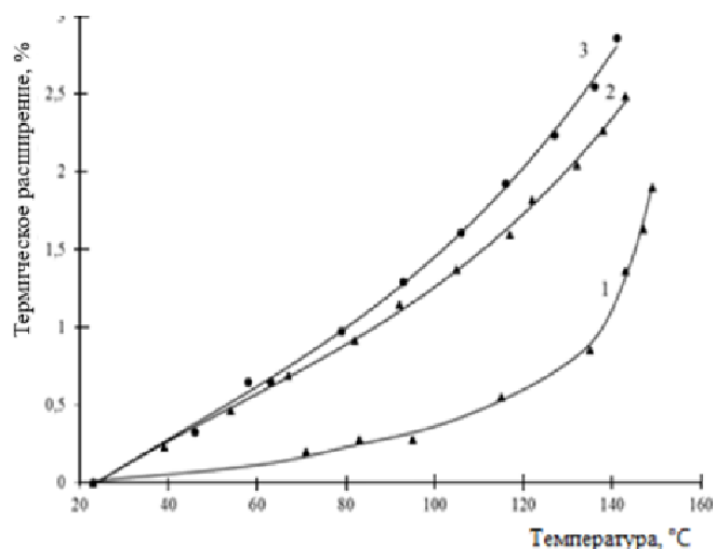


Рисунок 11 – Термическое расширение полимерных композитов:
содержание АСМ, м.ч.: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10

Действительно, наибольший прирост степени изменения линейного размера полимерного композита происходит при содержании АСМ до 5 м.ч. Дальнейшее двукратное повышение содержания АСМ увеличивает степень термического расширения только на 20%. Таким образом, наполнение вторичного полипропилена частицами алюмосиликатной микросферы приводит к снижению термической стабильности и увеличению интенсивности термоокислительной деструкции полимерного композита. С увеличением времени экспозиции полимерных образцов на воздухе при высокой температуре происходит линейный рост содержания карбонильных соединений в образце, свидетельствующий о протекании термоокислительной деструкции (Рисунок 12).

На примере температуры 175 °C, близкой к условиям переработки композитов на основе ПП, видно, что наполнение полимерного композита частицами АСМ ускоряет термоокислительную деструкцию. Практически линейный рост степени деструкции при высокой температуре на воздухе, очевидно, связан с катализирующим действием кислородсодержащих соединения кремния и алюминия, входящие в состав алюмосиликатной микросферы. Снижение температуры до 150 °C существенно уменьшает степень термоокислительной деструкции. Если при 175 °C экспозиция полимерного образца в течение 6 ч приводит к накоплению карбонильных

соединений в количестве $19,2 \text{ ммоль/см}^3$, то при снижении температуры на 25°C эта величина уменьшается более чем в 20 раз. Интенсивность термоокислительной деструкции существенно увеличивается при температуре 200°C (Рисунок 13).

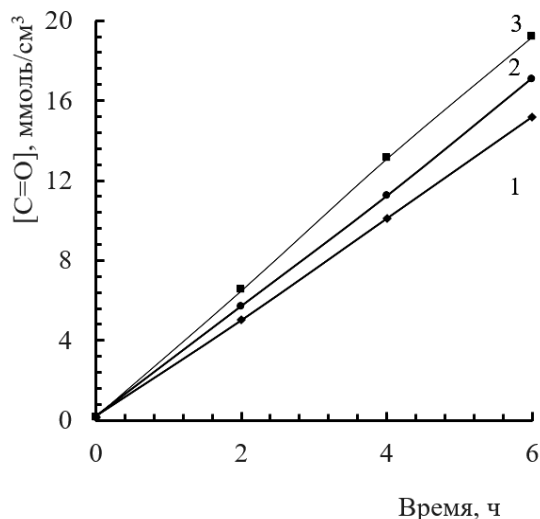


Рисунок 12 – Содержание карбонильных соединений при термоокислительной деструкции при температуре 175°C в образцах полимерных композитов на основе вторичного ПП и АСМ м.ч.: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10

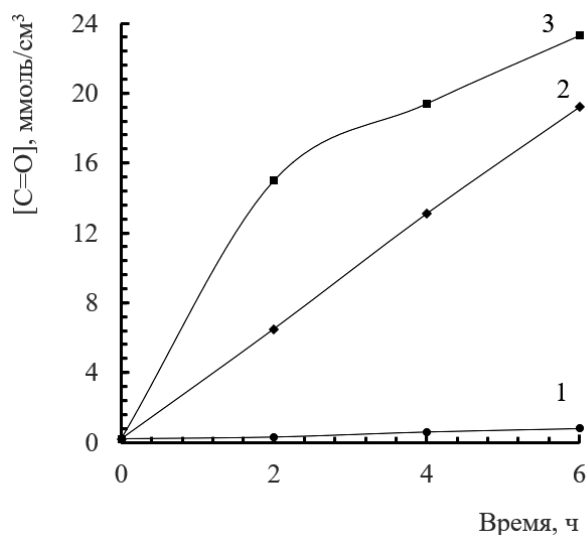


Рисунок 13 – Содержание карбонильных соединений при термоокислительной деструкции в образцах полимерных композитов на основе вторичного ПП с добавлением 10 м.ч. АСМ. Температура, $^\circ\text{C}$: 1 – 150; 2 – 175; 3 – 200

Таким образом, при температуре $175\text{--}200^\circ\text{C}$, при которой обычно происходит переработка полимерных композитов на основе ПП, наличие частиц АСМ приводит к повышению степени термоокислительной деструкции полимера. Учитывать влияние АСМ на деструкцию полимерной цепи

полипропилена актуально не только в процессе переработки, но и в процессе эксплуатации пластмассовых изделий. Помимо этого, целесообразно исследование закономерностей накопления карбонильных соединений в процессе фотоокислительной деструкции при одновременном воздействии кислорода воздуха и УФ-облучения, моделирующие процесс эксплуатации композитов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что УФ-облучение является более существенным фактором воздействия на деструкцию полимерной цепи по сравнению с температурой. Так, при 40 °С под действием УФ-облучения в течение 2 ч содержание карбонильных соединений в полимерном композите с 10 м.ч. АСМ достигает 0,8 ммоль/см³ (Рисунок 14), которое накапливается в процессе термоокислительной деструкции только при выдержке в течение 6 ч и температуре 150 °С. Аналогично термоокислительной деструкции, увеличение содержания частиц АСМ в полимерном композите на основе вторичного полипропилена приводит к повышению содержания карбонильных соединений в полимерном образце под действием УФ-облучения. Происходит практически линейное увеличение степени накопления карбонильных соединений с ростом содержания в полимере частиц АСМ.

Как и следовало ожидать, с повышением температуры, при которой осуществляется воздействие УФ-облучения, повышается интенсивность фотоокислительной деструкции композитов. Так, увеличение температуры экспозиции полимерного образца в 1,5 раз сопровождается ростом содержания карбонильных соединений более чем в 2 раза (Рисунок 15).

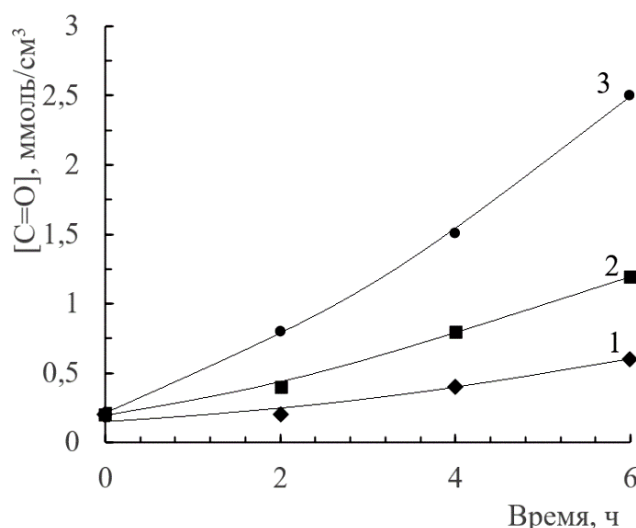


Рисунок 14 – Содержание карбонильных соединений при фотоокислительной деструкции при температуре 40 °С в образцах полимерных композитов на основе вторичного ПП и АСМ, м.ч.: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10

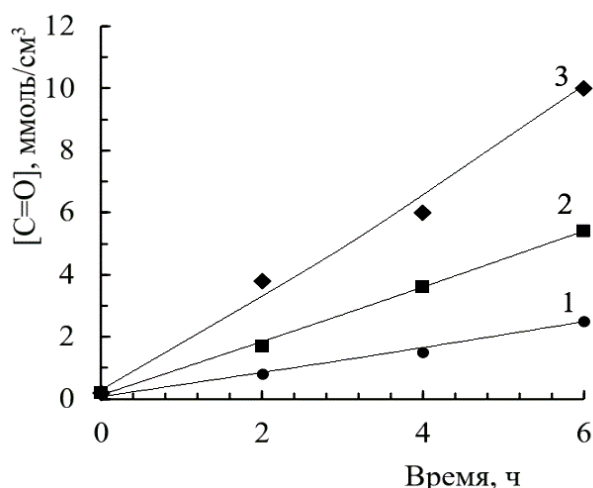


Рисунок 15 – Содержание карбонильных соединений при фотоокислительной деструкции в образцах полимерных композитов на основе вторичного ПП с добавлением АСМ 10 м.ч. Температура, °C: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 90

В восьмом разделе третьей главы выполнен технико-экономический расчет производства полимерных композитов на основе полипропилена.

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. Согласно полученным результатам, производство полимерных композитов на основе вторичного полипропилена с включением микросфер, оказывается более выгодным по сравнению с использованием первичного полипропилена. Себестоимость полимерного композита на основе вторичного полипропилена с добавлением 13% мас. алюмосиликатных микросфер практически в два раза ниже по сравнению с первичным полипропиленом. Однако из-за более высокой стоимости полых стеклянных микросфер по сравнению с алюмосиликатными, себестоимость готового полимерного композита на основе вторичного полипропилена уже составляет 79% от стоимости первичного полипропилена.

Тем не менее, она все еще ниже, чем при использовании первичного сырья, но и дороже 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 рецептурами можно считать рецептуры на основе вторичного полипропилена с включением 13% мас. АСМ или ПСМ с добавлением 0,5% масс. стеариновой кислоты и 1% мас. полиэтилена со сшитым малеиновым ангидридом.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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% мас., 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 ее с 12,4 до 11,4 г/10 мин), но повышает совместимость полипропилена и микросфер, что приводит к увеличению прочности и теплостойкости полимерного материала.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Результаты диссертационной работы опубликованы в 22 трудах, в том числе: *1 статья – в рецензируемом научном журнале, включенном в базу данных Web of Science, 3 статьи – в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ:*

1. 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.
2. 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.
3. Псянчин А.А., Захарова Е.М., Бабунова М.В., Захаров В.П. Полимерные композиты на основе вторичного полипропилена, наполненного алюмосиликатными микросферами и полиэтиленом, модифицированным малеиновым ангидридом // *Бутлеровские сообщения*. 2023. – Т. 75. – №9. – С. 33-39.
4. 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.

9 свидетельств о государственной регистрации баз данных:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Захарова Е.М., Захаров В.П., Псянчин А.А., Бабунова 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.

5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.

9 работ в материалах международных, всероссийских и региональных конференций.