



Утилизация и биодegradация отходов

УДК 661.179, 678.742.3, 678.065

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18019

Экорешение: композиты из вторичного полипропилена, модифицированного термоэластопластами и дисперсными наполнителями***В. В. Мясоедова✉, А. В. Лушкова***

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия e-mail: veravm777@gmail.com

Поступила в редакцию: 29.09.2020 г., после доработки: 02.11.2020 г., принята в печать: 10.12.2020 г.

Аннотация – Решение проблем устойчивого развития, химической безопасности и циклической экономики основано, в значительной мере, на актуальной в научно-практическом плане переработке сортированных вторичных полимеров. Представлены результаты впервые проведенных исследований полимерных смесей на основе материалов отечественного производства, а именно вторичного полипропилена (ВтПП) из сортированных промышленных твердых отходов с термоэластопластами (ТЭП) двух видов: полиолефинового и стирольного типа (5–10% от массы ВтПП), а также композиций на основе этих смесей и высокодисперсных наполнителей в виде активного дисперсно-девулканизированного порошка резины изношенных шин и резиновой крошки противогололедных (2% от массы ВтПП). Образцы смесей были получены методом экструзии и термопрессования. Обнаружена хорошая совместимость ВтПП и ТЭП в изученной области составов при переработке смесей полимеров в условиях сдвиговой деформации методом экструзии. Свойства полученных смесей изучены совокупностью физико-химических методов (Фурье-ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа), определены зависимости напряжения от относительного удлинения при разрыве. Проявлений химического взаимодействия между компонентами в изученных полимерных смесях не выявлено. Показано, что предложенные для модификации ВтПП сополимеры этилен-октена и стирол-этилен-бутилен-стирола обусловили пластификацию ВтПП вследствие уменьшения степени кристалличности, а также выполнили функцию компатибилизаторов при получении композитов путем введения в смеси высокодисперсных наполнителей типа порошков резины противогололедных и девулканизированной резины шин.

Ключевые слова: экорешение, вторичный полипропилен, термоэластопласты, экструзия, термопрессование, высокодисперсные наполнители, полимерные смеси, композиты.

Utilization and biodegradation of wastes

UDC 661.179, 678.742.3, 678.065

DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18019

Ecosolution: composites based on recycled polypropylene modified by thermoplastic elastomers and dispersed fillers

Vera V. Myasoedova✉, and *Anna V. Lushkova*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia, e-mail: veravm777@gmail.com

Received: September 29, 2020, Revised: December 2, 2020, Accepted: December 10, 2020

Abstract – A comprehensive solution to the problems of sustainable development, chemical safety and circular economy can be found, to a large extent, in the processing of sorted recycled polymers which is relevant in scientific and practical terms. The article presents the results of the first study of polymer mixtures based on domestically produced materials, namely, recycled polypropylene (recPP) obtained from sorted industrial solid waste, with thermoplastic elastomers (TPE) of two types: polyolefin and styrene based copolymers (5–10% wt of recPP) as well as compositions prepared from these mixtures and highly dispersed filler in the form of an active dispersed-devulcanized rubber powder of worn-out tires and rubber crumb of gas masks (2% wt of recPP). The studied samples of mixtures have been obtained by extrusion and heat pressing. Good compatibility of recPP and TPE is observed in the studied range of compositions during processing of polymer mixtures under shear deformation by extrusion. The properties of the resulting mixtures have been studied using a combination of physicochemical analysis methods (Fourier-IR spectroscopy, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis), and the stress-elongation dependences have been determined. No evidence of chemical interaction between the components of the studied polymer mixtures is revealed. It has been shown that the copolymers of ethylene-octene and styrene-ethylene-butylene-styrene proposed for modification of recPP caused the plasticization of the recPP due to a decrease in the degree of crystallinity, while TEPs perform the function of compatibilizers in the preparation of composites after introducing into the mixture a highly dispersed filler such as rubber powder derived from used gas masks and devulcanized tire rubber.

Keywords: ecosolution, recycled polypropylene, thermoplastic elastomers, extrusion, thermopressing, dispersed fillers, polymer blends, composites.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы во всем мире наблюдается интенсивный рост потребления полимерной тары и упаковки, а также увеличение количества твердых коммунальных отходов (ТКО) и отходов автокомпонентов, поэтому все больше внимания уделяется вопросам, связанным с их утилизацией и получением новой продукции с использованием отходов [1, 2]. Пути решения этой проблемы раскрывают новые сегменты для целого научного кластера, который, в частности, включает в себя проведение разработок, направленных на изыскание способов совместной переработки использованной полимерной продукции, ТКО и отходов автокомпонентов и создание на их основе новых композиций с полезными свойствами [3, 4].

В связи с этим такие разработки являются актуальными как в научном, так и в практическом плане. Научная актуализация связана с тем, что появляются возможности создания композиций с широким спектром функциональных свойств в результате совместной переработки вторичных полиолефинов, термоэластопластов [5], высокодисперсных наполнителей путем подбора и нахождения оптимальных рецептур, а также концентрационно-

температурных режимов переработки [6–8]. В практическом плане актуальность обусловлена тем, что применение разработанных способов совместной переработки твердых полимерных промышленных и бытовых отходов на основе полиолефинов и наполнителей дисперсного типа будет снижать экологическую нагрузку в стране. При этом особое внимание, на наш взгляд, следует обратить на использование в качестве наполнителя вторичного материала из измельченных изношенных шин и других использованных резиновых изделий [9–11]. Кроме того, для пластификации, повышения совместимости и улучшения условий совместной переработки вторичных материалов, введения высокодисперсных наполнителей и улучшения свойств конечной продукции целесообразно ввести в процесс новые отечественные промышленно выпускаемые компатибилизаторы термоэластопластичного типа, что позволит создать на их основе удобные, новые материалы с широким набором свойств, пригодных для практического использования.

Таким образом, цель настоящего исследования – изучение закономерностей влияния состава композиций из вторичного полипропилена (ВтПП), термоэластопластичных компатибилизаторов и дисперсных наполнителей, а также концентрационно-температурных условий их переработки экструзионно-ламинаторным методом в условиях сдвиговой деформации и термопрессованием на повышение совместимости компонентов и особенности физико-химических и механических свойств смесей. Полученные композиты и изделия на их основе предполагается использовать в легкой, автомобильной и строительной отраслях промышленности.

В настоящем исследовании на первом этапе работы была поставлена задача подбора компонентов и нахождения областей составов смесей ВтПП с полимерами, с одной стороны, обладающими хорошей совместимостью с ВтПП, а, с другой стороны, пригодными для переработки в формованные изделия на том же оборудовании, которое применяется и для термопласта ВтПП (экструдеры, термопластавтоматы, термопрессы). Выбор промышленных термоэластопластов (ТЭП) стирольного и полиолефинового типа был нами сделан, исходя из необходимых для переработки полимерной смеси параметров: значения индекса показателя текучести расплава (ПТР) у сополимеров этилен-октена и стирол-этилен-бутилен-стирола (5 г/10 мин) близки к ПТР термопласта - вторичного полипропилена (6 г/10 мин). Это обусловило возможность использования тех же видов оборудования, метода и условий переработки, как и для полиолефинового термопласта. При этом для адаптации к способу переработки и его температурным режимам и с целью достижения необходимых морфологических признаков полимерных смесей (таких, как размеры частиц, соотношение аморфной и кристаллической областей, образование со-непрерывной фазы с их химическими и морфологическими характеристиками, определяющими эксплуатационные характеристики), оказалось необходимым и полезным добавление «второстепенного» компонента, который, обладая пластифицирующим действием, как выяснилось, играет определяющую роль в физической модификации ВтПП.

Следует отметить, что подобно ПП, вторичный ПП имеет совместимость с весьма ограниченным числом полимеров. Дополнительным аргументом в пользу выбора ТЭП как резиноподобных материалов явилось то обстоятельство, что в отличие от обычных вулканизированных каучуков, они могут быть переработаны и рециклированы подобно термопластичным материалам, к которым относятся ВтПП. Процесс плавления и отверждения ВтПП и ТЭП стирольного и полиолефинового типа является обратимым, в связи с чем, как отходы полимерного производства, так и использованные изделия пригодны для повторной переработки. Следует еще раз подчеркнуть, что существенным обстоятельством при выборе вышеперечисленных эластификаторов в качестве компонентов в смесях с ВтПП явился тот факт, что их можно перерабатывать теми же методами (экструзии, литья под давлением и др.) и на том же выбранном оборудовании [6, 12], что и термопласт ВтПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

Для исследований использовались материалы, представляющие собой гранулы и высокодисперсные порошки, а именно: вторичный полипропилен (ВтПП), полученный из лотков и ведер (производства ООО «ЭкоТехноМенеджмент», г. Кострома, Россия). Фото гранул ВтПП представлено на рисунке 1: размер гранул варьируется от 3 до 5 мм.



Рис. 1. Фото гранул вторичного полипропилена, полученного из лотков и ведер, производства ООО «ЭкоТехноМенеджмент», г. Кострома, Россия.

Fig. 1. Photo of recycled polypropylene granules obtained from trays and buckets, produced by company EcoTechnologies, Kostroma, Russia.

В качестве модификаторов использовали компатибилизаторы класса термоэластопластов полиолефинового (POE SOLUMER 875L) и стирольного (MASFLEX 60112BLK9010U) типов. Компатибилизатор POE SOLUMER 875L (производства ООО «Руспласт», Россия) – это этилен-октеновый сополимер сверхнизкой плотности, полученный по технологии Nexlene бренда SK Global. Отличительной особенностью этого материала является превосходная ударопрочность в сочетании с другими полимерами [13]. Компатибилизатор MASFLEX (марки MASFLEX 60112BLK9010U, ООО «Руспласт», Россия) – сополимер на основе стирол-этилен-бутилен-стирола (СЭБС). Выбранная марка представляет собой композиционный материал, содержащий в составе добавок к сополимеру минеральные масла и термостабилизаторы для процессинга, придающие повышенную светостойкость и стойкость к отрицательным

температурам, материал обладает твердостью 90 ед. и плотностью 1,15-1,22 г/см [14].

В качестве дисперсных наполнителей применяли наполнители отечественного производства – активный порошок девулканизированной резины использованных шин (АПДДРШ) и порошок из резины противогозов, полученные измельчением на промышленном оборудовании - роторном диспергаторе, конструкция которого разработана к.х.н. В.В. Никольским, и предоставленные сотрудниками лаборатории ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН [15, 16].

Получение полимерных смесей и композиций на их основе

Принимая во внимание использование для улучшения совместимости перечисленных компатибилизаторов, и учитывая возможность вторичной переработки, а также морфологические и гранулометрические характеристики материалов, нами был выбран способ переработки смесей перечисленных полимеров и дисперсных наполнителей методом экструзионного ламинирования [17] и термопрессования с целью последующего возможного применения данной технологии в легкой промышленности.

Перед экструзией проводили экспериментальное определение такого параметра, как предел текучести расплава (ПТР) [18, 19] ВтПП. Определение ПТР целесообразно, так как величина ПТР является параметром, определяющим выбор способа переработки термопласта ВтПП и его смесей. Сравнив полученный результат: ПТР при 190°C, равный 6 г/10 мин (плотность 0,96-0,99 г/см³), с данными индекса показателя текучести расплава первичного полипропилена, мы убедились в возможности переработки выбранных образцов ВтПП методами экструзии и термопрессования, а также литья под давлением. Полученные из ВтПП методами экструзии и термопрессования лабораторные образцы оценивали физико-химическими методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), подвергали исследованию на прочностные и деформационные характеристики, как описано далее.

Поскольку некоторые из исследованных наполнителей и компатибилизаторов являются по своей химической природе гидрофильными, а именно сополимер этилен-октена марки POE SOLUMER 875L [13], была выполнена предварительная пред-подготовка исходных полимерных компонентов и композиций на их основе путем подсушивания в вакуумном сушильном шкафу (марка ШСВ-65/5,0 с тремя съемными полками, температура нагрева 50°C, создаваемый вакуум 0,05 мм рт. ст.) для того, чтобы в процессе получения опытных образцов, незначительное содержание влаги в структуре материала не оказывало влияние на технологический процесс экструзии и прессования и не ухудшало бы качество получаемых изделий.

Ранее нами были проведены исследования совместимости изотактического ПП марки «Каплен ТУ 221-015-00203521-99» (Московский НПЗ, Россия) с термоэластопластами производства RAVATEK (PlasticComp, Турция) [20, 21]. Лабораторные образцы смесей получали экструзионным

методом при варьировании количества ТЭП, добавляемого к ПП, в диапазоне от 5 до 30% от массы ПП. Было показано, что наилучшие результаты по физико-механическим параметрам пленочных изделий из полимерных композиций были получены при соотношении компонентов ПП/SEBS SL-161-60А в диапазоне 10–15% масс. от массы ПП, соответственно.

При выборе способа получения композитов из компонентов приготавливаемой полимерной смеси (ВтПП, представляющего собой термопласт, сополимеров стирола, являющихся термоэластопластами и компатибилизаторами) и дисперсных наполнителей типа измельченной резины использованных шин [16], было принято решение воспользоваться лабораторным двухшнековым экструдером при температурном режиме в диапазоне 175–195°C, с использованием шнеков $D = 20$ мм, длина $L = 25D$ с вращением навстречу. Изготовление образцов осуществляли в лаборатории НТЦ Московского политехнического университета под руководством одного из авторов данной статьи, в процессе переработки подбирали температурно-концентрационные режимы, получая композиции в виде стренг с последующей технологической операцией дробления в гранулирующем бункере для получения гранул для их последующей переработкой в пленки в виде лент. На выходе из двухшнекового экструдера получали однородные по структуре, тактильности и визуальным характеристикам стренги. После того, как стренги были перегранулированы, гранулы исследуемых композиций засыпались в бункер одношнекового экструдера с барьерным шнеком и плоскощелевой экструзионной головкой. На выходе расплав подавали на валковое приемное устройство для изготовления образцов в виде пленочных лент из гранулированных композиций на основе смесей ВтПП с добавками 5–10% масс. этилен-октенового и стирольного сополимеров и 2% масс. высокодисперсных наполнителей.

Изготовление образцов на термопрессе в лаборатории ФИЦ ХФ РАН производили при температуре 175–180°C. Фото полученных образцов представлены на рисунке 2.



Рис. 2. Лабораторные образцы пленок на основе смеси ВтПП и POE SOLUMER 875L (10% масс.), полученные методом экструзии (а) и композита на основе ВтПП/MASFLEX (10% масс.) и АПДДРШ (2% масс.), полученного методом термопрессования (б) в масштабе 1 : 1.

Fig. 2. Experimental samples of films of mixture of recycled PP/POE SOLUMER 875L (10%) obtained by extrusion (a), and samples of composites of recycled PP/MASFLEX (10%)/filler (2%) obtained by thermal compression (b) on 1 : 1 scale.

Наилучшими по однородности были пленочные образцы, приготовленные из композиции, содержащей в своем составе 10% масс. компатибилизаторов – сополимеров полиолефинового и стирольного типа, а также 2% масс. дисперсных наполнителей от массы ВтПП [21, 22].

Оборудование и методика измерения ПТР

Перед приготовлением смесей проводили определение предела текучести расплава (ПТР) термопластов на приборе определения измерителя индекса расплава термопластов типа ИИРТ-автомат лаборатории испытаний полимерных пленок НТЦ Московского политехнического университета. Измерения проводились согласно ГОСТ 11645-73 [18, 19]. Вторичный ПП охарактеризован значением индекса предела текучести расплава 6 г/10 мин при 190°/2,16 кг.

Оборудование и методика измерения физико-механических свойств

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 14236-81 [23] «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение». Для испытаний применялись образцы в виде лент, вырезанных из пленок, а также стренг. У отобранных образцов каких-либо видимых дефектов не наблюдалось, края образцов были ровными и гладкими.

Испытания по определению разрывного усилия и деформационных свойств проводили на разрывной машине РМ-50 с шаговым двигателем с максимальной нагрузкой в 50 кг, оснащенной компьютерным интерфейсом. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки при прямом ходе не превышал $\pm 1\%$ измеряемой нагрузки. Зажимы испытательной машины обеспечивали надежное крепление образцов, совпадение продольной оси образца с направлением образца и не вызывали разрушения образца.

Методика измерения ТГА/ДСК и ИК-спектроскопии представлены в описании статьи [24]. Данные синхронного ТГА/ДСК анализа получены на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия) со скоростью нагрева 10°С/мин в атмосфере воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований был рассмотрен вопрос совместимости компонентов смесей ВтПП с выбранными ТЭП: сополимером марки MASFLEX 60112BLK9010U и POE SOLUMER 875L. Подтверждение хорошей совместимости ВтПП с термоэластопластами было получено методом Фурье-инфракрасной спектроскопии на основе отсутствия смещения характеристических полос поглощения и ВтПП, и ТЭП при введении добавок предложенных ТЭП, как будет показано ниже при обсуждении ИК-спектров композиций.

Далее был проведен цикл комплексного исследования физико-химических свойств полученных смесей современными методами анализа.

Результаты термогравиметрического анализа исходных образцов – полимерных компонентов: ВтПП, POE SOLUMER 875L, MASFLEX

60112BLK9010U, а также их смесей и композиций на их основе представлены на рис. 3. В случае вторичного ПП ТГА-кривая (3) синего цвета характеризует отсутствие потери массы у ВтПП в процессе нагревания до 200°C. Очевидно, что для образца ВтПП начало потери массы проявляется при температуре 325°C, а для смесей вторичных полиолефинов с ТЭП-компатибилизаторами полиолефинового и стирольного типа незначительно понижается. Таким образом, введение добавок термоэластопластичных модификаторов привело к некоторому снижению температур перехода смесей полимеров в вязкотекучее состояние, что благоприятно сказалось на выборе температурного режима переработки смесей и экономии при этом энергозатрат, а это, в свою очередь, может положительно повлиять на энергосбережение и экономичность всего процесса.

Следует отметить, что, судя по форме кривых 1–4, зависимости исходных компонентов, а также смесей ВтПП и MASFLEX 60112BLK9010U различного состава имеют классический вид зависимости потери массы от температуры. После площадки, характерной для отсутствия потери массы, компонентов и смесей ВтПП с MASFLEX 60112BLK9010U до определенных температур, после точки перегиба (он-сет) все зависимости характеризуются плавными кривыми потери массы от температур (без перегибов и уступов, что, как правило, свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в изученных смесях и подтверждает однофазный характер смеси, а также подтверждает факт хорошей совместимости ВтПП и ТЭП в изученной области концентраций (вследствие пластификации вторичного термопласта термоэластопластом).

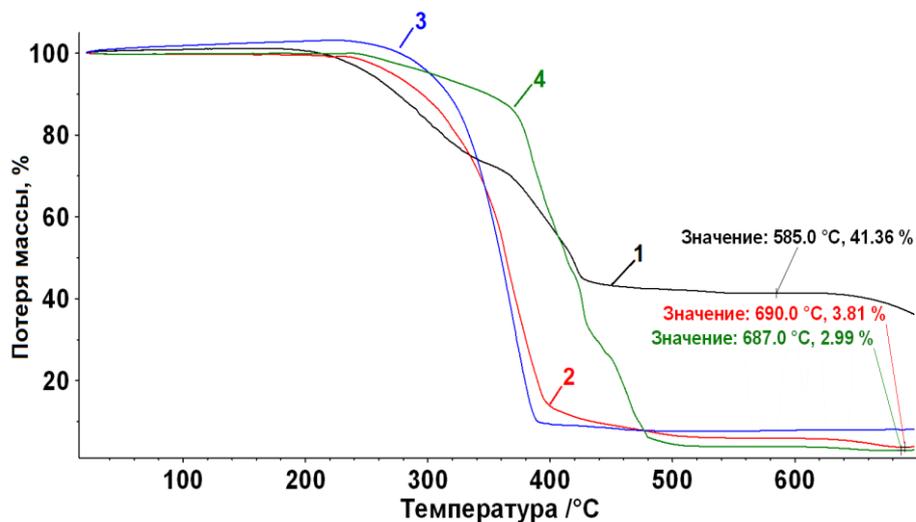


Рис. 3. ТГА-кривые MASFLEX 60112BLK9010U (1), смеси ВтПП/MASFLEX 60112BLK9010U (10%) (2), ВтПП (3), смеси ВтПП/MASFLEX 60112BLK9010U (5%) (4). Данные получены на оборудовании NETZSCH Jupiter (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия) [24] со скоростью нагрева 10°C/мин в атмосфере воздуха.

Fig. 3. TGA curve for MASFLEX 60112BLK9010U (1), mixture recycled PP/MASFLEX 60112BLK9010U (10%) (2), recycled PP (3), mixture recycled PP/MASFLEX 60112BLK9010U (5%) (4). Results obtained using NETZSCH Jupiter instrument (NETZSCH Erich Netzsch GmbH & Co. Holding KG, Германия) [24] at heating rate 10°C/min in air atmosphere.

С целью подтверждения правильности выбора составов, изучения совместимости компонентов полимерных смесей и создания рецептур новых композиционных материалов в работе изучены ИК-спектры исходного ВтПП и его смесей с сополимерами стирольных и полиолефиновых термоэластопластов, полученные в соответствии с ГОСТ Р57941-2017 [25]. Интерпретация ИК-спектров полипропилена возможна на базе характеристических частот валентных колебаний СН-группы, симметричного деформационного колебания СН-группы (полоса 1435 см^{-1}), антисимметричного деформационного колебания СН₃-группы (1435 см^{-1} и 1640 см^{-1}) и симметричного деформационного колебания СН₃-группы (полоса 1378 см^{-1}).

Наличие полос поглощения в области 3000 см^{-1} у исследованных нами образцов ВтПП серого цвета, фото которых представлено выше на рисунке 1, может свидетельствовать о присутствии в смеси добавок амидного типа, например, красителей.

Такое заключение нами сделано на основании сравнения полос поглощения в образцах сырья ВтПП от разных производителей [24]: мы наблюдали следующие полосы поглощения, например, для ВтПП марки «Бален» (см^{-1}): 1462 ($-\text{CH}_2-$), 2960 и 2880 (CH_3-), 860 ($\text{RRC}=\text{CH}_2$), а для ВтПП марки «ПП 350 дробл. Октябрьск.»: 2960 и 288 (CH_3-), 2340 (Р-Н), 3000 ($-\text{CONHR}$), 860 ($\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$), 1740 ($(\text{RO})_2\text{CO}$), 1500 ($\text{N}=\text{O}$), 3750 , 1170 и 1340 (ArOH). Установлено, что содержание пероксидных и гидропероксидных групп в исследуемых нами образцах незначительное.

На рисунке 4 представлены ИК-спектры исходных образцов ВтПП и сополимера стирол-бутилен-этилен-стирола (СЭБС) марки MASFLEX 60112BLK9010U, а также смесей ВтПП с 5 и 10% масс. термоэластоласта. Полярные группы СЭБС - это, главным образом, карбоксильные, карбонильные и гидроксильные группы. В ИК-спектрах гидроксильным группам соответствуют колебания растяжения и вибрационные колебания, которые в основном наблюдаются в области $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. В этой же области при 3030 см^{-1} проявляются колебания ароматической группы бензольного кольца. К карбоксильным группам мы относим полосы в области $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, которые являются в принципе индикаторами отсутствия функциональных изменений, в данном случае – при образовании полимерных смесей (сополимера стирол-бутилен-этилен-стирола с ВтПП). В литературных источниках вибрационные колебания, соответствующие области гидроксильных групп в диапазоне 3300 и 3500 см^{-1} , центрированные при характеристической частоте 3430 см^{-1} , конкретно соответствуют гидроксильным группам СЭБС, по которым, как правило, судят о трансформации в результате химической модификации в результате взаимодействия СЭБС с другими полимерами или его старения, например, по причине термодеструкции. Характеристические полосы в области спектра $2000\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ являются результатом проявления присутствия карбоксильных групп в сополимере стирол-бутилен-этилен-стирола. Полосы 967 и 1027 см^{-1} соответствуют внеплоскостным и деформационным СН-колебаниям и СН-колебаниям бензольного кольца. Присутствие карбоксильных

групп подтверждается, в том числе, появлением полос поглощения в диапазоне $1750\text{--}965\text{ см}^{-1}$. Карбоксильные группы проявляют свое присутствие полосой $1650\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ (которая соответствует анти-симметричным деформационным колебаниям групп COO-), а отсутствие появления пиков в области $1400\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об отсутствии образования метилкетонов или альдегидов, что подтверждает высказанное предположение о том, что СЭБС в смесях с ВтПП не подвергся ни химической модификации, ни деструкции.

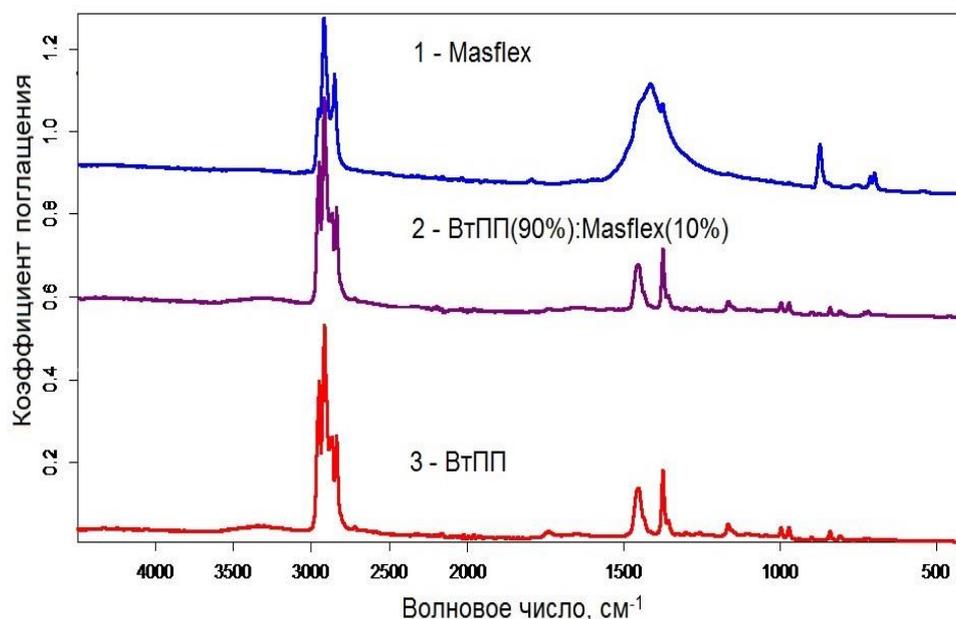


Рис. 4. ИК-спектры MASFLEX 60112BLK9010U (1), смеси ВтПП/MASFLEX 60112BLK9010U (10%) (2) и ВтПП (3), полученные на ИК-спектрометре VERTEX 70 (Bruker Corporation, США) в диапазоне волновых чисел $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Fig. 4. IR spectra for MASFLEX 60112BLK9010U (1), mixture recycled PP/MASFLEX 60112BLK9010U (10%) (2), and recycled PP (3) using IR spectrometer Vertex 70 (Bruker Corporation, USA) in $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ region.

Как видно из данных ИК-спектров, представленных на рисунке 4, при введении стирола в ВтПП характеристические полосы полипропилена, перечисленные выше, в частности, CH_2 -групп (при 1450 и 1378 см^{-1}) остаются при тех же значениях частот, что и в исходном ВтПП, и не обнаруживают явных признаков изменения формы (например, смещения или появления асимметрии или плеч).

Анализ ИК-спектров для смесей ВтПП с другим компатибилизатором – POE SOLUMER 875L при введении последнего в количестве $5\text{--}10\%$ также не показал смещения положения характеристических полос поглощения CH_2 -групп, что подтверждает отсутствие признаков заметного химического или другого типа взаимодействия между этими компонентами смесей.

Таким образом, полученные результаты спектрального исследования образцов смесей и их исходных компонентов свидетельствуют о том, что химическое взаимодействие или другое сильное взаимодействие между исходными компонентами в изученных полимерных смесях отсутствует. В действительности, наблюдается простая аддитивность спектральных

проявлений свойств компонентов, то есть, полосы, наиболее характерные для исследованных термоэластопластов – POE SOLUMER 875L, а также MASFLEX 60112BLK9010U в смесях с ВтПП также не меняют своего положения или формы, а лишь демонстрируют увеличение своей интенсивности пропорционально увеличению их процентного содержания в смеси.

Полученные образцы на основе смесей ВтПП с термоэластопластами были также охарактеризованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В качестве примера на рисунке 5 представлены кривая ДСК смеси ВтПП с 10% масс. термоэластопласта POE SOLUMER 875L.

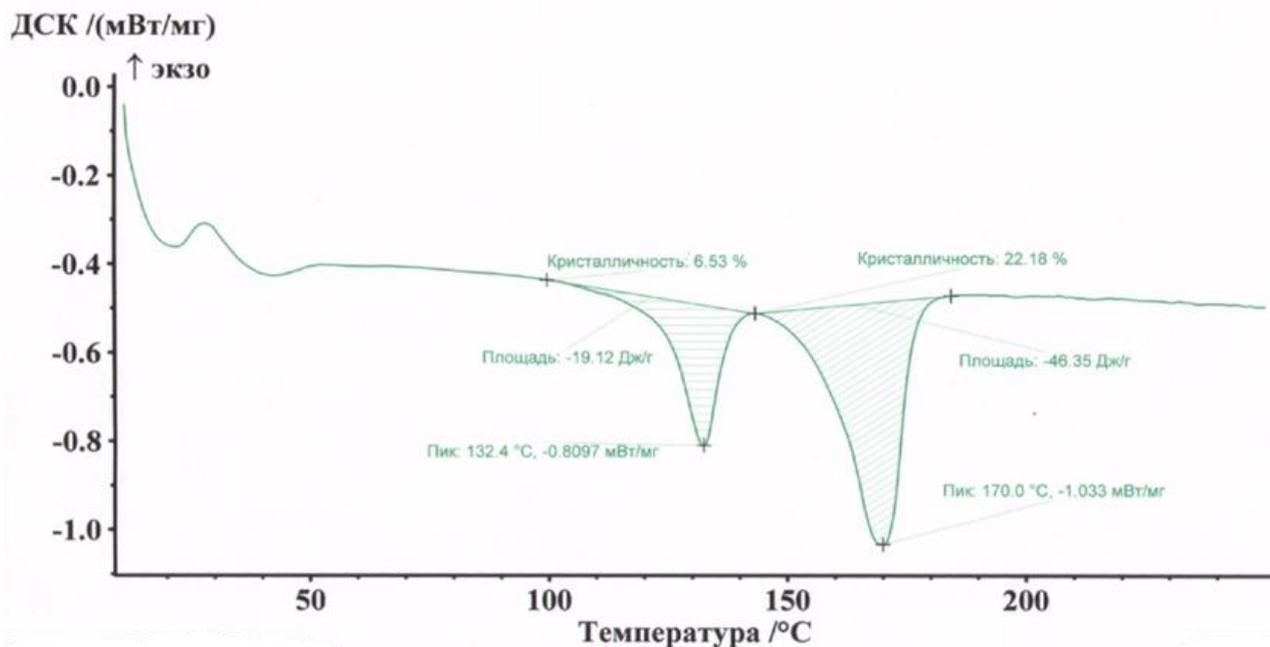


Рис. 5. ДСК-кривая образца смеси ВтПП/POE SOLUMER 875L (5%).

Fig. 5. DSC-curve for mixture recycled PP/POE SOLUMER 875L (10%).

Анализ термограммы плавления смеси ВтПП/POE SOLUMER 875L показывает, что для этой композиции характерно существование двух кристаллизующихся фаз – фазы вторичного ПП с пиком плавления при температуре 168–170°C, что соответствует температуре плавления первичного ПП, а также пик плавления фазы второго компонента – POE SOLUMER 875L сополимера полиолефинового типа, соответствующий температуре 132°C. Общая степень кристалличности композиций находится в диапазоне 25–29%, тогда как средняя степень кристалличности ПП и ВтПП варьируется в диапазоне 50–75%.

Завершающий этап данного исследования посвящен определению физико-механических характеристик полученных полимерных смесей и композитов на их основе.

Как видно на представленных графических зависимостях напряжения от относительного удлинения (рис. 6), все три образца пленок, представляющих собой смесь ВтПП с 10% масс. POE SOLUMER 875L, имеют ярко выраженные

участки предела текучести и предела прочности, характерные для классической кривой зависимости напряжения от относительного удлинения для ПП.

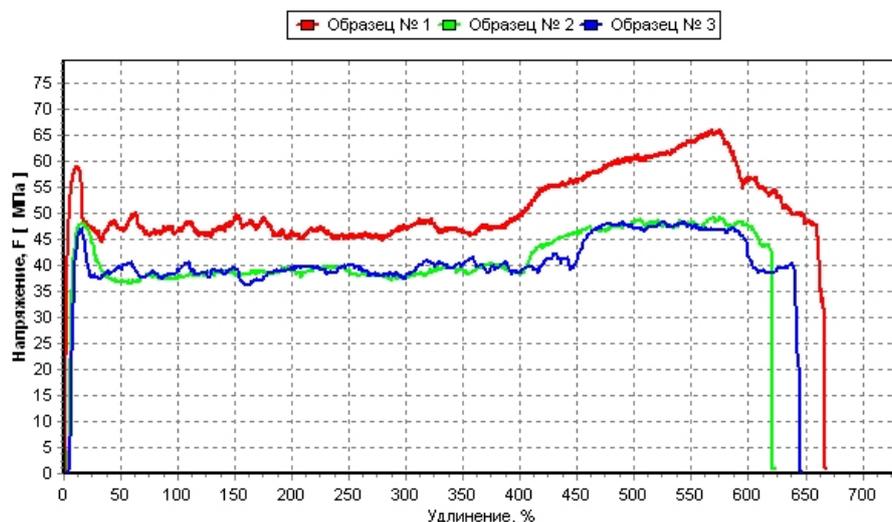


Рис. 6. График зависимости напряжения от относительного удлинения для 3-х пленочных образцов смеси ВтПП/POE SOLUMER 875L (10%).

Fig. 6. Stress-elongation curves for 3 film samples of mixture recycled PP/POE SOLUMER 875L (10%).

Полученные экспериментальные данные также свидетельствуют о том, что смеси ВтПП и термоэластопластов (POE SOLUMER 875L и MASFLEX 60112BLK9010U), имеют относительное удлинение в шесть раз выше по сравнению с исходным образцом ВтПП для первого случая и в пять раз выше для второго случая.

К настоящему времени начато изучение 3-х компонентных систем композитов: ВтПП + ТЭП (5–10%) + наполнитель (2% от массы ВтПП), получены предварительные результаты испытаний физико-механических свойств, проведенных по ГОСТУ 14236-81 [23]. Отмечена воспроизводимость данных по прочности образцов композитов, что говорит о совместимости и равномерной гомогенизации компонентов, что благоприятно влияет на однородное распределение наполнителя разной химической природы в структурной матрице вторичного полимера при переработке композиций на основе смесей полимеров и наполнителя. В то же время однородность структуры композиции оказывает влияние и на прочностные характеристики самой композиции, что демонстрируют представленные на рисунке 7 кривые зависимостей напряжения от относительного удлинения. Характерным является факт воспроизводимости полученных зависимостей, что свидетельствует о достоверности проведенного эксперимента и характеризует точность его выполнения [23, 26].

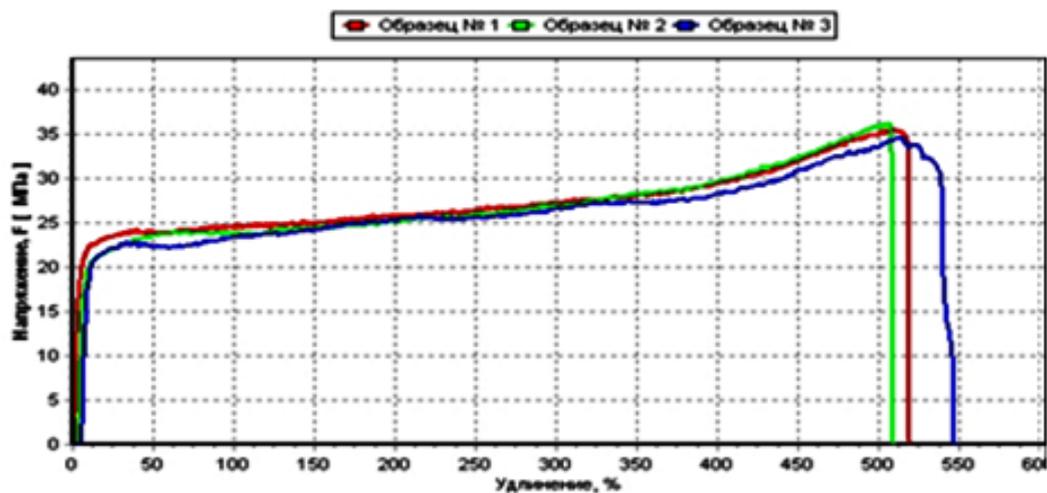


Рис. 7. График зависимости напряжения от относительного удлинения для пленочных образцов композитов на основе смеси ВтПП/POE SOLUMER 875L (10%) и наполнителя – порошка резины противогазов (2% мас.).

Fig. 7. Stress-elongation curves for film samples of composite based on mixture recycled PP/POE SOLUMER 875L (10%) and filler – gas mask rubber powder (2%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных работ методами экструзионного ламинирования и термопрессования получены опытные образцы пленочных изделий на основе ВтПП, полученного из сортированных твердых коммунальных отходов, смесей ВтПП с 5–10% термоэластопластов, а также композиций указанных смесей с дисперсными наполнителями (2% от ВтПП). В качестве ТЭП использовали сополимер полиолефинового типа на основе октена и этилена (POE SOLUMER 875L) и сополимер стирол-этилен-бутилен-стирольного типа (MASFLEX 60112BLK9010U), а в качестве наполнителя – порошок резины противогазов и девулканизированной резины использованных шин. Подобраны составы композиций и найдены технологические температурно-концентрационные режимы их получения. Проведен сравнительный анализ физико-химических свойств и физико-механических параметров образцов исходных компонентов, их смесей и композиций, содержащих указанный наполнитель.

Полимерные компоненты смесей (ВтПП, вышеперечисленные термоэластопласты) и смеси идентифицированы и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

Рассмотрено влияние состава изученных смесей на термостабильность (методом термогравиметрического анализа, ТГА) и тепловой поток при нагревании (методом дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК). Проведена предварительная работа по определению индекса ПТР ВтПП, а после получения смесей и композитов – комплекс испытаний по определению физико-механических характеристик, а именно разрывного усилия и деформационных параметров.

На основе изучения полученных лабораторных образцов совокупностью методов ИКС, ТГА и ДСК анализа доказано, что хорошая совместимость между

ВтПП и модификаторами при определенных значениях сдвиговой деформации при выбранных температурно-концентрационных условиях экструзии достигается за счет пластификации ВтПП изученными сополимерами этилен-октена и стирол-бутилен-этилен-стирола вследствие изменения морфологического состояния композиций в результате уменьшения степени кристалличности и увеличения аморфных областей в смесях полимеров. Установлено, что модификация ВтПП изученными сополимерами: октен-этилена и стирол-бутадиен-этилен-стирола происходит не за счет химического взаимодействия, а вследствие изменения морфологической структуры при эластификации систем.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изученные полимерные смеси и композиты на основе ВтПП и термоэластопластов полиолефинового типа POE SOLUMER 875L, а также стирольного типа MASFLEX 60112BLK9010U могут быть рекомендованы для изготовления изделий для текстильной промышленности, автокомпонентов, тары и упаковки, напольных плиток, формованных изделий типа уплотнителей и заглушек, чехлов для гаджетов. Этому будут способствовать такие преимущества полученных композиционных материалов, как легкость (низкий удельный вес основного компонента ВтПП) изделий, хорошая каркасность, стойкость к растрескиванию и высокие параметры линейного удлинения при разрыве.

Работа выполнена при поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов» Госзадание: «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных, и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения, № АААА-А20-120030590042-8, № 0082-2019-0008».

Выражаем благодарность за участие в подготовке образцов аспиранту Московского политехнического университета И.Ю. Васильеву, а также с.н.с. ФИЦ ХФ РАН Грачеву А.В. за исследования методами ТГА и ДСК

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Program 35 of the Presidium of Russian academy of sciences “Scientific basis for creation of new functional materials”, the state assignment: “Development of methods to produce nanostructured polymer, biopolymer and composite materials and their target modifications with a wide range of practical applications No. АААА-А20-120030590042-8, № 0082-2019-0008”.

The authors are grateful to I. Yu. Vasiliev for samples preparation support and to senior scientific researcher A. V. Grachev for TGA and DSC experimental support.

Список литературы:

1. Domingues J., Marques T., Mateus A., Carreira P., Malca C. (2017). An additive manufacturing solution to produce big green parts from tires and recycled plastics. *Procedia Manufacturing*, 12, 242 - 248. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.08.028>

2. Okan M., Aydin H.M., Barsbay M. (2019). Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(1), 8 - 21. <https://doi.org/10.1002/jctb.5778>
3. Sienkiewicz M., Janik H., Borzędowska-Labuda K., Kucińska-Lipka J. (2017). Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. *Journal of Cleaner Production*, 147, 560 - 571. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.121>
4. Grigoryeva O.P., Fainleib A.M., Tolstov A.L., Starostenko O.M., Karger-Kocsis J. (2005). *Journal of Applied Polymer Science*, 95(3), 659 - 671. <https://doi.org/10.1002/app.21177>
5. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. (2011). *Термопласты*. Пер. с англ. 3-го издания. Под ред. Б.Л.Смирнова. СПб.: ЦОП «Профессия».
6. Пол Д.Р., Бакнелл К.Б. (2009). *Полимерные смеси. Т. 2, Функциональные свойства*. Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. СПб.: Научные основы и технологии.
7. Luo T., Isayev A.I. (1998). Rubber/plastic blends based on devulcanized ground tire rubber. *Journal of Elastomers & Plastics*, 30(2), 133 - 160. <https://doi.org/10.1177/009524439803000204>
8. Базунова М.В., Ишьярова Г.Р., Шарипова Г.М., Захаров В.П. (2018). Исследование возможности использования вторичного полипропилена в составе композиционных материалов. *Доклады Башкирского университета*, 3(1), 18 - 26.
9. Трофименко Ю.В., Воронцов Ю.М., Трофименко К.Ю. (2014). Переработка и использование изношенных шин. *Твердые бытовые отходы*, 3(93), 42 - 49.
10. Лебедев А.Н., Клиндухов Н.С., Лебедев С.А., Овчинникова И.В. (2009). Технико-экономические и экологические проблемы рециклинга изношенных автомобильных покрышек. *Экология промышленного производства*, 3, 50 - 54.
11. Пат. 2697865 РФ, 2019.
12. Мойсеев В.В. (1985). *Термоэластопласты*. М.: Химия.
13. <https://rusplast.com/catalog/poliolefinovyy-elastomer-poe-poe/18595/> (Дата обращения 25.09.2020).
14. <https://rusplast.com/catalog/butadiene-tec-injection-brand/13789/> (Дата обращения 25.09.2020).
15. Никольский В.Г. (1999). Резиновые порошки с высокой химической активностью: получение, структура, свойства. Материалы научной конференции института химической физики РАН. М.: ИХФ РАН. С. 29.
16. Никольский В.Г. (2002). Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резино-технических отходов. *Вторичные ресурсы*, 1, 48.
17. Sasimowski E., Majewski L., Grochowicz M. (2019). Influence of the conditions of corotating twin-screw extrusion for talc-filled polypropylene on selected properties of the extrudate. *Polymers*, 11(9), 1460. <https://doi.org/10.3390/polym11091460>
18. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.
19. Barbosa L.G., Dalberto C.R., Franceschetti E.L. (2020). Obtaining an empirical equation for correcting the melt flow index of virgin and recycled polypropylene mixtures and analysis of mechanical properties of the blends. *Global Journal of Researches in Engineering*, 20(5), 27 - 34. <http://dx.doi.org/10.34257/GJREJVOL20IS5PG27>
20. Васильева А.В. Выпускная квалификационная работа. *Упаковочные материалы на основе смесей полиолефинов*. М.: МГУПБ, 2011.
21. Мясоедова В.В. (2020). *Химия энергоемких полимерных нанокомпозитов*. М.: ИД Академии Жуковского.
22. Myasoedova V.V., Taran I.A., Lushkova A.V. (2019). Physical and chemical properties of composites produced on the basis of disperse-filled blends of polymers. *Polymer Science Series D*, (2), 203 - 206. <https://doi.org/10.1134/S1995421219020151>
23. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.

24. Ахметов С.Н., Мясоедова В.В., Грачев А.В. (2020). Бесхлорные полимерные композиции на основе бутадиен-акрилонитрильного каучука и сополимера стирола. *Химическая безопасность*, 4(1), 183 - 196. <https://doi.org/10.25514//CHS.2020.1.17013>
25. ГОСТ Р 57941-2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ.
26. Zdiri K., Elamri A., Hamdaoui M., Harzallah O., Khenoussi N., Brendlé J. (2018). Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(3), 296 - 311. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1491645>

References:

1. Domingues, J., Marques, T., Mateus, A., Carreira, P., & Malca, C. (2017). An additive manufacturing solution to produce big green parts from tires and recycled plastics. *Procedia Manufacturing*, 12, 242 - 248. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.08.028>
2. Okan, M., Aydin, H.M., & Barsbay, M. (2019). Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(1), 8 - 21. <https://doi.org/10.1002/jctb.5778>
3. Sienkiewicz, M., Janik, H., Borzędowska-Labuda, K., & Kucińska-Lipka, J. (2017). Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. *Journal of Cleaner Production*, 147, 560 - 571. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.121>
4. Grigoryeva, O.P., Fainleib, A.M., Tolstov, A.L., Starostenko, O.M., & Karger-Kocsis, J. (2005). *Journal of Applied Polymer Science*, 95(3), 659 - 671. <https://doi.org/10.1002/app.21177>
5. Holden, G., Kricheldorf, H.R., & Quirk, R.P. (2004). *Thermoplastic Elastomers*. 3rd Ed. Hanser Gardner Publications.
6. Paul D.R., & Bucknall, C.B. (2000). *Polymer blends: formulation and performance*. New York: Wiley.
7. Luo, T., & Isayev, A.I. (1998). Rubber/plastic blends based on devulcanized ground tire rubber. *Journal of Elastomers & Plastics*, 30(2), 133 - 160. <https://doi.org/10.1177/009524439803000204>
8. Bazunova, M.V., Ishyarova, G.R., Sharipova, G.M., & Zakharov, V.P. (2018). Investigation of the possibility of using secondary polypropylene in composite materials. *Doklady Bashkirskogo Universiteta = Reports of Bashkir University*, 3(1), 16 - 28 (in Russ.).
9. Trofimenko, Yu.V., Vorontsov, Yu.M., & Trofimenko, K.Yu. (2014). Recycling and use of worn tires. *Tverdye bytovye otkhody = Municipal Solid waste*, 3(93), 42 - 49 (in Russ.).
10. Lebedev, A.N., Klindukhov, N.S., Lebedev, S.A., & Ovchinnikova, I.V. (2009). Technical-and-economic and ecological problems of used tyre recycling. *Ekologia promyslennogo proizvodstva = Industrial ecology*, 3, 50 - 54 (in Russ.).
11. Pat. 2697865, Russian Federation, 2019.
12. Moiseev, V.V. (1985). *Thermoplastics*. M.: Khimiya (in Russ.).
13. <https://rusplast.com/catalog/poliolefinovyy-elastomer-poe-poe/18595/> (accessed 25.09.2020).
14. <https://rusplast.com/catalog/butadiene-tec-injection-brand/13789/> (accessed 25.09.2020).
15. Nikolsky, V.G. (1999). Rubber powders with high chemical activity: preparation, structure, properties. *Proceedings of scientific conference of Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences*. M.: Semenov Institute of Chemical Physics RAS. P. 29 (in Russ.).
16. Nikolsky, V.G. (2002). Modern technologies for processing worn tires and other rubber waste. *Vtorichnye resursy = Secondary resources*, 1, 48 (in Russ.).
17. Sasimowski, E., Majewski, L., & Grochowicz, M. (2019). Influence of the conditions of corotating twin-screw extrusion for talc-filled polypropylene on selected properties of the extrudate. *Polymers*, 11(9), 1460. <https://doi.org/10.3390/polym11091460>
18. GOST (State Standard) 11645-73. *Plastics. Method for determining the melt flow rate of thermoplastics* (in Russ.).

19. Barbosa, L.G., Dalberto, C.R., & Franceschetti, E.L. (2020). Obtaining an empirical equation for correcting the melt flow index of virgin and recycled polypropylene mixtures and analysis of mechanical properties of the blends. *Global Journal of Researches in Engineering*, 20(5), 27 - 34. <http://dx.doi.org/10.34257/GJREJVOL20IS5PG27>
20. Vasilyeva, A.V. (2011). Final qualification work. *Packaging materials based on polyolefin mixtures*. M.: Moscow State University of Applied Biotechnology (in Russ.).
21. Myasoedova, V.V. (2020). *Chemistry of energy-intensive polymer nanocomposites*. M.: ID Akademii Zhukovskogo (in Russ.).
22. Myasoedova, V.V., Taran, I.A., & Lushkova, A.V. (2019). Physical and chemical properties of composites produced on the basis of disperse-filled blends of polymers. *Polymer Science Series D*, (2), 203 - 206. <https://doi.org/10.1134/S1995421219020151>
23. GOST (State Standard) 14236-81. Polymer films. Tensile test method (in Russ.).
24. Akhmetov, S.N., Myasoedova, V.V., & Grachev, A.V. (2020). Non-chlorinated polymer compositions based on acrylonitrile butadiene rubber and styrene copolymer. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 183 - 196 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17013>
25. GOST (State Standard) R 57941-2017. Polymer composites. Infrared spectroscopy. Qualitative analysis (in Russ.).
26. Zdiri, K., Elamri, A., Hamdaoui, M., Harzallah, O., Khenoussi, N., & Brendlé, J. (2018). Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(3), 296 - 311. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1491645>