

**Розробка технології одержання  
полімерного композиту на основі модифікованого  
вторинного поліетилену**

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
<b>РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛІЕТИЛЕНУ. МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІОЛЕФІНІВ.....</b>	<b>6</b>
1.1. Виробництво поліетилену.....	6
1.2. Етилен – основна сировина для одержання поліетилену.....	6
1.3. Механізми реакцій полімеризації.....	7
1.4. Молекулярна структура поліетилену.....	8
1.5. Фізико-хімічні властивості поліетилену.....	8
1.6. Аналіз методів модифікації поліетилену.....	9
1.6.1. Шляхи направленої модифікації поліолефінів.....	10
1.6.2. Умови утворення міцних зв'язків.....	10
1.6.3. Активні модифікатори.....	11
1.6.4. Механізм дії зв'язуючих агентів.....	11
1.6.5. Полімерні композити на основі дисперсних наповнювачів.....	12
1.6.6. Основні способи регулювання фізико-механічних татеплофізичних характеристик полімерних композитів з полімерними наповнювачами.....	12
1.7. Застосування поліетилену.....	13
1.8. Обґрунтування постановки роботи.....	13
<b>РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....</b>	<b>14</b>
2.1. Об'єкти дослідження.....	14
2.1.1. Характеристика плівкового поліетилену.....	14
2.1.2. Характеристика низькомолекулярного поліетилену.....	14
2.1.3. Характеристика крейди.....	15
2.1.4. Характеристика олеїнової кислоти.....	15

2.1.5. Характеристика малеїнового ангїдриду.....	15
2.1.6. Характеристика стеаринової кислоти.....	16
2.2. Методики дослідження.....	16
2.2.1. Методика визначення повноти полімеризації.....	16
2.2.2. Методика визначення водопоглинання наповненого композиту..	17
2.2.3. Методика визначення щільності полімерного композиту.....	18
2.2.4. Методика випробування на міцність при ударі одержаних композитів.....	18
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	20
3.1. Розробка технології одержання полімерного композиту на основі вторинного поліетилену, наповненого крейдою.....	20
3.1.1. Попередня підготовка компонентів.....	20
3.2. Технологія виготовлення полімерної композиції.....	20
3.2.1. Підготовка форми для спікання.....	21
3.2.2. Формування зразку.....	21
3.2.3. Режим спікання.....	21
3.3. Вплив модифікаторів на повноту полімеризації одержаних композитів.....	21
3.4. Вплив модифікаторів на водопоглинання композитів.....	23
3.5. Визначення щільності одержаних композитів.....	25
3.6. Результати випробування на міцність при ударі одержаних композитів.....	27
ВИСНОВКИ.....	28
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	30

## ВСТУП

За останні десятиліття високомолекулярні сполуки набули виключно великого значення. При цьому зросли і вимоги до полімерних матеріалів, які широко застосовуються у різних галузях народного господарства. Найбільш поширеними полімерами являються поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид та полістирол.

Проблема утилізації відпрацьованих полімерів сформувалась у 70-ті роки минулого століття і цьому сприяли наступні причини:

- значне забруднення відходами полімерів навколишнього середовища (екологічний аспект);
- суттєве зниження запасів сировини (нафти, газу), із якої одержують полімери; підвищення вартості енергії, що витрачається при виготовленні (енергетичний аспект);
- розвиток робіт в галузі фізико-хімічних модифікацій полімерних відходів, які дозволяють забезпечити значний економічний ефект від використання відходів (технологічний аспект).

Одним із способів вирішення проблем являється вторинна переробка полімерних матеріалів. Пошук та більш ефективне використання модифікаторів вторинного поліетилену з метою його повторного застосування обумовлює **актуальність** даної роботи.

**Об'єкт дослідження:** вторинний поліетилен, модифікований крейдою.

**Предмет дослідження:** вплив модифікатору на властивості наповненого вторинного поліетилену.

**Гіпотеза:** якщо розробити технологію одержання модифікованого крейдою, вторинного поліетилену з комплексом цінних властивостей, це дозволить не тільки розширити галузь застосування полімерних матеріалів, але й сприятиме розв'язанню екологічних проблем.

**Мета роботи** – розробка технології одержання полімерного композиту на основі модифікованого вторинного поліетилену, вибір та дослідження впливу

модифікаторів - агентів зв'язків поліетилен-наповнювач для підвищення і покращення комплексу властивостей полімерного композиту.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні задачі:

1. проаналізувати літературні джерела щодо властивостей, методів переробки та модифікації вторинного поліетилену;
2. розробити технологію одержання полімерного композиту на основі вторинного поліетилену;
3. дослідити вплив модифікатору на властивості вторинного поліетилену (зміна повноти полімерізації, водопоглинання, щільності, ударної міцності).

**Методи дослідження:** аналіз науково-технічної та патентної літератури, статистичний, гравіметрія, фізико-хімічні методи дослідження полімерних матеріалів.

**Наукова новизна роботи.** Розроблена технологія модифікації відходів поліетилену і одержання полімерного композиту на його основі з комплексом цінних фізико-механичних властивостей.

**Практичне значення.** Розроблена технологія модифікації відходів поліетилену і одержання полімерного композиту на його основі дає можливість знизити екологічну напруженість при повторному використанні вторинного поліетилену, розширити сировинну базу при виготовленні полімерних виробів за рахунок відходів поліетилену.

**Структура роботи.** Робота складається з вступу, трьох розділів, висновків і списку літератури ( 18 найменувань) та виконана на 30 сторінках. Робота містить 5 таблиць та 3 рисунка.

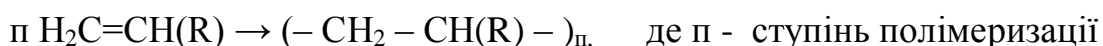
## РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛІЕТИЛЕНУ

### 1.1. Виробництво поліетилену

Синтез полімерів низькомолекулярних сполук здійснюється реакціями полімеризації та поліконденсації. Полімери, одержані полімеризацією переважно етиленових вуглеводнів та їх похідних, називають полімеризаційними сполуками; до цієї групи належать поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, поліакрилати, полістирол та інші[3].

Полімеризацією ненасичених сполук називають хімічну реакцію утворення полімеру (високомолекулярної сполуки) за рахунок об'єднання між собою великої кількості молекул ненасичених сполук (мономерів) ковалентними зв'язками, які виникають в результаті розриву кратних зв'язків ( $\pi$ - зв'язків ) в молекулах мономерів[12].

Загальна схема полімеризації однозаміщених похідних етилену



Вперше полімеризацію поліетилену здійснив російський хімік Г.Г. Густавсон у 1884 р., одержавши полімер у рідкому стані з температурою кипіння  $128^{\circ}\text{C}$ , ступінь полімеризації якого дорівнювала 65[6,7]. Симетрична будова молекули етилену, відсутність у ній полярних груп визначають малу схильність етилену до полімеризації; тому довгий час вважали, що етилен може полімеризуватись тільки під дуже високим тиском. Однак, у 1954-1955 рр. були розроблені методи полімеризації етилену при низькому та середньому тиску.

### 1.2. Етилен – основна сировина для одержання поліетилену

Етилен - безбарвний, майже нерозчинний у воді газ. Горить кіптявим полум'ям, утворює з повітрям вибухові суміші (3-34 %) етилену.

В промисловості етилен виділяють із газів крекінгу нафтопродуктів та коксових газів. Аналіз стану галузей виробництва полімерів на Україні показав, що тільки поліетилену необхідно одержати 533 тис. тон [11]. Одним з основних методів одержання газоподібних ненасичених вуглеводнів являється

піроліз, тобто нагрівання нафтової сировини при температурі  $700^{\circ}\text{C}$  та нормальному атмосферному тиску. Піроліз зазвичай відбувається в трубчастих печах безперервної дії. Нафтова сировина проходить через теплообмінники, в яких вона нагрівається та випаровується. Потім пари пропускаються в реакційну камеру (піч), в якій відбувається процес піролізу з утворенням твердих (сажа), рідких та газуватих продуктів. Далі із газової суміші виділяють етилен.

### 1.3. Механізми реакцій полімеризації етилену

#### Радикальна полімеризація

Залежно від механізму реакції розрізняють радикальну, катіонну та аніонну полімеризацію[1]. Процес полімеризації починається з стадії ініціювання реакції. Для цього використовують речовини, які здатні в процесі нагрівання, опромінення утворювати радикали  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot$ . Далі відбувається ріст ланцюга  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot + n \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \cdot$ .

Обрив ланцюга настає внаслідок рекомбінації, диспропорціювання або передавання ланцюгу на іншу сполуку. Методом радикальної полімеризації етилену за наявності пероксидів у разі підвищеної температури і тиску отримують поліетилен високого тиску.

#### Катіонна полімеризація

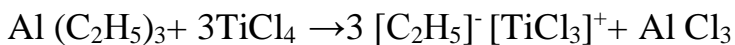
Катіонна полімеризація відбувається за електрофільним механізмом приєднання. Вона легко виникає за наявністю електронодонорних замісників.

Ініціаторами процесу являються протонні кислоти і кислоти Льюїса:  $\text{HF}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{BF}_3$ ;  $\text{AlCl}_3$ [15].

#### Аніонна полімеризація

Цей механізм полімеризації став можливим завдяки тому, що в 1952 році К.Циглер отримав комплексні сполуки, а потім з Д. Натта застосував їх в якості каталізаторів полімеризації. Ініціаторами полімеризації в цьому випадку

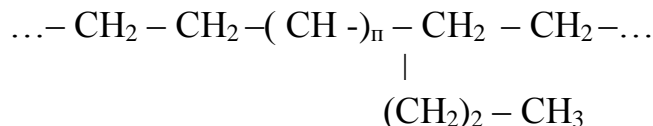
являються органічні аніони[1]. Наприклад, при взаємодії триетилалюмінію з тетрахлоридом титану утворюється комплекс з високополяризованим зв'язком:



Такі комплекси є високоактивними каталізаторами аніонної полімеризації, яка під їх впливом відбувається з високою швидкістю навіть при кімнатній температурі[11].

#### 1.4. Молекулярна структура поліетилену

Молекула поліетилену являє собою довгий ланцюг метиленових груп, який містить невелику кількість бічних ланцюжків.



Макромолекули поліетилену високого тиску ( $n \cong 1000$ ) містять бічні вуглеводневі ланцюги  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , молекули поліетилену середнього тиску практично нерозгалужені, в ньому більша частка кристалічної фази, тому цей матеріал більш щільний; молекули поліетилену низького тиску займають проміжне положення. Великою кількістю бічних відгалужень пояснюється більш низька кристалічність і відповідно більш низька щільність поліетилену високого тиску в порівнянні з поліетиленом низького і середнього тиску[18].

Недостатньо упорядковані ланки полімерних молекул поліетилену мають аморфний склад. Величина цих аморфних ділянок збільшується пропорційно ступеню розгалуженості молекули. Швидкість охолодження поліетилену обумовлює розміри кристалічних ділянок, ступеня кристалічності[38].

#### 1.5. Фізико-хімічні властивості поліетилену

Поліетилен високого тиску представляє собою речовину з густиною  $910 - 930 \text{ кг/м}^3$  і температурою розм'якшення  $110 - 180^\circ\text{C}$ . Він випускається в промисловості у вигляді гранул з густиною  $500 - 550 \text{ кг/м}^3$ . Молекулярна маса коливається від 80000 до 500000 в.о., ступінь кристалічності  $50 - 60\%$ .



Поліетилен тривкий до дії водних розчинів, кислот та солей, але при температурі вище 60°C сульфатна та нітратна кислоти швидко його розчиняють[8]. Поліетилен має дуже високу стійкість до дії води та її парів.

Окислення поліетилену киснем повітря, під впливом нагріву і сонячного світла призводить до погіршення фізико-механічних та діелектричних властивостей[40]. Цьому можна запобігти введенням стабілізаторів, яким приділяється дуже багато уваги. Поліетилен має невелику теплопровідність і великий коефіцієнт термічного розширення [2].

За електричними властивостями, як неполярний полімер, відноситься до високоякісних високочастотних діелектриків. Механічні властивості поліетилену підвищуються зі збільшенням ступеня кристалічності та молекулярної ваги, і залежать від температури.

Важливою характеристикою є повзучість. Так, вже при кімнатній температурі під дією постійного навантаження поліетилен починає текти. Поліетилен здатний до розтріскування під дією середовища (повітря, розчинника [4]. Як і усі кристалічні полімери, поліетилен плавиться у вузькому інтервалі температур (3–5°C). При температурі вище температури плавлення, поліетилен переходить в пластичний стан, у якому він може перероблятися.

Стійкий до дії води, не реагує з лугами будь-якої концентрації, з розчинами нейтральних, кислих і основних солей, органічними та неорганічними кислотами [39]. При кімнатній температурі не розчиняється і не набухає в жодному з відомих розчинників. З часом, деформує з утворенням поперечних міжланцюгових зв'язків, що призводить до підвищення крихкості. Нестабілізований поліетилен на повітрі піддається термоокислювальній деструкції (термостарінню) [22].

#### 1.6. Методи модифікації поліетилену

Направлена зміна структури та властивостей як поліетилену, так і інших поліолефінів, може здійснюватись різними шляхами: як у процесі синтезу, так і

дією на уже готовий полімер, тому що в процесі експлуатації властивості цього полімеру значно погіршуються [26].

Традиційно властивості поліетилену регулюють шляхом введення наповнювачів, модифікаторів, добавок, серед яких розрізняють анізотропні, підсилюючі (зміцнюючі); ізотропні; целюлозні та деревні; наповнювачі, модифікатори у вигляді еластопластів та канчуків; антипірени; хімічні та фізичні піноутворювачі, зшиваючі агенти.

Другим ефективним шляхом направлених змін властивостей полімерних матеріалів являється суміщення термопластів різної природи з метою об'єднання їх корисних властивостей в новому отриманому полімерному композиті[35,38]. Модифікація полімерів традиційними наповнювачами, модифікаторами і добавками істотно покращує їх працездатність в різних умовах експлуатації[26].

#### 1.6.1. Шляхи направленої модифікації поліолефінів

Серед нових підходів до покращення та збалансованості властивостей полімерних композиційних матеріалів найбільш перспективним являється підхід, оснований на підсиленні модифікуючих ефектів за рахунок утворення міцних зв'язків на межі розподілу фаз: (полімер – модифікатор ударної міцності та полімер – наповнювач), а також на межі розподілу фаз різних полімерів в сумішевих полімерних матеріалах. Слід відмітити, що важливою умовою утворення фізико-хімічних зв'язків являється забезпечення рівномірного розподілу введених компонентів в основному полімері, яке можна здійснювати заздалегідь[22,37].

#### 1.6.2. Умови утворення міцних зв'язків

Найбільш міцні зв'язки на межі розподілу фаз полімер – модифікатор утворюються при наступних умовах:

- модифікатор та полімер мають термодинамічну спорідненість[17,31];

- наповнювач та полімер мають функціональні групи, які утворюють міцні зв'язки. Для зміцнення зв'язків використовують зв'язуючі агенти з функціональними групами, за допомогою яких утворюються зв'язки між апретом скловолокна та поліетиленом;
- модифіковані модифікатори та зв'язуючі агенти мають привиті функціоздатні сполуки, які володіють активними функціональними групами (малеїновий ангідрид, акрилова кислота) [19,33].

### 1.6.3. Активні модифікатори

За функціональним призначенням активні модифікатори з привитою реакційноздатною сполукою поділяють на три групи:

1. модифікатори ударної міцності, які застосовують для стійкості полімерів до ударного навантаження [18,34].

2. Зв'язуючі (з'єднуючі) агенти, які утворюють міцні зв'язки на межі розподілу фаз «полімер- наповнювач», що підсилюють модифікуючий ефект завдяки введеному наповнювачу і сприяють збільшенню ударної міцності поліетиленів [18,24].

3. Сумісники (компатибілізатори), які при отриманні сумішевих композицій (компатибілізації) утворюють міцні зв'язки на межі розподілу фаз двох несумісних полімерів та підсилюють зв'язки порівняно з добре сумісними полімерами.

### 1.6.4. Механізм дії зв'язуючих агентів

Зв'язуючий агент на основі поліетилену має термодинамічну спорідненість неполярним полімером такого ж типу, який наповнюють і добре суміщується з ним. В той же час зв'язуючий агент за рахунок активних функціональних груп утворює міцні зв'язки з наповнювачем, який має також активні функціональні групи. Утворені міцні зв'язки між полімером і наповнювачем запобігають розшаруванню отриманого композиту [13].

#### 1.6.5. Полімерні композити на основі дисперсних наповнювачів

Дисперсні наповнювачі широко застосовуються для одержання полімерних композицій з метою підвищення жорсткості та інших фізико-хімічних показників частинок наповнювача. Але введення частинок наповнювача в полімер може супроводжуватись появою небажаних властивостей. Наприклад, наявність жорстких включень в полімерній матриці часто призводить до збільшення в'язкості, а це ускладнює процес формування виробів. Багато композиційних матеріалів стають крихкими в порівнянні з вихідними полімерами [5,12].

Фізико-хімічні властивості контролюються такими факторами, як розмір частинок, форма частинок наповнювача, орієнтація частинок наповнювача та їх взаємне розташування в матриці, ступінь наповнення, взаємодія між наповнювачем та зв'язуючим, характеристика полімерної матриці [5,19].

#### 1.6.6. Основні способи регулювання фізико-механічних та теплофізичних характеристик полімерних композитів з полімерними наповнювачами

Основними способами регулювання фізико-механічних та теплофізичних характеристик полімерних композитів з полімерними наповнювачами являються зменшення дисперсності наповнювача, покращення рівномірності розподілу наповнювача в полімері, регулювання вмісту наповнювача в полімері. Для покращення рівномірного диспергування його в матриці використовують так звані лубриканти – різні типи воску або солі вищих жирних кислот (стеарати кальцію або цинку) [19,23]. Частіше за все верхня межа наповнення полімерів дисперсними наповнювачами сягає 40 мас. %. Однак введення мінеральних наповнювачів може викликати і негативні ефекти, головний із яких зниження ударної міцності. Найкращим способом уникнення цього недоліку являється обробка наповнювача спеціальними речовинами, які б підвищували адгезію полімеру до наповнювача.

### 1.7. Застосування поліетилену

Взагалі сфера застосування поліетилену надзвичайно широка. Він використовується в самих різних галузях промисловості, сільського господарства, в побуті. Поліетилен - один з найдешевших полімерів, і в світовому виробництві полімерних пластиків займає перше місце. Великим споживачем поліетилену є кабельна промисловість, радіотехніка, телебачення, хімічна промисловість, сільське господарство [30,32].

Цікаві роботи з використання поліетилену для боротьби з ерозією ґрунту. Поліетилен і його сополімери знаходять застосування в будівельній техніці, машинобудуванні, автомобілебудуванні, суднобудуванні та інших областях. З поліетилену можна виготовляти пакувальну тару для харчової, парфумерної та фармацевтичної промисловості [14,30].

### 1.8. Обґрунтування постановки роботи

Аналіз літературних джерел довів, що досліджувані поліетилен та композити на його основі набули широкого визнання та застосування в різних галузях народного господарства. Нагромадження великої кількості відходів цих полімерів призвело до необхідності їх переробки з метою одержання полімерних композиційних матеріалів з покращеними властивостями. Тому нами були застосовані побутові відходи плівкового поліетилену; як наповнювач цього полімеру був використаний природний мінерал- крейда, а в якості зв'язуючих агентів – акрилова кислота та малеїновий ангідрид, для підсилення адгезійних властивостей застосували стеаринову кислоту.

Як показано далі в роботі, використання вибраних нами модифікатору і зв'язуючих агентів та розробка технології одержання наповненого полімерного композиту дає можливість поліпшення його властивостей.

## РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Об'єкти дослідження

#### 2.1.1. Характеристика плівкового поліетилену

В роботі використовували відходи плівкового поліетилену. Побутові відходи плівкового поліетилену являють собою плівку з (відпрацьований матеріал теплиць, парників, різних пакунків). Товщина плівки використовуваного вторинного поліетилену, дорівнювала 0,1- 0,2 мм[13]. Деякі властивості такого поліетилену представлені в таблиці 2.1.1.1.

Таблиця 2.1.1.1.

Властивості вторинного поліетилену [10,13].

Властивості	Показники
Щільність	0,92 г/см <sup>3</sup>
Температура плавлення	105-108 <sup>0</sup> С
Морозостійкість	-70 <sup>0</sup> С
Молекулярна маса	60000

#### 2.1.2. Характеристика низькомолекулярного поліетилену

Низькомолекулярний поліетилен використовували з метою більш рівномірного розподілу наповнювача у вторинному поліетилені. Властивості низькомолекулярного поліетилену представлені в таблиці 2.1.2.1.

Таблиця 2.1.2.1.

Властивості низькомолекулярного поліетилену [10].

Властивості	Показники
Щільність	0,88 - 0,93 г/см <sup>3</sup>
Температура плавлення	100 <sup>0</sup> С
Молекулярна маса	50000-55000

#### 2.1.3. Характеристика крейди

Крейда як досить доступний наповнювач набула важливого значення для багатьох виробництв. На Україні сконцентровано 32-33% запасів якісної крейди з високим вмістом кальцій карбонату та мінімальним – шкідливих домішок. Основу хімічного складу крейди становить кальцій карбонат з невеликою кількістю магній карбонату. Найважливішими властивостями крейди як наповнювача являються білий колір, висока природня дисперсність, округла форма частинок, легка диспергованість, мала гігроскопічність і невисока абразивність[27,29]. Щільність крейди дорівнює 2690-2720 кг/м<sup>3</sup>; пористість складає 44-50%; природна вологість лежить в межах 19-33%. [32,40].

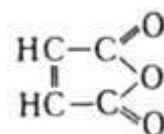
#### 2.1.4. Характеристика олеїнової кислоти

Олеїнова кислота – це вища жирна ненасичена кислота, яка входить до складу майже усіх природних естерів гліцерину. Молекулярна формула C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH. Має наступну структуру: CH<sub>3</sub> – (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> – CH = CH – (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> – COOH

Багаті на олеїнову кислоту олії — маслинова (80% маси залишків вищих жирних кислот), мигдалева (77%) і соняшникова (50–80%). Олеїнова кислота — блідо-жовта або коричнево-жовта оліїста рідина з густиною 0,895 г/мл, не розчиняється у воді, розчиняється у органічних розчинниках, кипить при t= 232<sup>0</sup> С. Добувають її гідролізом жирів і олій. Має всі властивості, характерні для кислот, а також ненасичених вуглеводнів. У промисловості олеїнова кислота використовується в якості основи для отримання лаків, покриттів, емалей, олиф, фарб[29,36].

#### 2.1.5. Характеристика малеїнового ангідриду

Структурна формула малеїнового ангідриду



Малеїновий ангідрид - тверда речовина у вигляді безбарвних кристалів. Його відносна молекулярна маса становить 98, температура плавлення  $54^{\circ}\text{C}$ . Щільність малеїнового ангідриду складає  $1,48\text{ г/см}^3$ ; температура кипіння  $202^{\circ}\text{C}$  у разі взаємодії з водою водою перетворюється на малеїнову кислоту. Наявність подвійного зв'язку зумовлює активність малеїнового ангідриду, він легко приєднується до дієнів. Застосовують у виробництві пластичних мас, синтетичних волокон, фармацевтичних, препаратів тощо [28,38].

#### 2.1.6. Характеристика стеаринової кислоти

Стеаринова кислота – це одноосновна карбонова кислота аліфатичного ряду. Відповідає хімічній формулі  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . Це біла кристалічна речовина, нерозчинна у воді і розчинна в діетиловому етері. Хімічно чиста стеаринова кислота має вигляд безбарвних кристалів. Стеаринова кислота нерозчинна у воді, але розчиняється в ефірі, хлороформі та інших органічних розчинниках. Щільність становить  $849\text{ кг/м}^3$ ;  $t_{\text{пл}} = 69,6^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{кип}} = 376^{\circ}\text{C}$ . У вигляді ефірів (гліцеридів) міститься у рослинних і тваринних жирах. Стеаринову кислоту також можна отримати окисленням насичених вуглеводнів сполуками Мангану. Застосовують в органічному синтезі, в аналітичній хімії (для визначення  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{3+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ), для одержання спиртів, у технологічних процесах виготовлення паст, емульсій, мономерів та стабілізаторів[17,28].

### 2.2. Методики дослідження

#### 2.2.1. Методика визначення повноти полімеризації

Повноту полімеризації визначають шляхом екстрагування стружки, знятої зі зразка пластмаси шляхом виготовлення патрончиків з фільтрувального паперу та роблять наважки стружки вагою приблизно 1 г. Патрончики зважують на аналітичних вагах, щільно закривають та поміщують в екстрактор апарату Сокслета [9,11]. Колбу апарату заповнюють розчинником (ацетоном, толуолом) та екстрагують на водяній бані. Час екстрагування



становить 6 годин. Після закінчення екстрагування патрончики з наважкою висушують до постійної ваги та знову зважують. Повноту полімеризації розраховують за наступною формулою:

$$P = \frac{b - c}{a - c} \cdot 100 \%$$

где P – повнота полімеризації; b - маса наважки після екстрагування; a - маса наважки після екстрагування; c - вміст наповнювача.

### 2.2.2. Методика визначення водопоглинання наповненого композиту

Водопоглинання визначають згідно ДЕСТ 10634 -78. Метод заснований на визначенні збільшення маси, одержаної зразком стандартної форми та розміру при зануренні на 24 години в дистильовану воду [9,25]. Зразки для дослідження повинні мати форму прямокутника 50x50 мм або диску з діаметром 50 мм. Кількість зразків для дослідів повинно бути не менш трьох. Кожен зразок зважують з точністю до 0,001 г, а потім піддають випробуванню.

В якості апаратури використали термостат з терморегулятором, що дозволяє підтримувати постійну температуру з точністю до  $\pm 3^{\circ} \text{C}$ , аналітичні ваги, мікромметр. Проведення дослідження: заздалегідь зважені зразки занурюють на 24 години в дистильовану воду, що має температуру  $20^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ . Після закінчення 24 годин зразки виймають з води, витирають насухо та одразу ж зважують. Показник водопоглинання розраховують за формулою:

$$V = \frac{B_2 - B_1}{B_1} \cdot 100 \%$$

де V – водопоглинання, %;  $B_1$  – маса зразка до занурення у воду;

$B_2$  – маса зразка після 24 годин перебування зразків у воді.

### 2.2.3. Методика визначення щільності полімерного композиту

Гідростатичне зважування - метод вимірювання густини рідин та щільності твердих тіл, заснований на визначенні виштовхувальної сили, яка діє на досліджуване тверде тіло, занурене в рідину відомої густини [11,23].

Тонку дротинку зважують з точністю до 0,001 г на аналітичних терезах. За допомогою цієї дротинки прикріплюють зважений зразок полімеру до коромисла терезів. Потім зразок занурюють в стакан з дистильованою водою при  $t = 20^{\circ} \text{C}$ ; при зануренні зразку слідкують за тим, щоб на його поверхні та на дротинці не було бульбашок повітря, а сам зразок не торкався стінок та дна стакану з водою. Врівноважений зразок полімеру знаходиться на 1 см нижче рівня води. Стакан встановлюють на спеціальну підставку. Занурений в воду зразок полімеру з дротинкою зважують з точністю до 0,001 г. Щільність зразку розраховують за формулою:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot \rho_0$$

де  $m_1$  – маса дротинки на повітрі, г;  $m_2$  – маса зразку полімеру з дротинкою на повітрі, г;  $m_3$  – маса зразку полімеру з дротинкою у воді, г;

$\rho_0$  – густина води при  $20^{\circ} \text{C}$ , г/см<sup>3</sup>.

### 2.2.4. Методика випробування на міцність при ударі одержаних композитів

Для дослідження властивостей певних полімерних зразків при заданих ударних напругах і для оцінки ударної в'язкості зразків застосовуються методи за Ізодом і Шарпі [24,27]. Випробування за обома методами проводяться на ударному маятниковому копрі. Зразок затискають в лещатах, а маятниковий копер з ударною поверхнею з загартованої сталі певного радіусу відпускають з заданої висоти, що викликає зріз зразка від різкого навантаження. Залишкова енергія маятникового копра піднімає його вгору. Різниця висоти падіння і висоти повернення визначає енергію, витрачену на руйнування випробуваного зразка.

Досліджувані зразки можуть бути різними за типом і розмірами надрізів. Випробування зразків з надрізом на ударну міцність за Ізодом стали стандартним методом для порівняння ударної міцності пластиків. Ударною міцністю зразків з надрізом за методом Ізода є енергія удару, витрачена на руйнування надрізаного зразку, поділена на вихідну площу поперечного зрізу зразку в місці надрізу. Цю міцність виражають у кілоджоулях на квадратний метр: кДж/м<sup>2</sup>.

## РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 3.1. Розробка технології одержання полімерного композиту на основі вторинного поліетилену, наповненого крейдою

Поліетилен – це неполярний полімер, який не має активних функціональних груп і з мінеральними наповнювачами не утворює міцних зв'язків: тому для одержання полімерного композиту з підвищеною ударною міцністю використали зв'язуючі агенти. В роботі виготовляли зразки полімерного композиту згідно наступної рецептури (м.ч.): вторинний поліетилен – 100; низькомолекулярний поліетилен – 10; крейда – 20; олеїнова кислота – 6; малеїновий ангідрид – 2; стеаринова кислота – 2.

#### 3.1.1. Попередня підготовка компонентів

Вторинний поліетилен ретельно промили 5%-ним розчином соди, потім чистою водою. Плівку просушили при температурі 40<sup>0</sup> С на протязі 2 годин. Потім ножицями подрібнили приблизно до розмірів 5x5 мм. Низькомолекулярний поліетилен нарізали ножицями на шматочки розміром 10x10 мм. Крейду просушили в сушильній шафі при температурі 120<sup>0</sup>С, після просіяли через сито з метою одержання частинок приблизно однакового розміру. Дисперсні наповнювачі здатні підвищувати міцність полімерної композиції за рахунок формування в композиті певних структур. При досить великому вмісті мінерального наповнювача його частинки формують неперервну коагуляційну структуру, а макромолекули полімеру орієнтовані на поверхні частинок наповнювача, утворюючи поверхневий шар із зміненими властивостями – вторинну структуру.

#### 3.2. Технологія виготовлення полімерної композиції

Низькомолекулярний поліетилен розплавляли в термошафі при t=50-70<sup>0</sup> С. В розплавлений низькомолекулярний поліетилен додали крейду, ретельно перемішали і внесли підготовлений вторинний поліетилен, олеїнову кислоту, малеїновий ангідрид та стеаринову кислоту. Ретельне перемішування

компонентів суміші проводили до тих пір, поки наповнювач, агенти зв'язку і низькомолекулярний поліетилен рівномірно розподіляться по всій поверхні.

### 3.2.1. Підготовка форми для спікання

Для виготовлення зразку використали металеву форму (сталь-3) розмірів: довжина – 180 мм; ширина – 95 мм; глибина – 35 мм. Для того, щоб можна було легко дістати зразок із форми, внутрішню поверхню обкладали фторопластовою лакотканиною багаторазового використання товщиною 1 мм.

### 3.2.2. Формування зразку

Стадія формування зразку включала викладення металічної форми фторопластовою лакотканиною для захисту зразку від прилипання, заповнення форми виготовленою сумішшю, ущільнення суміші в формі за допомогою шпателью, закриття форми таким чином, щоб вся поверхня форми була покрита фторопластовою плівкою та накладення пресу на форму із зразком.

### 3.2.3. Режим спікання

Заповнену зразком форму поставили в термошкаф при  $t = 20^{\circ}\text{C}$ . Спікання проводили згідно розробленому режиму: через кожні 10-15 хвилин температуру підвищували на  $20^{\circ}\text{C}$ ; поступово довівши її до  $180^{\circ}\text{C}$  ( $453^{\circ}\text{K}$ ) на протязі 1,5 години. Після закінчення спікання форма охолонула до  $30^{\circ}\text{C}$ . Готовий зразок витягли із форми і далі піддавали подальшим дослідженням.

## 3.3. Вплив модифікаторів на повноту полімеризації одержаних композитів

Визначення повноти полімеризації одержаного композиту проводили згідно методики, наведеної в розділі 2.2.1. Повнота полімеризації – це досить важливий показник якості полімеру, чим він вище, тим більше якість полімеру. Розчинником служив толуол. Тривалість екстрагування складала 6 годин.

Результати дослідження зміни повноти полімеризації композиту представлені в таблиці 3.3.1.

Таблиця 3.3.1.

Зміна повноти полімеризації наповнених композитів[складено автором]

Номер зразку	Маса до екстрагування,г	Маса після екстрагування,г	Маса наповнювача,г	Повнота полімеризації,%	
					X
I	0,7911	0,7415	-	92,46	92,51
	0,8413	0,7817	-	92,49	
	0,8505	0,7684	-	92,58	
II	0,8224	0,7506	0,1006	90,07	90,83
	0,8510	0,7854	0,0986	90,08	
	0,8463	0,7742	0,1034	90,10	
III	0,5538	0,5231	0,0982	94,98	95,18
	0,6744	0,6349	0,1004	95,22	
	0,6545	0,6170	0,0969	95,33	
IV	0,5644	0,5450	0,0962	96,82	96,77
	0,5912	0,5732	0,1011	96,54	
	0,5966	0,5892	0,0962	96,94	

I – контрольний зразок без наповнювача;

II – зразок, наповнений крейдою;

III – зразок, наповнений крейдою та олеїною кислотою;

IV – зразок, наповнений крейдою та малеїновим ангідридом.

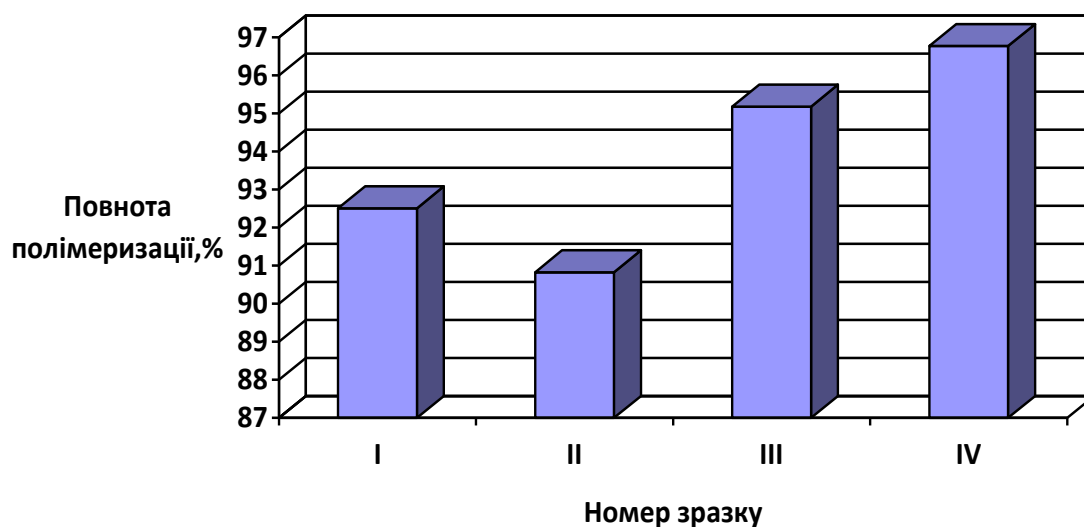


Рис.1. Зміна повноти полімеризації наповнених композитів [складено автором]

З табл. 3.3.1. та рис.1 видно, що найнижчий показник повноти полімеризації виявлено у композиті, наповненому тільки крейдою, без додавання зв'язуючих агентів. Механізм дії зв'язуючих агентів має наступний характер. Зв'язуючий агент на основі поліетилену має термодинамічну спорідненість з неполярним полімером, який наповнюється, такого ж типу і добре сумісний з ним. В той же час зв'язуючий агент за рахунок активних функціональних груп утворює зв'язки з наповнювачем, а це призводить до збільшення повноти полімеризації. Кращими зв'язуючими агентами в проведених дослідженнях виявилися малеїновий ангідрид (повнота полімеризації зразка з ним склала 96,77 %) та олеїнова кислота (повнота полімеризації зразка з олеїновою кислотою становила 95,18 %).

#### 3.4. Вплив модифікаторів на водопоглинання композитів

Водопоглинання - це здатність полімеру поглинати та утримувати воду. Дослідження проводили за методикою 2.2.2. Досліджували зразки отриманого композиту, наповненого крейдою та зв'язуючими агентами – олеїновою

кислотою і малеїновим ангідридом. Кількість зразків для кожного дослідження - 4. Дослідження проводили в дистильованій воді на протязі 24 годин. Результати дослідження водопоглинання композиту представлені в таблиці 3.4.1.

Таблиця 3.4.1.

## Водопоглинання композиту[складено автором]

Номер зразка	Маса зразка до перебування у воді, г	Маса зразка після перебування у воді, г	Водопоглинання, %	
				X
I	0,729	0,736	0,96	0,92
	0,972	0,981	0,96	
	0,748	0,757	0,88	
II	0,624	0,632	1,28	1,28
	0,649	0,657	1,29	
	0,677	0,685	1,33	
III	0,534	0,541	1,12	1,16
	0,586	0,592	1,02	
	0,528	0,533	1,32	
IV	0,790	0,798	1,01	0,916
	0,967	0,972	0,83	
	0,892	0,901	0,91	

I – контрольний зразок без наповнювача;

II – зразок, наповнений крейдою;

III – зразок, наповнений крейдою та олеїною кислотою;

IV – зразок, наповнений крейдою та малеїновим ангідридом.



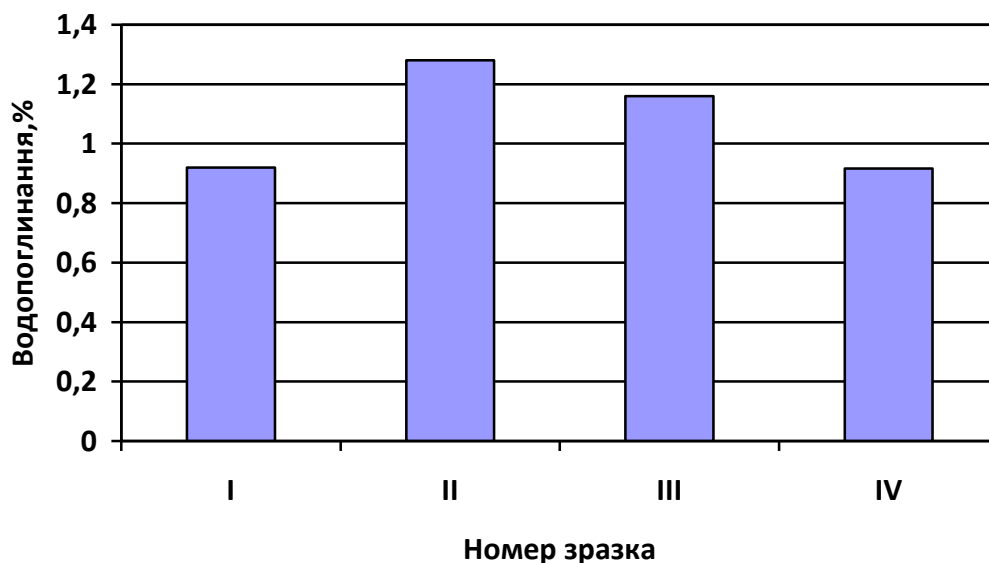


Рис.2. Водопоглинання композиту [складено автором]

Незначне підвищення водопоглинання композиту, наповненого крейдою, як видно з табл.3.4.1. та рис.2., в порівнянні з контрольним зразком обумовлено наявністю крейди. Крейда добре поглинає воду, а в даному зразку відсутні зв'язуючі агенти: олеїнова кислота та малеїновий ангідрид. Наявність зв'язуючих агентів, особливо, малеїнового ангідриду призвела до значного зниження водопоглинання композитів.

### 3.5. Визначення щільності одержаних композитів

Визначення щільності одержаних композитів проводили за методикою, викладеною в розділі 2.2.3. Для визначення щільності гідростатичним зважуванням виготовили зразки композитів розміром 30x30x2 мм. Результати дослідження щільності отриманих композитів представлені в таблиці 3.5.1.

Таблиця 3.5.1.

Щільність одержаних композитів за методом гідростатичного зважування

Номер зразку	Параметри визначень				Щільність, г/см <sup>3</sup>
	Густина (H <sub>2</sub> O), г/см <sup>3</sup>	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	m <sub>3</sub>	
I	0,9982	1,1502	2,7107	1,0689	0,98
II	0,9982	1,1648	2,6147	1,5265	1,32
III	0,9982	1,1320	2,3612	1,3350	1,12
IV	0,9982	1,1709	2,5239	1,5558	1,28

I – контрольний зразок без наповнювача;

II – зразок, наповнений крейдою;

III – зразок, наповнений крейдою та олеїною кислотою;

IV – зразок, наповнений крейдою та малеїновим ангідридом.

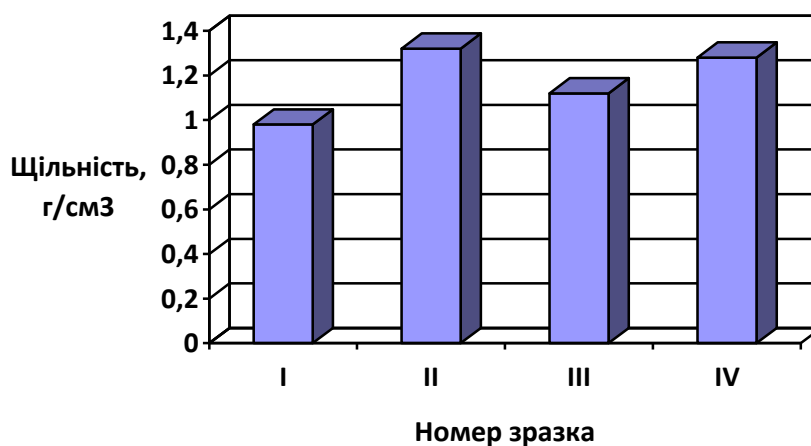


Рис.3. Щільність одержаних композитів за методом гідростатичного зважування [складено автором]

Як видно з рис.3, найвищий показник щільності має зразок, наповнений крейдою, що обумовлено тим, що щільність самої крейди складає 2,6-2,7 г/см.

Наявність зв'язуючих агентів в одержаних композитах викликає зменшення щільності, що пов'язане як з досить невисокими показниками густини цих речовин, так і з повнотою їх полімеризації.

### 3.6. Результати випробування на міцність при ударі одержаних композитів

Випробування на ударну міцність проводили за методикою, викладеною в розділі 2.2.4. Виготовлені зразки мали наступні розміри: довжина -80 мм, висота – 10 мм, ширина 4 мм. Випробування проводили на II, III та IV зразках.

Як показали результати випробувань, відбулося збільшення ударної міцності зразків, модифікованих олеїною кислотою та малеїновим ангідридом відповідно в 1,3 та в 1,35 рази в порівнянні із зразком, наповненим крейдою. Таке підвищення міцності при ударі пов'язане з утворенням міцних хімічних зв'язків, що виникають між наповнювачем та зв'язуючими агентами.

## ВИСНОВКИ

1. Досліджені основні шляхи направленої модифікації термопластичних полімерів на прикладі вторинного поліетилену.
2. Розроблено технологію одержання наповненого крейдою полімерного композиту на основі вторинного поліетилену з використанням зв'язуючих агентів – олеїнової кислоти та малеїнового ангідриду.
3. Досліджено вплив модифікаторів на повноту полімеризації одержаних композитів. Показано, що найнижчий показник повноти полімеризації виявлено у композиті, наповненого тільки крейдою, без додавання зв'язуючих агентів. Кращими зв'язуючими агентами в проведених дослідженнях виявилися малеїновий ангідрид (повнота полімеризації зразка з ним склала 96,77 %) та олеїнова кислота ( повнота полімеризації зразка з олеїновою кислотою становила 95,18 %).
4. Досліджено вплив модифікаторів на водопоглинання композитів. Виявлено, що незначне підвищення водопоглинання композиту, наповненого крейдою в порівнянні з контрольним зразком обумовлено наявністю крейди. Крейда добре поглинає воду, а в даному зразку відсутні зв'язуючі агенти: олеїнова кислота та малеїновий ангідрид. Наявність зв'язуючих агентів, особливо, малеїнового ангідриду призвела до значного зниження водопоглинання композитів.
5. Визначення щільності одержаних композитів показало, що найвищий показник щільності має зразок, наповнений крейдою, що обумовлено тим, що щільність самої крейди складає 2,6-2,7 г/см. Наявність зв'язуючих агентів в одержаних композитах викликає зменшення щільності, що пов'язане як з досить невисокими показниками густини цих речовин, так і з повнотою їх полімеризації.
6. Результати випробування на міцність при ударі одержаних композитів показали, що відбулося збільшення ударної міцності зразків, модифікованих олеїновою кислотою та малеїновим ангідридом відповідно в 1,3 та в 1,35 рази в

порівнянні із зразком, наповненим крейдою. Таке підвищення міцності при ударі пов'язане з утворенням міцних хімічних зв'язків, що виникають між наповнювачем та зв'язуючими агентами.

7. Одержані композити на основі вторинного поліетилену з оновленим комплексом властивостей сприятимуть не тільки зниженню екологічної напруженості довкілля, але й дозволять розширити сировинну базу при виготовленні полімерних виробів за рахунок використання відходів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс: Учебник для вузов / С. В. Власов и др. - М.: Химия, 2004. - 600 с.
2. Гетьманчук Ю. П. , М. М. Братичак Хімія високомолекулярних сполук / Ю.П. Гетьманчук, М. М. Братичак –Л., НУ «Львівська політехніка»: 2008. – 460с.
3. Гусейнова З.Н. Композиция на основе вторичного ПЭ / З.Н. Гусейнова, С.А. Гулиев, Н.Я. Ищенко // Пластические массы.- 2005.- №11.- С.46-48.
4. Заикин А. Е. Основы создания полимерных композиционных материалов: - учебное пособие /А.Е.Заикин, М.Ф. Галиханов – Казань: КГТУ, 2001. – 138с.
5. Зеленецкий А.Н. Особенности механического поведения ПЭНП, модифицированного малеиновым ангидридом в твердом состоянии, и композитов на его основе / А.Н. Зеленецкий, В.П. Волков, Л.О. Бунина, А.А. Кечекьян // Пластические массы.- 2004.- №7.- С.24-27.
6. Курта С.А. Наповнювачі –синтез, властивості та використання: навчальний посібник / С. А. Курта .– Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2012 – 296с.
7. Мамбиш С.Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс / С.Е. Мамбиш // Пластические массы. – 2007. - № 12. - с. 3-5.
8. Мантиа Ф. Ла. Вторичная переработка пластмасс / Под ред. Заикова Г.Е. Издательство: Профессия.- 2006. - 400с.
9. Мікольонок І.О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі. Класифікація та загальні відомості / І.О. Мікольонок. – Хімічна промисловість України, 2005. – №5. .- С. 19- 23.
10. Николаева Н.О. Влияние структурных модификаторов на термостабильность полиолефинов / Н.О. Николаева, Е.Д. Леднева, Л.М. Ливанова // Пластические массы.- 1992.- № 4.- С. 17-21.

11. Олейник В. И. Влияние высокодисперсных порошковых наполнителей на механические свойства полиэтилена / В.И. Олейник // Композиционные полимерные материалы .- 1993.- № 6.- с. 25-31.
12. Суберляк О.В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів / О.В. Суберляк, П.І. Баштанник. – Л.:Видавництво «Растр-7».- 2007. – 376 с.
13. Суберляк О. В. Основи хімії полімерів / О.В.Суберляк, Є.І.Сембай. –Л., НУ „Львівська політехніка”: 2004. –235с.
14. Теряева Т.Н. Технология получения и переработки литьевых полимерных композиционных материалов конструкционного назначения на основе матриц различной природы: Автореф. дис. докт. техн. наук. – АлГТУ им. И.И. Ползунова, Барнаул, 2011
15. Филиппов П.В., Крюкова И.М. Исследование свойств наполненного полиэтилена // П.В. Филиппов, И.М. Крюкова.- Современные техника и технологии: Труды VI Международ. науч.- практ. конф. молодых ученых. -Томск, 2000. – С. 331–333.
16. Чирва В.Я. Органічна хімія / В.Я. Чирва, С.М Ярмолук , Н.В. Толкачова .- Л.: БАК.- 2009.- 739с.
17. Шидловський М.С., Бабенко А.Є., Боронко О.О., Заховайко О.П., Трубачев С.І. Нові матеріали: ч.2 - Експериментальні методи досліджень механічних властивостей конструкційних полімерів та пластмас. [Текст]: Навчальний посібник – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 265 с.
18. Хорошилова Т.І. Високомолекулярні сполуки: підручник/ Т.І. Хорошилова, В.О. Хромишев, С.В. Рябов.- Мелітополь: Видавництво Мелітопольського державного педагогічного університету імені Богдана Хмельницького, 2013. - 178с.