



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.255>  
УДК 678.762:678.046.7: 542.06:678-13

**В.В. СЕМИНОГ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
e-mail: [seminogv@ukr.net](mailto:seminogv@ukr.net)  
ORCID: 0000-0001-9587-8307

**В.Д. МИШАК,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна  
e-mail: [Myshak.V.D@nas.gov.ua](mailto:Myshak.V.D@nas.gov.ua)  
ORCID: 0000-0003-1615-3303

## **ВТОРИННА ПЕРЕРОБКА, МОДИФІКАЦІЯ ТА РОЗРОБКА НОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА БАЗІ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ**

*Розглянуто актуальну на сьогодні проблему забруднення навколишнього середовища полімерними відходами. Для її вирішення одним із пріоритетних завдань вважається їх вторинна переробка, що доцільно з економічного, практичного та наукового погляду. Оцінені ресурси вторинної полімерної сировини. Наведені основні методи утилізації та особливості методів – рециклінгу полімерних відходів. Розглянуто питання модифікації полімерних відходів і показані основні способи компатибілізації полімерних сумішей. Особлива увага приділена методам і механізмам компатибілізації полімерних композитів на базі вторинних термопластів й гумової крихти з відпрацьованих шин як способу отримання нових композиційних полімерних матеріалів з цінними експлуатаційними властивостями. Показано залежність властивостей полімерних композитів від концентрації, розміру та форми частинок наповнювача, методів обробки його поверхні, типу й вмісту модифікувальних добавок, компатибілізаторів і т.п. Створення полімерних композитів на основі вторинних полімерів і наповнювачів різної природи сприяє вирішенню соціальних й економічних проблем полімерних відходів.*

**Ключові слова:** полімерні відходи, вторинний поліетилен, гумова крихта, компатибілізація, полімерні композити.

### **Вступ**

Надумку вітчизняних і зарубіжних учених проблема забруднення навколишнього середовища полімерними відходами, зважаючи на їх зростаючі обсяги, та ресурсозбереження є однією з пріоритетних. Ця проблема комплексна та має синергійний характер, що поєднує економічний, технологічний, екологічний, соціальний, нормативно-правовий, інформаційний та інші складові. Це потребує нових підходів до створення ефективних методів її вирішення, техно-

логічних прийомів і проведення комплексних наукових розробок та досліджень.

Останніми десятиріччями минулого століття були розроблені технології, які визначили весь подальший розвиток науки і техніки. Науково-технічний прогрес призвів до того, що пластмаси та полімерні композиції стали конкурентними металевим виробам, а в деяких галузях повністю витіснили важкі металеві конструкції, деталі та механізми й посіли важливе місце у різноманітних сферах життєдіяльності людини [1, 2].

Цитування: Семиног В.В., Мишак В.Д. Вторинна переробка, модифікація та розробка нових композиційних матеріалів на базі полімерних відходів. *Полімерний журнал*. 2022. 44, № 4. С. 255—270. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.255>

На сьогодні світове виробництво полімерних матеріалів становить приблизно 250–260 млн. тон, у тому числі в країнах Північної Америки, Західної Європи, Азії та Океанії виробляється приблизно по 50 млн. тон. Останні 10–15 років приріст виробництва полімерних матеріалів у таких країнах як Індія, Пакистан, Малайзія, Китай відбувається швидше, ніж у країнах Європи та Північної Америки [3]. У зв'язку з цим, все більш нагальною стає проблема накопичення, утилізації та рециклінгу відходів полімерних матеріалів, постійне зростання яких відбувається як у процесі виробництва та переробки, так і у сфері споживання.

Враховуючи сучасні вимоги щодо ресурсозбереження та захисту навколишнього середовища, великого значення набуває використання відходів полімерів як джерела вторинної сировини. Серед полімерних відходів значну частину становлять термопластичні та еластомерні відходи, які придатні до переробки. Згідно з даними Міністерства регіонального розвитку, будівництва і ЖКГ, в Україні щорічно утворюється приблизно 5,5 млн. тон полімерних відходів [4]. Загальносвітова кількість полімерних відходів становить приблизно 300 млн. тон на рік. Менше п'ятої частини переробляється, чверть спалюється, а більше половини опиняється на звалищах. Згідно з останніми даними, до 2030 року загальний обсяг полімерних відходів у світі зросте на понад 40 % [5].

Вирішення питань, пов'язаних із охороною навколишнього середовища, потребує значних фінансових вкладень. Вартість обробки та утилізації полімерних відходів приблизно у 8 разів перевищує витрати на обробку більшості промислових і майже в 3 рази – на утилізацію побутових відходів. Це пов'язано зі специфічними особливостями пластмас, що значно ускладнюють або роблять неможливими відомі методи утилізації твердих відходів [3].

На сьогодні існує декілька основних методів утилізації полімерних відходів, але всі вони мають свої особливості:

1. Захоронення на полігонах (собівартість 7–10 €/т) – забруднення земельних, водних ресурсів і повітря.

2. Спалювання з метою отримання енергії (собівартість 80–100 €/т) – викиди діоксинів і фуранів, парниковий ефект, необхідність застосування високовартісних фільтрів.

3. Роздільний збір (собівартість 4–60 €/т) – формування свідомості і культури поводження з відходами.

4. Переробка (собівартість 40–50 €/т) – сортування за типами відходів, дороговартісне технологічне устаткування, забрудненість продукції та ін.

Економічно та екологічно більш доцільним методом вирішення проблеми використання полімерних відходів є їх рециклінг, тобто повторне використання. До основних способів рециклінгу відходів пластмас належать: термічне розкладання шляхом піролізу, розкладання з отриманням вихідних низькомолекулярних продуктів (мономерів, олігомерів) і вторинна переробка, яка поки що є найефективнішим та найбільш прийнятним способом рециклінгу відходів полімерних матеріалів.

Для оптимального ведення процесу переробки полімерних відходів потрібно враховувати їхні реологічні характеристики, термостабільність, вологість, сипучість, насипну густину, а також чистоту матеріалу. Первинна і вторинна сировина за густиною і температурою плавлення різняться незначно, тому ці характеристики не мають істотного значення в технологічному аспекті. Але зміни термостабільності багаторазово переробленого регенерату дуже важливі як при підготованні, так і безпосередньо при виготовленні виробів [6, 7].

Відомо [8], що в процесі старіння полімерні матеріали зазнають істотних хімічних і фізичних змін, що супроводжуються утворенням у їх структурі більшої кількості кисневмісних груп – карбонільних, гідроксильних, карбоксильних, етерних, а також гель-фракції, що призводить до значного погіршення фізико-механічних і реологічних характеристик, зниження молекулярної маси, зростання молекулярно-масового розподілу [9–11]. Зі збільшенням вмісту кисневмісних груп у полімерах посилюється їх здатність до термоокиснювальної деструкції при переробці їх у виробі та подальшій експлуатації [12].

Найбільш багатотоннажним видом термопластів є поліолефіни (ПО), які широко застосовуються в різних галузях промисловості, транспорту та сільському господарстві. Вибір технологічних параметрів переробки відходів ПО і областей застосування виробів з них зумовлений їхніми фізико-хімічними,

механічними та технологічними властивостями, які значною мірою відрізняються від таких первинного полімеру [13, 14].

У загальній масі відходів ПО найбільшу питому вагу займають поліетилен (ПЕ) та поліпропілен (ПП). Структурні зміни в ПЕ значною мірою визначаються його вихідною хімічною і фізичною структурами. Вирішальну роль мають число подвійних зв'язків і ступінь розгалуженості. Для високомолекулярного ПЕ переважають явища деструкції. В роботі [15] були виконані реологічні вимірювання для двох типів високомолекулярного ПЕ високої і середньої густини. Дослідження показали, що показник течії розтопу відносно мало залежить від числа циклів переробки.

Автори [16] досліджували процеси течії трьох типів ПЕ при багаторазовій переробці. Найбільше впливають на властивості термопластичних регенератів перші цикли переробки, а при значному збільшенні кратності переробки помітними стають процеси деструкції. В результаті одночасного перебігу процесів структурування та деструкції середня молекулярна маса змінюється незначно [9].

Використаний для вторинної переробки ПЕ, отриманий з відходів сільськогосподарської плівки, характеризується не тільки наявністю окиснених ділянок, що містять гідроперекисні та карбонільні групи, а й наявністю нерозчинної гель-фракції, вміст якої не постійний і змінюється від партії до партії (від 0,5 до 46 % і більше), що залежить від умов старіння виробів [17].

Для ПП характерна чітко виражена залежність процесів деструкції від температури переробки. Показник текучості розтопу відображає зниження молекулярної маси. Вже після триразової переробки литтям під тиском молекулярна маса ПП знижується на 67 %. ПП, який містить велику кількість зв'язків С-Н, дуже чутливий до окиснення і утворює переважно низькомолекулярні продукти окиснення [7, 18].

Результати досліджень механізму процесів, що відбуваються при експлуатації і переробці ПО, та їх кількісний опис дають змогу зробити висновок про те, що отримана вторинна сировина повинна містити не більше 0,1–0,5 моля окиснених активних груп, мати оптимальну молекулярну масу, відтворювані фізико-

механічні і технологічні показники. Тільки в цьому випадку їх можна використовувати для виготовлення виробів з гарантованим терміном служби замість дефіцитної первинної поліолефінової сировини. Проте, отримувана на сьогодні вторинна сировина цим вимогам не відповідає (досить сказати, що вміст активних груп у вторинних полімерах приблизно в 10 разів перевищує їх вміст у первинних) [19].

Зважаючи на невпинне зростання обсягів відходів ПО, насамперед ПЕ, актуальності набуває розроблення методів їх модифікації. Сучасні методи модифікації вторинної поліолефінової сировини можна розділити на хімічні (зшивання, введення різних добавок, головним чином органічного походження, поверхнева обробка хімічними реагентами різної природи та ін.), фізико-хімічні (наповнення мінеральними і органічними наповнювачами) та фізичні (механічний вплив на сформовану структуру полімеру за певних температурних режимів).

Структурно-хімічні перетворення у вторинних ПО відбуваються в основному в аморфній фазі. Це призводить до ослаблення міжфазної границі у полімері, в результаті чого матеріал втрачає міцність, стає крихким і ламким, а отримані з нього вироби характеризуються низькими фізико-механічними показниками та строком служби. Тому вторинні ПО потрібно модифікувати з метою покращення якості та подовження терміну експлуатації виробів з нього. Приклади ефективності модифікації ПО показані в роботах [20–24], встановлено ефективність модифікації полімерних матеріалів вторинних термопластичних полімерів, у т. ч. ПЕ, на молекулярному рівні. Спостерігали зміни структури і хімічної будови, покращення властивостей модифікованих полімерів, а також встановлено перспективність їх використання в різних галузях.

Серед відомих методів модифікації полімерів останнім часом багато уваги приділяється фотохімічним методам. Це зумовлено низькою енергоємністю, простотою апаратурного оформлення, економічністю та екологічною чистотою фотоініційованих процесів. З іншого боку, метод фотохімічної модифікації характеризується великою селективністю внаслідок вибіркової поглинання світла конкретною речовиною, що дає змогу підводити енергію

лише в окремі зв'язки або молекули, не торкаючись інших компонентів. Крім того, цей метод дає можливість здійснення таких процесів, які умов термічної активації не відбуваються взагалі або відбуваються дуже повільно. Так фотохімічний метод ефективно використовується при модифікації плівкових матеріалів і волокон.

Автори [25] розробили оптимальні умови фотомодифікації розгалужених ПО, які забезпечують досягнення високих виходів гел-фракції та щільності сітчастої структури. Встановили, що ефективність фотохімічного зшивання розгалужених і високоорієнтованих ПО, ініційованого деякими низькомолекулярними хлоридами вуглецю, сірки та фосфору (перш за все  $S_2Cl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $C_2HCl_3$ ), істотно вища, ніж у процесах, фотоініційованих ароматичними кетонами і хінонами. Ефективність фотомодифікації за наявності фотовідновлювальних ініціаторів (кетонів) можна значно підвищити шляхом введення у композицію багатofункціональних мономерів як коагентів зшивання. Максимальні виходи гелеутворення у ПП матриці реалізувались за наявності 1,5–2,5 % діакрилатів. Також було запропоновано механізм дії поліфункціональних мономерів у процесі фотоініційованої модифікації.

Автори [26] провели модифікацію ПЕ термічною обробкою в середовищі поліорганосилоксанової рідини. Результати випробувань на атмосферне та теплове старіння, а також на старіння при УФ-опроміненні показали, що модифікований поліорганосилоксановими рідинами ПЕ більш стійкий до термоокиснювальної деструкції у порівнянні з вихідним.

Модифікація шляхом ультразвукової обробки розплавів таких систем як вторинний ПЕ–вторинний поліамід і вторинний ПП–вторинний поліетилентерефталат [27], дала можливість без хімічної модифікації отримати нові полімерні матеріали і вироби з них із покращеними в 2–3 рази експлуатаційними властивостями, що дало змогу проводити рециклінг таких несумісних полімерів.

Для модифікування вторинного ПЕ (ВПЕ) в роботі [28] автори використовували 0,2–3,0 % тіосульфату натрію. Отриманий полімер мав високі показники руйнуючої напруги при розтязі та відносного видовження при розриві. Також відома полімерна композиція [29], яка

має у своєму складі ВПЕ, перекис бензоїлу та модифікувальну добавку – блочний полімер ди-(–метакрилоїд-хлорметил)метилфосфонат (ПМФ), середня молекулярна вага 1000–15000. Така композиція має високі показники світло-, тепло- та водостійкості, а також фізико-механічних властивостей (міцність при розтязі 15,5 МПа, відносне видовження понад 300 %).

Метод механо-хімічної модифікації ВПЕ з використанням гексаметилентетраміну (ГМТА) та його аддукту з резорцином (РУ) розробили автори [30] і встановили, що в процесі екструзії, під дією зсувних деформацій та температурних полів відбувається розпад ГМТА та РУ на активні фрагменти різної хімічної будови, які ініціюють структурування ВПЕ, в результаті чого утворюється полімер із частково зшитою структурою. Такий метод модифікації ВПЕ приводить до істотного покращення фізико-механічних характеристик, підвищення показників адгезійної міцності до субстратів різної природи в порівнянні з немодифікованим ВПЕ.

В роботі [31] автори розробили оптимальний склад полімерної композиції, яка містить ВПЕ та модифікувальну добавку за масового співвідношення компонентів 9:1. Як модифікувальну добавку використовували суміш кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА) та перекису дикумілу. Таке співвідношення компонентів забезпечує отримання полімерної композиції з покращеними фізико-механічними властивостями (відносне видовження близько 400 %), яка підлягає подальшим багаторазовим переробкам.

Шляхом введення модифікувальних добавок до складу ВПЕ вдалося отримати [32] стійку до дії агресивного середовища полімерну композицію, що має високі показники тепло- та термостійкості, а також низької горючості. До складу композиції входить 45–92 % ВПЕ, 1–4 % перекису бензоїлу та 4–51 % фосфорильованого полівінілхлориду. Важливою областю застосування отриманого модифікованого ВПЕ є електро- та радіотехніка, а також інші галузі промисловості з виготовлення ізоляційних проводів і кабелів, конструкційних виробів.

Авторами роботи [33] розроблена полімерна композиція на основі ВПЕ, яка містить низькомолекулярний ПЕ та 5(6)аміно-2(*n*-



амінофеніл)-бензімідазол. Отримана композиція має високі адгезійні показники на границі статичного контакту та хімічну стійкість до агресивного середовища. Таку композицію можна використовувати для отримання антикорозійних або захисних покриттів.

На основі відходів ПП створено полімерну композицію, що має у своєму складі по 0,005–5,000 % епоксидної смоли ЕД-20 та толуїлендіізоціанату (ТДІ) [34]. Отримана композиція має високі показники фізико-механічних властивостей та термостабільності.

Значний науковий і практичний інтерес має створення наповнених полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) на основі вторинних ПО, для яких використовують органічні та неорганічні наповнювачі, дисперсні, волоконні й армуючі матеріали різного походження [35–40]. Використання вторинних полімерних матеріалів, що містять до 30 % наповнювача, дає змогу вивільнити до 40 % первинної сировини. Це значною мірою скоротить дефіцит первинної полімерної сировини. Такий підхід дає можливість отримувати економічно доцільні нові типи ПКМ із підвищеними експлуатаційними показниками, розширеними функціональними характеристиками. На особливу увагу заслуговує створення ПКМ на основі вторинних ПО, при цьому наповнювачем є дисперсна гума крихта (ГК) [41–49]. Майже 80 % питомої ваги відходів амортизованих шин і гумових виробів становлять відпрацьовані автомобільні шини, які створюють значні проблеми як в екологічному, так і виробничому аспектах, і які на сьогодні не вирішені. Загальносвітові накопичення зношених автомобільних шин оцінюють у 25 мільйонів тон, при щорічному прирості не менше 7 мільйонів тон. Відходи гумового виробництва – це один із важливих видів вторинних матеріальних ресурсів [50–52].

Подрібнення шинної гуми супроводжується деякою деструкцією вулканізаційної сітки, величина якої за інших рівних умов тим вища, чим менший розмір частинок отриманої ГК. Одночасно відбувається також деструкція вуглецевих структур. Загалом зміна вулканізаційної сітки та вуглецевих структур гум при подрібненні залежить від типу полімеру, природи та кількості наповнювача, який міститься в гумі, природи поперечних зв'язків, густини вулканізаційної сітки, температури процесу, а

також від ступеня подрібнення гуми та типу обладнання, яке при цьому використовується. Для подрібнення зношених гумових виробів використовують вальці, дискові млини, ударні й роторні подрібнювачі. Гуму подрібнюють також методом екструзії, який оснований на руйнуванні її за умов усебічного стискання та зсуву. Проведені дослідження показали [53], що при використанні для подрібнення гумових відходів черв'ячно-роторного диспергатора-екструдера отримані вулканізати на 20–25 % міцніші в порівнянні з гумами, що містять відходи, подрібнені на дробильних вальцях. Ефективним способом утилізації як вторинних ПО, так і ГК є використання їх для створення гумонаповнених ПКМ, що, з одного боку, дає змогу заощаджувати первинні ресурси, з іншого – сприяє вирішенню проблеми захисту навколишнього середовища.

Гумонаповнені ПКМ являють собою термопластичну матрицю, в якій може міститись до 80 % частинок зшитого каучуку різної дисперсності. В роботах [52, 54, 55] показано можливість отримання полімерних композиційних матеріалів на основі ВПЕ, що містять як наповнювач подрібнені відходи шинних гум. Гумопласти за своєю структурою та властивостями належать до дисперсно-наповнених полімерних композитів і можуть перероблятися методами, характерними для переробки термопластичних полімерів [56, 57].

За своїм складом гумонаповнені ПКМ аналогічні термоеластопластам (ТЕП), у яких частинки каучуку розподілені в полімерній матриці (за порівняно низького вмісту каучуку такі полімери називають також ударостійкими полімерами) [58, 59]. Однак є й відмінності. Перша полягає в розмірі частинок еластичного наповнювача. Якщо у ТЕП розмір каучукових частинок не перевищує 5 мкм, то в гумонаповнених ПКМ він досягає сотень мікрон. Друга і найбільш істотна відмінність полягає в тому, що в гумонаповнених ПКМ не відбувається інверсії фаз складових компонентів матеріалу [60]. Матриця зберігає безперервність своєї фази аж до 95 % об. вмісту наповнювача [61, 62]. У ТЕП за концентрації 60 % об. частинок зшитого каучуку відбувається інверсія фаз, і наповнений термопласт перетворюється в еластомер, наповнений частинками термопласту. Третя відмінність пов'язана з різним впливом

матриці та наповнювача на властивості композиційного матеріалу. Вважається, що механічні властивості ТЕП за кімнатної температури визначаються властивостями дисперсної фази [59]. Навпаки, механічні властивості гумонаповнених ПКМ в основному залежать від властивостей полімерної матриці [63]. Ця обставина зближує гумонаповнені ПКМ із композитами на основі термопластичної матриці з жорсткими мінеральними наповнювачами. Різняться вони тим, що жорсткість наповнювача у ПКМ, що містять у своєму складі ГК, істотно нижча жорсткості полімерної матриці. Отже, гумонаповнені ПКМ становлять великий інтерес як з погляду використання гумових відходів, що дають змогу значною мірою реалізувати цінні властивості еластомерів, так і вивчення нового класу композиційних матеріалів [64, 65].

Композиційні матеріали на основі вторинних ПО і відходів еластомерів набувають все більшого застосування, однак характеризуються низькими фізико-механічними показниками [66, 67]. Така система має певні особливості. По-перше, це виникнення на межі розподілу фаз перехідного шару навіть за умов відсутності термодинамічної сумісності компонентів. По-друге, оскільки ГК – це еластомер у ПКМ, вона деформується разом із матрицею під час навантаження. Механізм підсилюючої дії дисперсного гумового наповнювача й існуючі моделі ПКМ на основі поліолефінів і вказаного наповнювача розглянуті в огляді [49]. У загальному вигляді механізм підсилюючої дії з певною вірогідністю можна пояснити або впливом гумових частинок на механізм деформації ПКМ, або перебудовою мікроструктури композиту завдяки введенню гумового наповнювача. Однак відмічається, що на сьогодні не існує загальної теорії підсилюючої дії дисперсної гуми в поліолефінових композиціях. Але безперечним фактом є те, що утворення адгезійного з'єднання між наповнювачем і полімерною матрицею, виходячи з механізму деформації в таких системах, набуває ще більшого значення. Тому основну увагу потрібно звернути на міжфазну область у таких композиційних матеріалах.

Одним із основних механізмів підвищення сумісності (компатибілізації) компонентів полімерної суміші є зменшення міжфазового

поверхневого натягу. Крім того, механічні властивості багатофазових систем значно залежать від природи поверхні розділу, її здатності передавати напруження від однієї фази до іншої [68] і від умов змішування [69]. Змінюючи умови змішування, особливо інтенсивність зсувних деформацій, можна варіювати ступінь гетерогенності композицій на різних структурних рівнях. Розроблено ефективний метод змішування – метод пружно-деформаційного впливу [70], який дав можливість отримувати матеріали з підвищеним значенням механічних характеристик. У роботі [69] авторами встановлено, що зі зростанням вмісту ГК у композиті на основі ПП спостерігається три області з різним механізмом деформування гумопластів:  $\leq 0,1$  об.ч.;  $0,10-0,75$  об.ч.;  $\geq 0,75$  об.ч. Із підвищенням вмісту ГК в ПП відбувається послідовна зміна механізмів деформування: від пластичного макронеоднорідного до крихкого руйнування і далі макрооднорідного деформування [61].

Результати проведеної авторами [71] роботи показали, що спосіб змішування в твердому стані під дією зсуву значно підвищує ударну міцність та видовження при розриві сумішей ПП/ГК/поліолефіновий еластомер у порівнянні зі звичайними методами змішування. Покращення механічних властивостей пов'язано з підвищенням взаємодії між ГК і поліпропіленовою матрицею в результаті інкапсуляції частинок ГК поліолефіновим еластомером під дією тривимірного зсувного навантаження.

Розроблено декілька методів компатибілізації компонентів полімерних сумішей, які дають змогу отримувати суміші з унікальними властивостями на основі несумісних і частково сумісних полімерів.

Основні методи компатибілізації компонентів полімерних сумішей можна класифікувати таким чином [72, 73]:

1. Введення в полімерну суміш попередньо отриманих щеплених або блоккополімерів, молекули яких складаються з блоків, аналогічних компонентам суміші або сумісних з ними.

2. Введення реакційноздатних полімерів. Для цього застосовують або полімери з кінцевими функціональними групами, або полімери з функціональними групами, розташованими вздовж ланцюга.

3. Додавання до суміші полімеру, який частково сумісний з кожним компонентом.

4. Введення низькомолекулярних реагентів (органічні перекиси, поліфункціональні мономери або олігомери). Їх введення призводить до розриву ланцюгів макромолекул компонентів суміші, подальша взаємодія макрорадикалів веде до утворення блоккополімерів, які компатибілізують суміш.

5. Механохімічна компатибілізація. В процесі отримання полімерної суміші за високих навантажень зсувів, високої температури або при ультразвуковій обробці утворюються макрорадикали, які можуть реагувати з радикалами і макромолекулами іншого компонента, що сприяє покращенню властивостей суміші.

6. Компатибілізація шляхом міцелоутворення. При введенні тонкодисперсного наповнювача в суміш несумісних полімерів, кожен з яких має однакову або близьку спорідненість із наповнювачем, його частинки переважно розподіляються в міжфазній області або поблизу межі розділу фаз, залежно від характеру взаємодії між наповнювачем і компонентами суміші, стабілізують полімерну суміш і покращують її властивості.

7. Використання специфічних взаємодій (утворення комплексу донор-акцептор електронів, утворення водневих зв'язків, іон-дипольні та іон-іонні взаємодії). Такий метод застосовують для сумішей полімерів, що мають у своєму складі полярні функціональні групи.

8. Додавання селективних зшиваючих агентів. Цей метод, також званий динамічною вулканізацією, застосовують для сумішей термопластичного полімеру та каучуку.

Закономірності та механізми компатибілізації полімерних сумішей з різними наповнювачами вивчали автори [74]. Вони дослідили, що компатибілізація зумовлена адсорбційним зв'язуванням різнорідних макромолекул частинками наповнювача, що можливо при локалізації цих частинок між полімерними компонентами. Було встановлено, що чим вища питома поверхня наповнювача і менший розмір його частинок, тим вищий ефект зміцнення суміші. Разом з тим підвищення міцності, ударної в'язкості і навіть еластичності сумішей полімерів, які характеризуються низькою міжфазною адгезією при введенні в них наповнювача, підтверджено і в ряді інших робіт [75–78].

Також важливий фактор, що впливає на характер руйнування композитів, – це форма частинок наповнювача. При використанні сферичних частинок матеріал зберігає пластичні властивості, і розрив відбувається з утворенням шийки. Досліджено вплив концентрації та розміру частинок на характер руйнування композитів на основі ПЕ [79]. Встановлено, що використання дрібних частинок (30 мкм) приводить до утворення овальних і ромбовидних пор. У композитах із більшими за розміром частинками (60, 130 мкм) об'єднання овальних дефектів сприяє утворенню поперечних мікротріщин, що призводить до швидкого руйнування матеріалу при малому видовженні.

Модифікація поверхні ГК – один із методів покращення механічних властивостей композиційних матеріалів на основі термоеластопласту та ГК. Високоенергетичну обробку ГК (плазмову, електронно-променеву, обробку коронним розрядом) використовують для підвищення концентрації кисневмісних груп на поверхні ГК. За результатами проведених у роботі [80] досліджень встановлено, що з наведених методів обробки крихти найбільш ефективний електронно-променевий, який сприяв підвищенню концентрації кисню на поверхні ГК, і композити, які піддавались такій модифікації, мали на 20–30 % вищу ударну міцність у порівнянні з гумонаповненими ПКМ, модифікованими двома іншими методами (плазмовим чи обробкою коронним розрядом).

Для отримання композитів на основі ПЕ низького тиску та прищепленого кополімеру ПП з малеїновим ангідридом було проведено модифікацію поверхні ГК акриламідом під дією ультрафіолету [81]. Отримана композиція мала вищі значення міцності при розриві та відносного видовження, ніж немодифікована суміш ПЕ з ГК. Для компатибілізації суміші ПЕ-ГК використовували також малеїновий ангідрид та дикумілпероксид [78]. У результаті малеїнізації підвищилась гідрофільність і поверхнева енергія ГК. Міцність при розриві та модулі модифікованих композитів зросли.

В роботі [82] показано, що кращим компатибілізатором для суміші ПЕВТ із попередньо модифікованою ГК є ЕПДК, оскільки не спостерігається різкого фазового розподілу, як у випадку з іншими еластомерами (полі(бутадієн-стирол) або натуральний каучук). Гарна адгезія



між поліетиленовою матрицею і ГК спостерігається при обробці частинок наповнювача сумішшю різних модифікаторів, тоді як не модифікована ГК практично не має адгезії до полімерної матриці [83].

На ефективність використання кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА), який містить у своєму складі олефінові та полярні вінілацетатні групи, як компатибілізатора гумонаповнених ПКМ вказують результати роботи авторів [55, 84, 85]. Так, у роботі [84] вивчено вплив добавок КЕВА за різного вмісту ВА-груп на фізико-механічні властивості композитів на основі ВПЕ та ГК. Показано високу ефективність використання КЕВА як компатибілізатора гумопластів, особливо це позначається на деформаційних властивостях. Так,  $\Delta\epsilon$  зростає з 15,3 % для чистої композиції до 61,4 % за вмісту 1 мас. % кополімеру в композиції і відповідно до 164 % за його вмісту 10 мас. %. Розривна міцність композитів за вмісту кополімеру 20 мас. % становить 8,2 МПа, що на 30 % перевищує розривну міцність немодифікованої композиції. Ефективність КЕВА безпосередньо залежить від вмісту ВА-груп. Покращення деформаційних характеристик і розривної міцності гумопластів за наявності КЕВА автори пов'язують з його локалізацією в міжфазній області на поверхні гумових часток, що сприяє покращенню міжфазної взаємодії та приводить до зростання адгезійної міцності на межі розподілу фаз і сприяє взаємодії функціональних груп ГК і ВПЕ з полярними ВА-групами компатибілізатора – КЕВА, що було підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. На рис. 1 схематично подано механізм процесу компатибілізації [55].

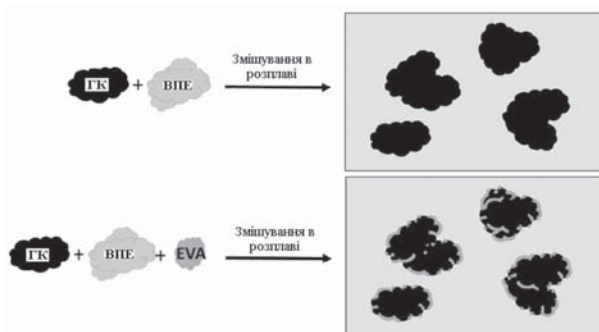


Рис. 1. Механізм процесу компатибілізації системи на основі ГК/ВПЕ/КЕВА

Вплив полярності компатибілізатора на морфологію та механічні властивості композитів на основі ПЕНТ і ГК досліджували в роботі [86]. Як полярний компатибілізатор був використаний кополімер етилену з вінілацетатом, неполярний – кополімер етилену з октиленом (КОЕ). Морфологія отриманих композитів (ПЕНТ/ГК/компатибілізатор) досліджена методами сканувальної електронної спектроскопії, динамічного механічного аналізу, міжфазного поверхневого натягу ( $\gamma_{AB}$ ). Результати показали, що в гумопласті спостерігали два типи морфологічної структури: інкапсуляцію наповнювача компатибілізатором, утворення окремих дисперсій, коли частинки наповнювача та еластомера диспергують у полімерній матриці окремо. У разі суміші ПЕНТ/ГК/КОЕ частина КОЕ інкапсулює частинки ГК, решта кополімеру рівномірно диспергує в матриці. У полімерній суміші ПЕНТ/ГК/КЕВА, КЕВА та ГК утворюють окремі дисперсії фаз. Композиційний матеріал на основі ПЕНТ і ГК, який містить у своєму складі неполярний компатибілізатор КОЕ, має вищі показники ударної міцності та видовження при розриві в порівнянні з полімерною сумішшю ПЕНТ/ГК/КЕВА (таблиця).

Зростання міцності гумопласту, компатибілізованого КОЕ, автори пов'язують із посиленням пластичної деформації матриці навколо частинок ГК.

Ефективні компатибілізатори для створення гумонаповнених ПКМ також кополімер етилену з акриловою кислотою, хлорований поліетилен, прищеплений кополімер поліетилену з малеїновим ангідридом, кополімер етилену з гліцидилметакрилатом, двокомпонентний компатибілізатор – епоксидований натуральний каучук і кополімер етилену з акриловою кислотою [87, 88]. Серед наведених компатибілізаторів кополімер етилену з гліцидилметакрилатом найбільш ефективно покращував ударні властивості композиційних матеріалів [86, 89].

Перспективними речовинами для використання як компатибілізаторів гумонаповнених ПКМ є рідкі вуглеводневі каучуки (РК) – лінійні олігомерні продукти на основі олігодієнів. РК – це низькомолекулярні промислові продукти, технологічні для різних процесів їх функціоналізації. Їх переваги визначаються



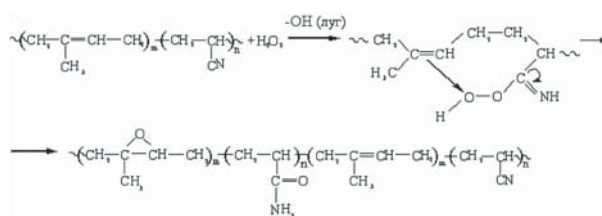
Таблиця. Механічні властивості ПЕНТ та композитів ПЕНТ/ГК [97]

| Композиція            | Робота ударного руйнування, | Міцність при розриві, | Видовження при розриві, |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|
|                       | Дж/м                        | МПа                   | %                       |
| ПЕНТ                  | 552                         | 28,0                  | 800                     |
| ПЕНТ/ГК 60/40         | 173                         | 12,1                  | 33                      |
| ПЕНТ/КЕВА 60/40       | не руйнувалась              | 13,7                  | 736                     |
| ПЕНТ/КОЕ 60/40        | не руйнувалась              | 14,8                  | 890                     |
| ПЕНТ/ГК/КЕВА 60/30/10 | 151                         | 11,8                  | 50                      |
| ПЕНТ/ГК/КЕВА 60/20/20 | 175                         | 11,2                  | 82                      |
| ПЕНТ/ГК/КЕВА 60/10/30 | 195                         | 10,9                  | 508                     |
| ПЕНТ/ГК/КОЕ 60/30/10  | 234                         | 12,3                  | 66                      |
| ПЕНТ/ГК/КОЕ 60/20/20  | 417                         | 12,1                  | 129                     |
| ПЕНТ/ГК/КОЕ 60/10/20  | не руйнувалась              | 12,0                  | 610                     |

рядом властивостей, по-перше, вони мають вуглеводневу природу, яка сприяє хорошій сумісності з гумовою складовою композицій [90, 91], по-друге, вони характеризуються низькою в'язкістю і, маючи рідку консистенцію, легко розподіляються на поверхні фаз, чим сприяють доброму змішуванню всіх компонентів суміші, по-третє, РК легко піддаються функціоналізації, отже, до складу каучуку може бути введена необхідна функціональна група (гідроксильна, карбоксильна, епоксидна, амідна та ін.), яка сприятиме сумісності ГК із термопластичною матрицею, забезпечуючи, тим самим, високі експлуатаційні характеристики композитів. Природу функціональних груп, їх вміст у РК можна регулювати в широких межах, вони кополімеризуються з утворенням статистичних чи щеплених блоккополімерів, до них легко прищеплюються низькомолекулярні продукти або полімерні ланцюги [92], при цьому їхні властивості залежать також від будови мономерної ланки, молекулярної маси, мікроструктури, в'язкості і т. д. [91]. Із літературних джерел відомо [92], що модифікація еластомерів олігомерними добавками – один зі способів регулювання їхніх властивостей. При цьому істотно змінюються характеристики виробів, отриманих із використанням каучук-олігомерних композицій, такі як еластичність, міцність, твердість, динамічні та втомні характеристики і т.д.

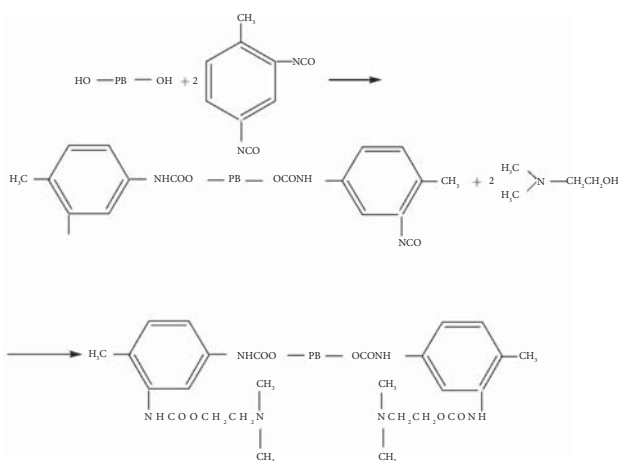
Введення епоксидних груп в акрилонітрильний каучук із подальшим використанням його як компатибілізатора для системи ВПЕ–ГК, автори роботи [93] проводили за допомогою пероксиду водню. Реакцію для кополімеру ізопрену з акрилонітрилом проводили в розчині ізопропилового спирту. Вміст епоксидних груп у твердому каучуці становив 13,4 %. Схема функціоналізації кополімеру ізопрену з

акрилонітрилом наведена нижче:



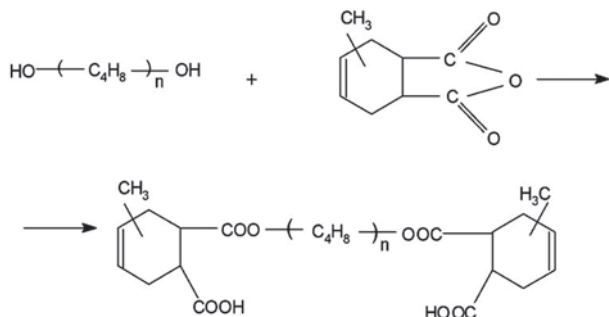
Дослідження фізико-механічних властивостей композитів показали, що отримані зразки характеризуються покращеними міцнісними характеристиками.

Автори патенту [94] використали як компатибілізатор рідкий каучук з кінцевими третинними аміногрупами, який синтезували на основі бутадієнового каучуку за 1,1 %-вого вмісту гідроксильних груп. Провели типовий синтез через макродіізоціанат за реакцією з ТДІ. Додавання компатибілізатора дало змогу вдвічі підвищити міцність при розриві та відносне видовження. Схема синтезу подана нижче:

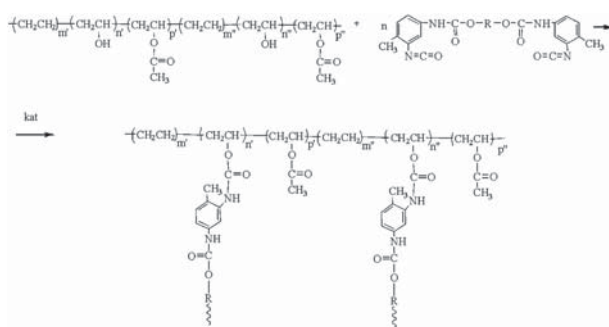


Як компатибілізатори для гумонаповнених ПКМ використовували олігомери з карбоксильними групами, що сприяло значному покращенню фізико-механічних властивостей

гумопластів [93]. Для цього використовували гідроксилвмісний олігоізопрен (вміст гідроксильних груп 2,4 %), який отримано в розчині *n*-бутилового спирту з використанням пероксиду водню як ініціатора. Для синтезу використовували ізометилтетрагідрофталевий ангідрид. Схема синтезу олігомерів із карбоксильними групами має такий вигляд:



У роботі [95] при створенні композиційних полімерних матеріалів на основі ВПП і ГК як компатибілізатори використовували модифікований КЕВА, який отримали в результаті реакції уретанотворення між ОН-групами попередньо гідроксильованого КЕВА 4055 і NCO-групами МДІ (синтезованого у результаті взаємодії олігодієнового каучуку з кінцевими ОН-групами KRASOL LBH-3000 та ТДІ). Схема реакції наведена нижче:



де R:  $-(CH_2-CH=CH-CH_2)_q$ ;  $n=(n'+n'')/2$ .

У результаті реакції утворюється розгалужений полімер при взаємодії МДІ з різними молекулами гідроксилвмісного КЕВА, також можливе утворення циклічних структур взаємодією МДІ низькомолекулярного синтетичного каучуку з однією молекулою гідроксилвмісного КЕВА. Фізико-механічні властивості отриманих композитів характеризуються покращеними міцнісними характеристиками. Для композиту, який містить ВПП і ГК, при використанні як компатибілізатора КЕВА, модифікованого МДІ, ефективна концентрація

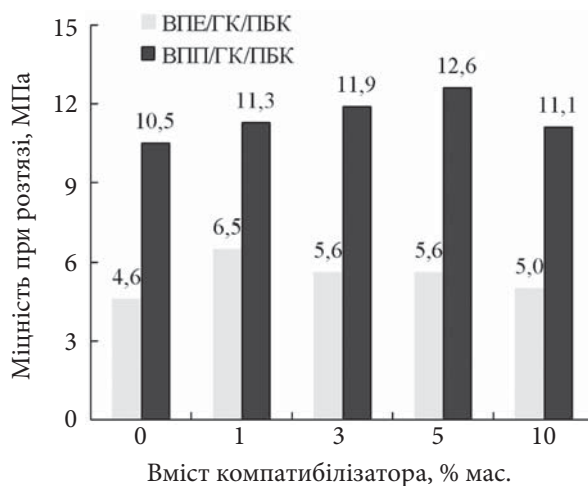


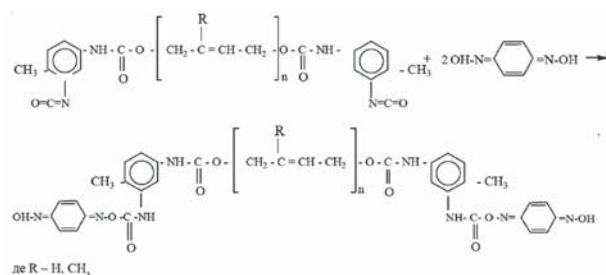
Рис. 2. Залежність міцності при розтязі композитів (60 % ВПЕ+40 % ГК) і (60 % ВПП+40 % ГК) від вмісту в них ЛБК на основі реакційноздатних олігомерів лляної олії

становить 3 мас. %, міцність при розриві при цьому на 20 % вища міцності немодифікованого композиту і становить 12,6 МПа.

Введення кополімеру полі(етилен-ко-октену-1) у суміш ПЕ-ГК [86] приводить до зростання його  $T_{СК}$ , що свідчить про зменшення сегментальної рухливості макромолекул кополімеру. Автори роботи вважають, що полі(етилен-ко-октен-1), який розчиняється в аморфній фазі ПЕ і практично не утворює, внаслідок будови макромолекул, кристалічної фази, здатний розташовуватися на межі розділу фаз ПЕНТ-ГК (наслідком чого є підвищення його  $T_{СК}$ ) і покращувати сумісність компонентів суміші.

У роботі [52] для модифікації гумопластів використані макродіізоціанат (МДІ) та блокований МДІ, синтезовані на основі низькомолекулярного дієнового каучуку. При введенні МДІ до суміші ГК і ВПЕ за співвідношення компонентів 1:1 отримали композити, які характеризувалися низькими фізико-механічними властивостями, що автори [52] пояснили взаємодією ізоціанатних груп із вологою повітря, а не з функціональними групами ГК і ВПЕ. Причому фізико-механічні властивості залежали від порядку змішування модифікатора з компонентами гумопластичної композиції. Так, при змішуванні модифікатора з ГК міцність при розриві та видовження вищі, ніж при змішуванні з ВПЕ, оскільки каучук і

гума мають подібну природу, тому краще сумісні й мають можливість хімічної взаємодії. Для унеможливлення взаємодії модифікатора з вологою повітря під час підготовки гумопластичної композиції були синтезовані блоковані МДІ на основі олігодієндізоціанату та *n*-хінондіоксиму за схемою:



Введення блокованого МДІ у вказану вище суміш ГК і ВПЕ підвищує показники розривної міцності та видовження при розриві у 2,0–2,5 раза. Такий ефект був пояснений тим, що за температури 120 °С відбувається розблокування олігодієндіуретаноксиму, в результаті чого утворюються макродіізоціанат і *n*-хінондіоксим. Далі макродіізоціанат реагує з функціональними групами, наявними у ГК і ВПЕ, в результаті чого утворюються додаткові хімічні зв'язки, які сприяють структуруванню гумонаповненого композиту. Отримані результати показали перспективність використання блокованих МДІ на основі низькомолекулярного дієнового каучуку як модифікаторів гумопластичних матеріалів.

За умов обмеженості ресурсів нафти у світі великого значення для розвитку полімерної хімії та отримання полімерних матеріалів набувають природні, відновлювальні, екологічно безпечні джерела полімерної сировини, зокрема рослинні олії. Крім застосування в харчовій промисловості рослинні олії використовуються для виробництва покриттів, фарб, пластифікаторів, мастильних матеріалів та агрохімікатів [96, 97]. Дослідження з модифікації рослинних олій дали змогу синтезувати нові реакційноздатні олігомери, які використовують як подовжувачі, отверджувачі, вихідні реагенти для розробки полімерів і кополімерів, агенти компатибілізації та модифікувальні добавки [97–99].

Наявність подвійних зв'язків у будові тригліцеридів жирних кислот і реакційноздатних олігомерів на їх основі дає змогу використовувати останні для модифікації гум. Зокрема,

шляхом обробки соняшникової, лляної, рицинової олій та відходів їх виробництва і переробки гідразингідратом були отримані гідразиди кислот, які використані як модифікатори гумових сумішей [97]. Встановлено, що введення до складу гумових сумішей гідразидів жирних кислот покращує міцність, підвищує динамічні показники, опір розростанню тріщин, при цьому зберігаючи інші характеристики композицій.

Як компатибілізатори при створенні композиційних полімерних матеріалів на основі систем ВПЕ/ГК і ВПП/ГК, були синтезовані прищеплені блоккополімери (ПБК) із використанням функціоналізованого КЕВА та моноізоціанатуретану на основі реакційноздатних олігомерів соєвої та лляної олій [95]. ПКМ формували методом екструзії з подальшим пресуванням зразків для визначення їхніх властивостей. На рис. 2 подані результати фізико-механічних досліджень.

За результатами проведених фізико-механічних випробувань отриманих композитів встановлено, що  $\sigma_p$  зростає на 20 % (для ПКМ на основі ВПП) і на 40 % (для ПКМ на основі ВПЕ) та залежить від кількості введеного ПБК. Показано, що ефективні концентрації введених компатибілізаторів становлять 3 і 5 мас. % для композитів на основі ВПП і 1% мас. % для композитів на основі ВПЕ. Зростання розривної міцності композиційних полімерних матеріалів автори пояснюють наявністю у їх складі ПБК і фрагментів, які близькі за хімічною будовою компонентам полімерної матриці, що уможливили підвищення сумісності складових ПКМ, наявністю реакційноздатних груп і подвійних зв'язків, які сприяють утворенню фізичних, а також хімічних взаємодій між компонентами полімерної матриці та ін.

## Висновки

Проведений огляд робіт, присвячених дослідженням актуальних питань рециклінгу полімерних матеріалів, показав, що перспективними напрямками використання полімерних відходів є розробка полімерних композитів на їх основі та методів і механізмів їх модифікації й компатибілізації. Такий підхід дає можливість створювати нові матеріали з комплексом цінних характеристик та одночасно вирішувати

ряд питань соціального і економічного характеру, пов'язаних із захистом навколишнього середовища та економією первинних ресурсів. Використання вторинних термопластів і гумової крихти з відпрацьованих шин для створення полімерних композиційних матеріалів дає можливість отримувати матеріали з покращеними експлуатаційними властивостями. Як і в будь-якому полімерному композиті визначальним фактором функціонування цієї системи як матеріалу є утворення міцного адгезійного зв'язку між полімерною матрицею та наповнювачем. Структура й властивості перехідного шару, що утворюється, є важливим фактором для надання бажаних властивостей композиту в цілому. І саме цей аспект першочерговий при створенні та регулюванні взагалі

будь-яких характеристик композиційних матеріалів. Цілеспрямована розробка різноманітних методів модифікації та компатибілізації вторинних полімерних матеріалів (полімерних відходів) уможлиблює створення нових композитів із покращеними функціональними характеристиками, де особливе місце займають гумонаповнені полімерні композити. Повторне використання полімерних і еластомерних відходів знижує суспільні видатки на утримання звалищ відходів і на охорону довкілля та підвищує ефективність використання полімерної сировини, що підкреслює важливість і багатогранність наукових досліджень, спрямованих на вирішення проблем використання полімерних відходів, їх економічну й екологічну доцільність.

## REFERENCES

1. *Kompaniya* ООО «Upakovano.ru». [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupu: <http://www.upakovano.ru>, 2005.
2. Arshad M., Zubair M., Saadman S.R., Ullah A. Polymers for advanced applications. *Polymer Science and Nanotechnology. Fundamentals and Applications*, 2020: 325–340. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00014-5>.
3. Бу'ко А.Е. Український ринок утилізації полімерних відходів і ключеві тенденції його розвитку. *Molodiy vcheniy*, 2015, 17, no. 2: 139–142. <https://doi.org/10.1080/10999949.2015.1125220>.
4. Krapiva S. Pavlov K. Othodnoy manevr [Elektronniy resurs]. Rezhim dostupa: [http://www.business.ua/articles/konyuktura/Othodnoy\\_manevr-76149](http://www.business.ua/articles/konyuktura/Othodnoy_manevr-76149). *Biznes*, 2014, no.40: 1131.
5. Gostev A. [Elektronniy resurs] Rezhim dostupu: <http://www.svoboda.org/a/31017547.html>. *Atlas mira*, 2020.
6. Biron M. Recycling: The First Source of Renewable Plastics. In book: *Industrial applications of Renewable Plastics. Environmental, Technological, and Economic Advances*. 2017: 67–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48065-9.00003-0>. ISBN 978-0-323-48065-9.
7. Tveritnikova I.S. Kirsh I.A., Pomogova D.A., Bannikova O.A., Beznaeva O.V., Romanova V.A. Polyolefin-Based Multi-layer Packaging Material Modified by Ethylene Propylene Copolymer in Food Storage. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2019, 49, no.1: 135–143. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2019-1-135-143>.
8. Gul V.E. Povyshenie effektivnosti ispolzovaniya vtorichnykh polimernykh materialov. *Plasticheskie massy*, 1986, no. 6: 8–10.
9. Strelkova L.D., Fedoseeva G.T., Minsker K.S. Fotohimicheskoe starenne zhestkogo PVH. *Plasticheskie massy*, 1976. no. 7: 72–73.
10. Kirilova E.I., Shulgina E.S. Starenne i stabilizatsiya termoplastikov. Leningrad: Himiya, 1988: 240.
11. Bryik M.T. Destruktsiya napolnennykh polimerov. Moskva: Himiya, 1989: 192.
12. Nakanasi K. Infrakrasnyye spektry i stroenie organicheskikh soedineniy. Moskva: Mir, 1965: 216.
13. Golovanov A. V., Popova M. I., Markov V. A. [i dr.]. Sravnitelnyy analiz relaksatsionnykh svoystv pervichnogo i vtorichnogo polipropilena. *Plasticheskie massy*, 2009, no.6: 40–45.
14. Bazunova M. V., Ishyarova G. R., Sharipova G. M., Zaharov V. P. Issledovanie vozmozhnosti ispolzovaniya vtorichnogo polipropilena v sostave kompozitsionnykh materialov. *Doklady Bashkirskogo universiteta*, 2018, 3, no.1: 18–26.
15. Mingaleev M.S., Levin B.C., Chernikov V.V., Kovaleva R.I. Proizvodstvo i pererabotka plastmass i sinteticheskikh smol. Moskva.: NIITEHIM, NIIPM, 1979, no. 1: 40–44.
16. Levin B.C., Pishoha G.P. Vtorichnaya pererabotka i ispolzovanie poliamidov. Ratsionalnoe ispolzovanie materialnykh resursov.- Moskva: TsNIITEMS, 1974: 26.
17. Kagan D.F. Tyulina P.M., Levina N.M. Orientatsiya mnogosloynnykh plenok. *Plasticheskie massy*, 1981, no. 9: 39–42.
18. Shtarke L. Ispolzovanie promyshlennyykh i bytovyykh othodov plastmass. Leningrad: Himiya, 1979: 334.
19. Mikulonok I.O. Tekhnologichni osnovy pereroblennia polimernykh materialiv [Elektronni resurs]. Elektronni tekstovi dani (1 fail: 7,21 Mbait). Kyiv: KPI im. Ihoria Sikorskoho, 2020: 292. Rezhim dostupu: <https://ela.kpi.ua/bit>



- stream/123456789/35084/1/Pereroblennia-polimernykh-materialiv\_NavchPosib.pdf.
20. *Jimjing Qu, Zhaoxia H., Xianwu C.* Industrial-Scale Polypropylene-Polyethylene Physical Alloying Toward Recycling. 2022, **9**: 95-100. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.021>.
  21. *Volkov V.P., Zelenetskiy A.N., Sizova M.S. [i dr.]*. Mehanohimicheskaya modifikatsiya polietilena viniltrialkoksilanami. *Plasticheskie massy*, 2004, no. 10: 33--38.
  22. *Rahimi A., Garcia J.M.* Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews Chem.*, 2017, **6**, no 1: 1--11. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0046>.
  23. *Maris J., Bourdon S., Brossard J.-M., Cauret L., Fontaine L., Montembault V.* Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, **147**: 245-266. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001>.
  24. *Ananeva V.V., Kirsh I.A., Gubanova M.I., Kozmin D.V., Semenov G.V.* Modifikatsiya polietilena, initsiirovannaya ultrazvukom. *Plasticheskie massy*, 2008, no. 6: 7-8.
  25. *Shibirin O.V.* Vpliv molekulyarnoy ta nadmolekulyarnoy strukturi na fotohimichnu modifikatsiyu poliolefiniv i sumishey na yih osnovi: avtoref. dis. na zdobuttya stup.kand. him. nauk: spets. 02.00.06 – "Himiya visokomolekulyarnih spoluk". Kiev, 1999: 20.
  26. *Andrianov K.A., Bulgakov V.Ya., Hananashvili L.M.* Termohimicheskoe modifikatsirovanie poliolefinov poliorganosiloksanovyimi zhidkostyami. *Plasticheskie massy*, 1968, no. 7: 12-19.
  27. *Kirsh, I.A., Chalyih T.I.* Ultrazvukovaya obrabotka rasplavov polimerov razlichnoy himicheskoy prirody. *Izvestiya VUZov. Himiya i himicheskaya tehnologiya*, 2015, no. 3: 65-69.
  28. A.s. SSSR № 1131210. C08J 11/04, C08L 23/30. Polimernaya kompozitsiya № 3671633/23. V.S. Levin, A.P. Kalitina, V.K. Lomakin, I.P. Neelov. Publ. 30.10.1993. Byul. no. 39-40.
  29. Pat RF 2007428, MPK C08L 43/02, C08L 23/06, C08K5/14. Polimernaya kompozitsiya na osnove vtorychnogo polietilena nizkogo davleniya. Grayf. R.M., Kochetkov I.A., Bochkareva L.N., Lobacheva G.K., Lyisenko M.V. Publ. 15.02.1994.
  30. *Myshak V., Seminog V., Dmytrieva T., Bortnitsky V.* The study of the process of modification of secondary polyethylene with hexamethylenetetramine. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, **10**, no. 3: 299-304. <https://doi.org/10.23939/chcht10.03.299>.
  31. Pat RF 2286997, MPK C08J 11/04. Polimernaya kompozitsiya. V.B. Yurhanov. Publ. 10.11.2006. Byul. no. 10.
  32. Pat. RF 2002769. MPK C08L27/24, C08L23/06, C08K5/14, C08J11/04. Polimernaya kompozitsiya. G.K. Lobacheva, S.N. Bondarenko, V.A. Ulitskiy, E.I. Merkulov, A.E. Vasilvitskiy. Publ. 15.11.1993.
  33. Pat RF 2051986, MPK C23C4/04, B29C33/62. Sposob polucheniya antikorrozionnogo polimernogo pokrytiya. V.A. Ulitskiy, G.K. Lobacheva, S.N. Bondarenko, E.I. Merkulov, A.E. Vasilvitskiy. Publ. 10.01.1996.
  34. Pat RF 2177012, MPK C08L 23/12, C08K 5/16, C08K5/04. Polimernaya kompozitsiya. S.S. Galibeev, V.P. Arhireev, A.M. Kochnev, R.R. Shkalikova. Publ. 20.12.2001. Byul. no. 11.
  35. *Kahramanov N.T., Meyralieva N.A., Kahramanly Yu.N.* Tehnologicheskie parametryi litya pod davleniem napolnennyih prirodnyim tseolitom kompozitsiy polipropilena. *Plasticheskie massy*, 2011, no. 6: 57-59.
  36. *Byikov E.A., Degtyaryov V.V.* Sovremennyye napolniteli - vazhnyiy faktor povysheniya konkurentosposobnosti kompozitov. *Plasticheskie massy*, 2006, no. 1: 32-5-36.
  37. *Temimi-Maaref N., Burr A., Billon N.* Razrushenie kompozitov na osnove polipropilena: eksperiment i modelirovanie. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya*, 2008, **50**, no.5: 850-861. <https://doi.org/10.1134/S0965545X08050106>.
  38. *Volkov A.M., Ryzhikova I.G., Agafonova A.I. [i dr.]*. Mineralnopolnennyye kompozitsii polipropilena. Vozmozhnosti sovershenstvovaniya svoystv malymi dobavkami polimernykh kompatibilizatorov. *Plasticheskie massy*, 2004, no. 5: 22-26.
  39. *Gorbatkina Yu. A., Timofeeva V. A., Zarhina T.S. [i dr.]*. Adegzionnyye svoystva kompozitsii polipropilena s obrabotannym shungitovym napolnitelem. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya*, 2005, **47**, no. 10: 1812-1821. <https://doi.org/10.1007/s10699-005-3005-6>.
  40. *Spiglazov A.B., Stavrov V.P.* Vliyanie razmerov drevesnykh chastits i stepeni napolneniya na tekuchest kompozitsiy s polipropilenom. *Plasticheskie massy*, 2004, no. 12: 50-52.
  41. *Serenko O.A., Goncharuk G.P., Meshkov I.B. [i dr.]*. Svoystva sverhvisokonapolnennykh kompozitov polimer-izmelchennaya rezina. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya*, 2006, **48**, no. 1: 80-89. <https://doi.org/10.1134/S0965545X0601010X>.
  42. *Serenko O.A., Goncharuk G.P., Bazhenov S.L.* Plastichno-plastichnyy perehod v dispersno-napolnennykh kompozitakh na osnove termoplastichnykh polimerov. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya*, 2006, **48**, no. 6: 959-969.
  43. *Serenko O.A., I.N. Nasrullaev, G.L. Goncharuk [i dr.]*. Vliyanie temperatury na svoystva rezinoplastov na osnove polietilena sredney plotnosti. *Plasticheskie massy*, 2004, no. 7: 6-10.
  44. *Sonnier R., Leroy E., Clerc L. [et al.]*. Polyethylene/ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology

- and oxidation on mechanical properties. *Polymer Testing*, 2007, **26**: 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.011>.
45. Zhang Sh.L., Xin Z.X., Zhang Z. X. [et al.]. Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder. *Waste Management*, 2009, **29**: 1480–1485. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.10.004>.
  46. Fainleib A., Grigoryeva O., Youssef B., Saiter J-M. Utilization of tire rubber and recycled polyolefins into thermoplastic elastomers. In book: *Recent Developments in Polymer Recycling*. A. Fainleib, Grigoryeva O. (Ed.), India, 2011: 1–46. ISBN:978-81-7895-524-7.
  47. Wang Y-H, Chen Y-K, Rodrigue D. Production of thermoplastic elastomers based on recycled PE and ground tire rubber: morphology, mechanical properties and effect of compatibilizer addition. *Int. Polym. Proc.*, 2018; **33**: 525–534. <https://doi.org/10.3139/217.3544>.
  48. Fazli A., Rodrigue D. Effect of Ground Tire Rubber (GTR) Particle Size and Content on the Morphological and Mechanical Properties of Recycled High-Density Polyethylene/GTR Blends. *Recycling*, 2021, **6**, no. 44. <https://doi.org/10.3390/recycling6030044>.
  49. Bishnu P, Mohanty S., Sanjay Nayak K. Mechanism of Toughening in Rubber Toughened Polyolefin. *Polymer-Plastics Tehnology and Engineering*. 2015, **54**, no. 5: 462–473. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.958777>.
  50. Wojciechowski A., Michalski R., Kamińska E. Selected methods of utilisations used tires. *Polimery*, 2012, **57**, no. 9: 656–660. <https://doi.org/10.14314/polimery.2012.656>.
  51. Mirmov N.I., Vernyy A.L., Mirmov I.N. Uovershenstvovannaya kriogenno-ozonnaya tehnologiya pererabotki iznoshennykh shin. *Kauchuk i rezina*, 2010, no. 4: 31–34.
  52. Mishak V.D., Lebedev E.V., Seminog V.V. [ta in.]. Polimerni kompozity na osnovi termoplastiv ta dispersnoyi gumovoyi krihty. *Polimerniy zhurnal*, 2006, **28**, no. 3: 246–254.
  53. Boyko T.A., Savel'eva N.V., Pasko N.I. [ta in.]. Dribnodispersna krihta oderzhana metodom visokotemperaturnogo zsvnogo podribnennya. Doslidzhennya vlastivostey. *Himichna promislovist Ukrayiny*, 2003, no. 4: 50–54.
  54. Abbasov A.M., Abbasov L.M., Bilalov Ya.M. Struktura i svoystva poliolefinovih termoplastichnih elastomernih materialov. *Kauchuk i rezina*, 2005, no. 6: 25–29.
  55. Fazli A., Rodrigue D. Thermoplastic elastomers based on recycled high-density polyethylene/ground tire rubber/ethylene vinyl acetate: Effect of ground tire rubber regeneration on morphological and mechanical properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2022, **0**: 1–26. <https://doi.org/10.1177/08927057221095388>.
  56. Shevlyakov A.A, Panferov V.I., Shevlyakov S.A., Markin A.P. Proizvodstvo kompozitsionnykh materialov s ispolzovaniem vtorichnykh othodov v kachestve ishodnogo syrya. *Lesnoy vestnik*, 2011, no. 5: 79–84.
  57. Hejna A., Korol J., Przybysz-Romatowska M., Zelder L., Chmieniicki B., Formela K. Waste tire rubbers as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers. *Waste Management*, 2020, **108**: 106–118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.032>.
  58. Knunyants M.I., Chepel L.M., Kryuchkov A.M. [i dr.]. Vliyanie usloviy polucheniya na svoystva kompozitsiy na osnove polietilena i vulkanizovannykh elastomerov. *Mehanika kompozitnykh materialov*, 1988, no. 5: 927–929.
  59. Prut E.V., Zelenetskiy A.N. Himicheskaya modifikatsiya i smeshenie polimerov v ekstrudere reaktore. *Uspehi himii*, 2001, **70**, no. 1: 72–87. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n01ABEH000624>.
  60. Goncharuk G.P., Knunyants M.I., Serenko O.A. [i dr.]. Mehanicheskie svoystva modifichiroiannykh rezinoplastov na osnove polietilena nizkoy plotnosti i poroshkov rezin. *Kauchuk i rezina*, 1999, no. 2: 9–12.
  61. Bazhenov S.L., Goncharuk G.P., Knunyants M.I. [i dr.]. Vliyanie kontsentratsii chastits rezinyi na mehanizm razrusheniya napolnennogo polietilena vyisokoy plotnosti. *Vyisokomolekulyarnye soedineniya*, 2002, **44**, no. 4: 637–647.
  62. Goncharuk G.P., Bazhenov S.L., Obolonkova E.V. [i dr.]. Vliyanie kontsentratsii chastits rezinyi na mehanizm razrusheniya napolnennogo polipropilena. *Vyisokomolekulyarnye soedineniya*, 2003, **45**, no. 6: 970–977.
  63. Titov D.L., Pershin S.A., Knunyants M.I. [i dr.]. Deformatsionnoe povedenie kompozitsionnogo materiala na osnove polietilena nizkoy plotnosti i poroshkov vulkanizirovannykh rezin. *Vyisokomolekulyarnye soedineniya*, 1994, **36**, no.8: 1354–1357.
  64. Goncharuk G.P. Rezinoplastyi - kompozitsionnyye materialyi na osnove polietilena nizkoy plotnosti i izmelchennykh rezin: diss. kand. him. nauk: 02.00.06. Moskva, 2001: 153.
  65. Avinkin V. S. Mehanicheskie svoystva kompozitsionnykh materialov na osnove termoplastov i chastits rezinyi: diss. kand. him. nauk: 05.17.06. Moskva, 2003: 172.
  66. Scaffaro R., Dintcheva N.T., Nocilla M.A. [et al.]. Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber: mechanical and rheological analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, **90**: 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.022>.
  67. Sonnier R., Leroy E., Clerc L. [et al.]. Compatibilizing thermoplastic/ground tyre rubber powder blends: Efficiency and limits. *Polymer Testing*. 2008, **27**: 901–907. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.07.003>.

68. Li J. Blends of EPDM rubber/thermoplastics: master's thesis. Lulea University of Technology, 2008: 64.
69. Trofimova G.M., Kompaniets L.V., Novikov D.D. [i dr.]. Deformatsionnyye svoystva smesey na osnove izotakticheskogo polipropilena i rezinovoy kroszki. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya*, 2005, **47**, no. 5: 877–880.
70. Volfson S.A., Nikolskiy V.G. Tverdofaznoe deformatsionnoe razrushenie i izmelchenie polimernykh materialov. Poroshkovyye tehnologii. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya*, 1994, **36**, no.6: 1040–1056.
71. Lu Li-bo, Chen Ying-hong, Wang Qi. Polypropylene/ground tire rubber/polyolefin elastomer composite prepared by solid state shear milling. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 2010, **26**, no. 5: 119–122.
72. Koning C., Van Duin M., Pagnouille C., Jerome R. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Prog. Polym. Science*, 1998, **23**, no. 4: 707–757. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3).
73. Tolstov A.L. Sintez i fiziko-himicheskie svoystva termoelastoplastov so strukturoy poluvzaimopronikayuschih polimernykh setok na osnove modifitsirovannykh polietilenov i kauchukov: dis. na soiskanie nauch. step. kand. him. nauk: 02.00.06. Kyev, 2005: 132.
74. Zaikin A.E., Bobrov G.B. Kompatibilizatsiya smesey nesovmestimyykh polimerov napolneniem. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya*, 2012, **54**, no. 8: 1275–1282. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12070085>.
75. Kelnar I., Khunova V., Kotek J. [at el.]. Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide-6 nanocomposite. *Polymer*, 2007, **48**, no. 18: 5332–5339. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.062>.
76. Hasnah K.S., Khalina A., Ali A. [at el.]. The effect of Eva on composite that made of PP nanoclay. *Key Engineering Materials*, 2011, **462-463**: 925–930. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.462-463.925>.
77. Jiang J., Zang K., Wu G. Effect of organoclays on the morphology and thermal expansion of PA6/SEBS alloy. *Polymer Composites*, 2011, **32**, no. 12: 2010–2016. <https://doi.org/10.1002/pc.21234>.
78. Acharya H., Kuila T., Srivastava S.K. [at el.]. Effect of layered silicate on EPDM/EVA blend nanocomposite: Dynamic mechanical, thermal, and swelling properties. *Polymer Composites*, 2008, **29**, no. 4: 443–450. <https://doi.org/10.1002/pc.20433>.
79. Ponomaryova N.R., Obolonkova E.S., Goncharuk G.P. [i dr.]. Vliyanie formy i chastity napolnitelya na harakter razrusheniya kompozitov na osnove polipropilena. *Plasticheskie massy*, 2010, no. 2: 15–18.
80. Rajalingam P., Sharpe J., Baker W.E. Ground Rubber Tire/Thermoplastic Composites: Effect of Different Ground Rubber Tires. *Rubber Chemistry and Technology*, 1993, **66**, no. 4: 664–677. <https://doi.org/10.5254/1.3538337>.
81. Kim J.I., Ryu S.H., Chang Y.W. Mechanical and dynamic mechanical properties of waste rubber powder/HDPE composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**, no. 12: 2595–2602. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000919\)77:12<2595::AID-APP60>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000919)77:12<2595::AID-APP60>3.0.CO;2-C).
82. Radheshkumar C., Karger-Kocsis J. Thermoplastic dynamic vulcanisates containing LDPE, rubber, and thermochemically reclaimed ground tyre rubber. *Plast. Rubber Comp*, 2002, **31**, no. 3: 99–105. <https://doi.org/10.1179/146580102225003074>.
83. Li Y., Zhang Y., Zhang Y. Mechanical properties of high-density polyethylene/scrap rubber powder composites modified with ethylene-propylenediene terpolymer, dicumyl peroxide, and silicone oil. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **88**, no. 8: 2020–2027. <https://doi.org/10.1002/app.11907>.
84. Mishak V.D., Seminog V.V., Ostapyuk S.M. [ta in.]. Vpliv dobavok kopolimeru etilenu z vinilatsetatom na fiziko-mehanichny vlastivosty kompozitiv na osnovi vtorinnogo polietilenu i dispersnoyi gumovoyi krihti. *Polimerniy zhurnal*, 2007, **29**, no. 4: 320–327.
85. Serenko O.A., Avinkin B.C., Vdovin M.Yu. [i dr.]. Vliyanie sopolimera etilena s vinilatsetatom na deformatsionnyye svoystva kompozitsii polietilen nizkoy plotnosti-elastichniy napolnitel. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya*, 2001, **43**, no. 2: 246–251.
86. Li Y., Zhang Y., Zhang Y. Morphology and mechanical properties of HDPE/SRP/elastomer composites: effect of elastomer polarity. *Polymer Testing*, 2004, **23**, no. 1: 83–90. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00065-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00065-5).
87. Oliphant K., Baker W.E. The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends. *Polymer Engineering & Science*, 1993, **33**, no. 3: 166–174. <https://doi.org/10.1002/pen.760330307>.
88. Pramanik P.K., Baker W.E. Toughening of ground rubber tire filled thermoplastic compounds using different compatibilizer systems. *Plastics, rubber and composites processing and applications*, 1995, **24**, no. 4: 229–237.
89. Choudhury N.R., Bhattacharya S.N. Effect of compatibilisation on mechanical and rheological properties of ground rubber tyre – polyethylene blends. *Plastics, rubber and composites processing and applications*, 1996, **25**, no. 9: 448–457.
90. Stark F.J., Tread J. Compounds containing high concentrations of surface treated particulate. *Rubber World*, 1989, **200**, no. 1: 18–22.
91. Mogilevich M.M. Turov B.S., Morozov Yu.L. [i dr.]. Zhidkie uglevodorodnyye kauchuki. Moskva: Himiya, 1983: 200.
92. Tutorskiy I.A. Potapov E.E., Shvarts A.G. Himicheskaya modifikatsiya elastomerov. Moskva: Himiya, 1993: 304.

93. Ermolchuk L.V. Sintez ta vlastivosti funktsionalizovanih ridkih kauchukiv ta yih kompozitsiy z vtornimiy polimernimiy napovnyuvachamy. Avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya kand. him. nauk: spets. 02.00.06. Kyiv, 2010: 20.
94. Pat UA na korisnu model № 52062. MKP C 08L 23/06 C08K 5/00. Polimerna kompozitsiya „Gumoplast”. L.V. Ermolchuk, V.K. Grischenko, V.P. Boyko, E.V. Lebedev, V.D. Mishak. Publ. 10.08.2010. Byul. no. 5.
95. Sirik O.M. Sintez i vlastivosti modifikovanih kompatibilizatoriv na osnovi kopolimeriv etilenu z vinilatsetatom, oligomeriv roslinnyh oliy, nizkomolekulyarnogo kauchuku ta kompozitiv z yih vikoristanniam: dis. na zdobuttya stup. kand. him. nauk: spets. 02.00.06. Kyiv, 2013: 157.
96. Syisyuk V.G., Bubnova A.S., Grischenko V.K., Daviskiba P.M., Ostapyuk S.N. Issledovanie protsessov vyisyihaniya i vozmozhnostey modifikatsii rastitelnyh masel dlya alkidnyh smol. *Polimerniy zhurnal*, 2007, **29**, no. 1: S. 30–36.
97. Shevchenko V.V., Barantsova A.V., Grischenko V.K., Bus'ko N.A. Sintez reaktsiyozdatnih oligomeriv z funktsionalnimi grupami ta polimeriv na osnovi roslinnyh oliy. *Polimerniy zhurnal*, 2011, **33**, no. 2: 159–164.
98. Fuks I.G., Evdokimov A.Yu., Dzhamalov A.A. Rastitelnyie masla i zhyvotnyie zhiry syr'ye dlya prigotovleniya tovarnyh smazochnyh materialov. *Himiya i tehnologiya topliv i masel*, 1992. no. 4: 36–39.
99. Desroches M., Escouvois M., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polymer Reviews*, 2012, **52**, 1: 38–79. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>.

Received 19.09.2022

V.V. Seminog,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine  
e-mail: seminogv@ukr.net

V.D. Myshak,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine  
e-mail: Myshak.V.D@nas.gov.ua

#### RECYCLING, MODIFICATION AND DEVELOPMENT OF NEW COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYMER WASTE

The review article considers the current problem of environmental pollution with polymer waste. To solve one of the highest priority tasks, their recycling is considered, which is advisable from an economic, practical and scientific point of view. An assessment of the resources of secondary polymeric raw materials was made. The main ways of utilization of polymeric waste are given. The features of polymer waste recycling methods are determined. The issues of modification of polymer wastes are considered and the main methods of compatibilization of polymer mixtures are shown. Particular attention is paid to the methods and mechanisms of compatibilization of polymer composites based on recycled thermoplastics and crumb rubber from waste tires as a means of obtaining new composite polymer materials with valuable performance properties. The dependence of the properties of polymer composites on the filler concentration, particle size and shape, surface treatment methods, type and content, modifying additives and compatibilizers is shown. The creation of polymer composites based on secondary polymers and fillers of various nature contributes to the solution of social and economic problems of polymer waste.

*Keywords:* polymer waste, secondary polyethylene, rubber crumb, compatibilization, polymer composites.