

УДК 620.022

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**Ивановский С.К., Ишкuvatова А.Р., Трифонова К.В.***Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, e-mail: iar_1994@mail.ru*

В данной статье рассмотрены технологические аспекты получения молекулярных полимерных композиций из вторичного сырья. Показано, что полимерные отходы – это ценное сырье, которое можно регенерировать и повторно использовать для получения различных композиционных материалов. Представлены термодинамические и химические аспекты совместимости полимеров, которые необходимо учитывать при получении полимерной композиции. Проанализированы два подхода к конструированию совместимых полимер-полимерных систем. Рассмотрены термодинамические условия совместимости полимеров и получения композиций на их основе. Сделан вывод, что изучение влияния различных факторов на структуру и как следствие, на свойства полимер-полимерных систем позволит направленно регулировать ряд характеристик полимер-полимерной системы.

Ключевые слова: полимерные материалы, полимерные отходы, композиционные материалы, полимер-полимерная композиция, термодинамическая совместимость полимеров

TECHNOLOGICAL AND THERMODYNAMIC MOLECULAR ASPECTS OF OBTAINING POLYMERIC COMPOSITIONS**Ivanovsky S.K., Ishkuvatova A.R., Trifonova K.V.***Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: iar_1994@mail.ru*

In this article technological aspects of receiving molecular polymeric compositions from secondary raw materials are considered. It is shown that polymeric waste is valuable raw materials which can be regenerated and reused for receiving various composite materials. Thermodynamic and chemical aspects of compatibility of polymers which need to be considered when receiving polymeric composition are presented. Two approaches to designing compatible polymer – polymeric systems are analysed. Thermodynamic conditions of compatibility of polymers and receiving compositions on their basis are considered. The conclusion is drawn that studying of influence of various factors on structure and as a result, on properties polymer – polymeric systems will allow is directed to regulate a number of characteristics polymer – polymeric system.

Keywords: polymeric materials, polymeric waste, composite materials, polymer – polymeric composition, thermodynamic compatibility of polymers

В современном мире существует свыше 400 различных видов пластмассовых отходов. Универсального решения экологической проблемы не найдено до сих пор, поэтому идея радикального решения проблемы отходов остается актуальной. Из-за специфических свойств полимерных материалов, которые не подвергаются гниению, коррозии, а при сжигании полимеров образуется токсичная зола и газы, такие как аммиак, оксиды азота, хлороводород, диоксины, – проблема их утилизации носит, прежде всего, экологический характер. Наряду с этим возникают экономические проблемы, так как постепенно возрастают потребности в удешевлении сырья для производства полимеров [5, 9].

Полимерные отходы – это ценное сырье, которое можно регенерировать и повторно использовать для получения полимерных материалов или как сырье для получения мономеров, олигомеров, смазочных масел, строительных материалов, и, наконец, как топливо.

Поэтому, в последнее время, большой интерес представляет собой вторичная пе-

реработка с получением материалов, продуктов, изделий, пригодных к дальнейшему использованию. В странах Западной Европы наибольшее распространение получили композиционные материалы из отходов полимеров с добавлением различных наполнителей, улучшающих эксплуатационные свойства изделий [3, 10].

В последние десятилетия ассортимент композиционных материалов, изготавливаемых из смесей или сплавов промышленно важных (базовых) полимеров, значительно расширился. Эффективным способом получения новых материалов, обладающих необходимыми свойствами, является смешение двух и более термопластов – сложный физико-химический процесс, протекающий под действием механических и температурных полей. Большинство полимеров несовместимы друг с другом, однако, направленно изменяя их морфологию, можно получать смеси с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками [1, 4].

Другой причиной повышенного внимания к полимер-полимерным композициям является то обстоятельство, что полимер-

ные смеси подобного типа часто образуются в качестве отходов производства, и дешёвые деградировавшие полимерные продукты могут быть использованы повторно. В силу как экономических, так и экологических причин с начала 80-х годов объём утилизации полимерных смесей и сплавов термопластичных материалов значительно вырос. Ужесточение требований к экологической чистоте производства и потребления полимерных продуктов заставляет исследователей сконцентрировать свои усилия на проблемах повторного использования полимерных отходов (60% от общего количества полимерных отходов) [2, 6].

При условии надлежащего разделения, обработки или модификации этих материалов они могут стать доступным и дешёвым источником полимерного сырья, поскольку на их долю в экономически развитых странах приходится примерно 200 млн. т. твёрдых бытовых отходов в год.

Однако ввиду разнородного состава такого сложного сырья в ходе его повторного использования происходит образование ряда несовместимых ингредиентов, физические свойства конечного продукта ухудшаются, материалы становятся хрупкими. Расходы, связанные с развитием техники рециклинга и сортировкой сырья, т.е. с разделением его на отдельные совместимые типы полимеров, существенно увеличивают соотношение цена: свойства по сравнению с таким соотношением в производстве, основанном на использовании смесей первичных полимеров. Разные типы пластиков – термопласты, реактопласты, смесевые композиционные многослойные материалы и т.п. – требуют разного подхода к переработке [8].

Анализируя проблему совместимости полимеров, необходимо учитывать не только термодинамические, но и химические аспекты, а именно взаимодействие между макромолекулами. Существуют два подхода к конструированию совместимых полимер-полимерных систем: путём соединения макромолекул химическими связями (синтез блок-сополимеров, взаимопроникающих сеток, сшивание компонентов смеси) и путём такого изменения химического строения полимеров, которое приводит к отрицательному значению свободной энергии смешения. Если полимеры имеют функциональные группы, способные к сильному взаимодействию, то некоторые из ингредиентов либо модифицируют, изменяя химическое строение мономерных звеньев, либо осуществляют сополимеризацию. При

термодинамической несовместимости компонентов общая кристаллическая решетка не формируется (т.е. совместные кристаллы не образуются). Тем не менее, при этом возможно существование промежуточного (переходного) граничного слоя между ингредиентами полимер-полимерной композиции (ППК) благодаря наличию совместных надмолекулярных структур, особой укладке цепей и отсутствию чётких границ раздела между элементами надмолекулярного порядка (даже в случае кристаллических полимеров). Этим в значительной степени определяется уровень и природа сил адгезионного взаимодействия в системе, на которые сильно влияет площадь истинного контакта фаз, микрореологические процессы и контактные реакции на межфазной границе. Специфика адгезионных взаимодействий зависит и от условий приготовления ППК: например, при механическом смешении компонентов, промежуточные слои образуются только в результате физического взаимодействия их частиц [6].

Один из путей получения новых материалов с улучшенными свойствами – создание микрогетерогенных композиций с регулируемой неоднородностью структуры. К таким материалам относят композиты, одним из ингредиентов которых является полимерные отходы. Экономико-экологический анализ «жизненного цикла» полимеров (включающего их синтез, переработку, повторное применение, и, наконец, окончательную утилизацию отходов) позволил поставить на первое место среди пластиков общего назначения именно ПО, а из их числа полипропилен (ПП) и полиэтилен низкого давления (ПЭНД). Этот выбор определяется также разнообразием смесей сплавов и композитов на основе полимерные отходы.

Во многих случаях, хотя далеко не всегда, в таких системах действительно достигается совмещение ингредиентов на молекулярном уровне. Определение подобных композиций как молекулярных следует воспринимать с известной долей условности, поскольку в процессе получения ППК смешение ингредиентов происходит не только на молекулярном уровне, но и на уровне микрофазовых образований, включающих большое число однотипных макромолекул. Кроме того, в ряде случаев нет возможности чётко разграничить способы получения ППК: многие из них могут образовываться по различным механизмам. В силу этих причин затруднена и формальная классификация ППК [2].

Для понимания специфики систем, включающих ППК, необходимо кратко рассмотреть способы анализа их термодинамических и физико-механических свойств.

Обозначим условно пару полимеров входящих в состав композиции 1 и 2 соответственно.

Использование простых физических смесей полимеров, состоящих из ингредиентов с взаимодополняющим комплексом свойств, не всегда приводит к желаемым результатам из-за термодинамической несовместимости большинства пар полимеров, которая вызвана малой энтропией смешения таких пар.

Поэтому композиции в той или иной мере распадаются на отдельные фазы, характеризующиеся слабой адгезией, что и обуславливает ухудшение свойств композиций.

Необходимым, но недостаточным условием термодинамической совместимости полимеров, является отрицательное значение свободной энергии смешения G_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S, \quad (1.1)$$

Ввиду большой молекулярной массы полимеров изменение энтропии смешения ΔS_m мало, следовательно, чтобы полимеры были совместимыми, изменение энтальпии смешения ΔH_m должно быть или отрицательным, или равным нулю, или иметь очень малое положительное значение.

Согласно развиваемым представлениям лучше всего смешиваются не подобные по строению (составу) ингредиенты, а ингредиенты, в состав которых входят группы, противоположные по функциональности, способные образовывать водородные, донорно-акцепторные ионные, π -связи и другие.

Предлагают удобное уравнение для вычисления свободной энергии смешения полимеров:

$$\Delta g = \Delta G_3 - (\omega_1 \Delta G_1 + \omega_2 \Delta G_2), \quad (1.2)$$

где Δg_x – средняя свободная энергия смешения полимеров друг с другом, отнесённая к 1г смеси; ΔG_3 , ΔG_1 , ΔG_2 – энергии Гиббса смешения полимеров 1,2 и их смеси с общим растворителем соответственно; ω_1, ω_2 – массовые доли полимеров 1 и 2 в ППК.

Во всех случаях смешение является результатом воздействия механического поля на материал, находящийся в рабочей

зоне смесителя. Количественное описание любого процесса переработки полимеров в вязкотекучем состоянии, в том числе и смешение, основано на реологических уравнениях, характеризующих наиболее существенное свойство перерабатываемых материалов – вязкость. В экструдере загруженные компоненты подвергаются сложным воздействиям за счёт сдвига и изменения температурного профиля вдоль цилиндра экструдера. Вязкость и соотношение вязкостей фаз изменяется в зависимости от температуры в процессе перемещения материала вдоль шнека, и диспергирование может произойти на различных стадиях экструзии [7].

Таким образом, изучение влияния различных факторов на структуру и как следствие, на свойства полимер-полимерных систем позволит направленно регулировать ряд характеристик полимер-полимерной системы.

Список литературы

1. Абрамов В.В. Пластмассовые отходы: Сбор, сортировка, переработка // Полимерные материалы – 2001, № 11,12. – М, 2001.
2. Вторичная переработка пластмасс / Ф Ла Мангия (ред); пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова – СПб.: Профессия, 2006.
3. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2; URL: www.science-education.ru/116-12363 (дата обращения: 20.10.2014).
4. Ивановский С.К., Гукова В.А., Ершова О.В. Исследование свойств вспененных композитов на основе вторичных полиолефинов и золы уноса // В сборнике: Тенденции формирования науки нового времени Сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях. отв. редактор А.А. Сукиасян. г. Уфа, республика Башкортостан, 2014. С. 18-24.
5. Ищенко Д.В. Что делать? // Пластикс – 2003. №4. – М, 2003.
6. Луцкейкин Г.А. Релаксационные явления, диэлектрические и динамические механические свойства полипропилена и композиций на его основе / Московская академия приборостроения // Пластические массы – 2001, июнь. – М.: ЗАО НИИ, 2001.
7. Матюшин, Г.А. Утилизация полимерных медицинских изделий одноразового использования: // Экология и промышленность. – 1997, №7.
8. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.: Химия, 1964.
9. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный. 2013. № 5. С. 123 – 125.
10. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В., Ершова О.В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4; URL: www.science-education.ru/118-14200 (дата обращения: 05.11.2014).