

УДК 678.01

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru

Утилизация полимерных отходов является одной из самых актуальных общемировых проблем из-за воздействия мусора на окружающую среду и экологию планеты. Захоронение полимерных отходов на свалках становится все более непопулярным. В результате использования полимерных материалов их физико-механические свойства практически не меняются, поэтому возможна их вторичная переработка. Современным направлением вторичной переработки полимеров является создание композиционных материалов на основе полимерной матрицы. В статье сделан обзор современных полимерных композиционных материалов, приведены их свойства, а также классификация наполнителей, которые значительно снижают стоимость полимерных материалов и изделий из них. Сделан вывод о необходимости работы над созданием новых композитов.

Ключевые слова: утилизация, полимерные отходы, вторичная переработка, композиционный полимерный материал, наполнитель, полимеры

MODERN COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF THE POLYMERIC MATRIX

Ershova O.V., Ivanovskij S.K., Chuprova L.V., Bahaeva A.N.

Federal state budget educational institution of higher education «Magnitogorsk state technical university named after G.I. Nosov», Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

Utilization of polymeric waste is one of the most actual universal problems because of impact of garbage on environment and ecology of the planet. Burial of polymeric waste on dumps becomes more and more unpopular. As a result of use of polymeric materials their physic mechanical properties practically don't change therefore their secondary processing is possible. The modern direction of secondary processing of polymers is creation of composite materials on the basis of a polymeric matrix. In article the review of modern polymeric composite materials is made, their properties, and also classification of fillers which considerably reduce the cost of polymeric materials and products from them are given. The conclusion is drawn on need of work on creation of new composites.

Keywords: utilization, polymeric waste, secondary processing, composite polymeric material, filler, polymers

Утилизация пластиковых отходов является одной из самых актуальных общемировых проблем XXI века из-за воздействия мусора на окружающую среду и экологию планеты. Под давлением национальных законодательств и общественного протеста захоронение полимерных отходов на свалках становится все более непопулярным. Эти факторы, а также экологическая грамотность привели к разработке программ по утилизации изделий из полимерных материалов. Для вторичного использования утилизированных пластмасс достаточно стимулов: экологический аспект, спрос потребителей, требования законодательства и низкая стоимость. Поскольку в результате использования полимерных материалов их физико-механические свойства практически не меняются, то возможна их вторичная переработка [7, 16].

Пластические массы обладают многими ценными физическими и химическими свойствами, а композиты на основе пластмасс (с полимерной матрицей) приобретают дополнительные свойства, которые делают материал еще более полезным с точки зрения эксплуатации и, соответ-

ственно, привлекательным для потребителя. Способом придания дополнительных или улучшения имеющихся свойств является вспенивание композита. Главной целью использования наполнителей является снижение стоимости полимерных материалов и изделий из них [4, 17].

Композиционные материалы (композиты) (от лат. compositio- составление) – многокомпонентные материалы, состоящие из двух или более компонентов, количественное соотношение которых должно быть сопоставимым. Компоненты существенно отличаются по свойствам, а их сочетание должно давать некий синергический эффект, который трудно предусмотреть заранее [11].

Обычно один компонент образует непрерывную фазу, которая называется матрицей, другой компонент является наполнителем. Между ними создается адгезионное или аутогезионное взаимодействие, которое обеспечивает монолитность материала.

Получение композитов позволяет значительно расширить круг полимерных материалов и разнообразие их свойств

уже на основе созданных и выпускаемых промышленностью полимеров. Физико-химическая модификация существующих полимеров, их комбинация с веществами иной природы, иной структуры – один из перспективных путей создания материалов с новым необходимым комплексом свойств [5, 8, 10].

Использование различных смесей полимеров, добавок, наполнителей и способов их обработки, введение их в полимер как в процессе синтеза, так и при переработке позволяет получать полимерные композиционные материалы разной структуры, с требуемым набором эксплуатационных свойств [6].

В зависимости от назначения композиционных полимерных материалов, с целью экономии дорогостоящего сырья, с учетом среды эксплуатации и декоративных требований, можно широко варьировать процентным содержанием исходного сырья и получать изделия с различными физико – механическими показателями, окраской и другими эксплуатационными свойствами.

Поэтому при переработке пластмасс необходимо знать свойства исходного полимерного сырья, добавок, способы их подготовки перед введением в полимер, влияние параметров переработки и разного вида пластмассоперерабатывающего оборудования на технологические и эксплуатационные свойства материалов, условия применения [15].

Современное производство нельзя представить без использования полимерных композиционных материалов в изготовлении тары и упаковки, применяемой в различных отраслях промышленности [3].

Анализ научных статей и технической литературы позволил систематизировать информацию о созданных различных композиционных материалах на основе полимерной матрицы. Приведём некоторые сведения о современных композитах, содержащих вторичное полимерное сырье.

Композиционный материал с отработанными отходами от компакт-дисков, содержащий полиэтилентерефталат и 10–50% поликарбоната, обладает повышенными термостойкостью и сопротивлением ударным нагрузкам, лучшей перерабатываемостью на технологическом оборудовании [14].

Частичная замена полиэтилентерефталата полибутилентерефталатом (этиленгликольная группа заменена на бутиленгликольную) приводит к получению материала с улучшенными свойствами,

в частности, происходит снижение температуры стеклования и плавления, уменьшение полярности и увеличение эластичности [2].

Смеси полиэтилентерефталата с полиэтиленнафталатом (ПЭН) обладают лучшими барьерными свойствами по сравнению с полиэтилентерефталатом. Полиэтиленнафталат – более дорогой материал, но он медленнее кристаллизуется и имеет менее выраженные эффекты старения [2].

Грануляция смеси полиэтилентерефталата с 1–50% совмещающихся с ним сополимеров этилена с акриловой или метакриловой кислотой позволяет получить материал с пониженной степенью кристалличности и ударной вязкостью, в 1,5–2 раза превышающей ударную вязкость исходного полиэтилентерефталата. Аналогичный эффект даёт введение сшитого полиэтилена, полипропилена или их сополимеров.

Композиционный материал на основе полиэтилентерефталатных хлопьев, стекловолокна и различных аддитивов находит применение в электротехнике, машино- и автомобилестроении, а также в других отраслях, где требуются инженерно-технические полимеры с высокими физико-механическими и электрическими свойствами. Полиэтилентерефталат, усиленный стекловолокном имеет следующие свойства: высокая твердость и жесткость; высокое сопротивление ползучести; высокая теплоустойчивость под нагрузкой; хорошие свойства трения и износостойкости; очень хорошие электрические и диэлектрические свойства; высокая химическая стойкость и стойкость к действиям окружающей среды; окрашиваемость поверхности [12].

Из смеси отходов полиэтилентерефталата и поливинилхлорида без сушки получают листы или пленки [9].

Композиция полиэтилентерефталата с полимерным наполнителем (сферическими частицами полистирола и ударопрочного полистирола, полипропилена, добавками АБС– пластика пиротелитового диангидрида) используется в полиграфической, строительной, легкой промышленности для создания шероховатых пленок, листов, волокон, шпагатов [3].

Композиция, состоящая из 80% полипропилена и 20% талька, применяется в производстве товаров народного потребления, бытовой химии [3]. Композиции обладают повышенной ударопрочностью при сохранении модуля упругости и увеличенной теплостойкостью;

Композиции полипропилена, наполненного мелом, стеклом, применяют

в электротехнической, химической промышленности, автомобилестроении, сельскохозяйственном машиностроении [3].

Введение в полиэтилен органических перекисей (дикумила) с последующей вулканизацией приводит к образованию поперечных связей, переводящих его из термопластичного состояния в термореактивное. В этом состоянии полиэтилен не плавится при повышении температуры и не растрескивается под влиянием различных сред. Вулканизированный полиэтилен незначительно деформируется при 150 °С.

Композиции полиэтилена с полиизобутиленом, ацетиленовой сажей и стеариновой кислотой используют в качестве полупроводящих экранов кабелей с полиэтиленовой изоляцией [1].

Анализируя состав композитов, необходимо отметить, что важнейшим элементом структуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются наполнители, имеющие различные функции – от формирования комплекса механических свойств до придания материалу разнообразных специфических свойств, таких как фрикционные, электрические, магнитные и т. п. Поэтому в качестве наполнителей в ПКМ выступают самые разнообразные вещества и материалы, содержание которых также может меняться в очень широких пределах. В этой связи нам представляется целесообразным разделить наполнители на две значительные группы в связи с теми основными функциями, которые они несут в каждом конкретном материале.

Первая группа – собственно наполнители, как правило, в виде частиц ограниченных размеров, введение которых определяет общий комплекс свойств ПКМ, способствует снижению усадки, остаточных напряжений и склонности к растрескиванию.

Вторая группа – это наполнители, оказывающие решающее влияние на прочностные характеристики ПКМ, которые мы назвали армирующими элементами. Армирующие элементы – это, как правило, волокнистые материалы достаточно больших линейных размеров, воспринимающие основную нагрузку, действующую на ПКМ.

В зависимости от химического строения, формы и размеров частиц, а также их агрегатного состояния существует ряд подходов к классификации наполнителей. По своей природе наполнители могут подразделяться на органические и неорганические; по агрегатному состоянию – на твердые, жидкие и газообразные; по их роли в композиционном материале (КМ) – на

усиливающие дисперсные и армирующие; по форме частиц – на дисперсные, зернистые, волокнистые и слоистые.

Первыми наполнителями полимерных композиционных материалов были дисперсные наполнители – в пресс-материалах на основе фенолформальдегидных олигомеров использовалась древесная мука. Это наиболее распространенный вид наполнителей ПКМ, в качестве которых выступают самые разнообразные вещества органической и неорганической природы.

Как правило, в качестве дисперсных наполнителей выступают порошкообразные вещества с различным размером частиц – от 2–10 до 200–300 мкм. Обычно размер частиц не превышает 40 мкм, однако в последнее время при создании нанокомпозитов используются частицы размером менее 1 мкм. Содержание дисперсных наполнителей в ПКМ меняется в широких пределах – от нескольких процентов до 70–80%. Такие ПКМ, как правило, изотропны, однако асимметрическая форма частиц при условии заметной ориентации в процессах переработки может приводить к возникновению некоторой анизотропии свойств – последняя более характерна для волокнистых наполнителей.

К числу важнейших требований, предъявляемых к дисперсным наполнителям, относятся способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем, хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера, отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность их размера, а также низкая влажность (как правило, необходима сушка).

Для улучшения смачивания наполнителя полимером, улучшения адгезии, снижения склонности частиц к агломерации поверхности порошкообразных наполнителей часто обрабатывают поверхностно-активными веществами. Улучшению адгезии на поверхности раздела «наполнитель – полимер» могут способствовать также реакционно-способные функциональные группы, имеющиеся в наполнителе или специально сформированные. Наиболее распространенными дисперсными минеральными наполнителями являются карбонат кальция, каолин, тальк, диоксид кремния, кварцевая мука, диатомит и аэросил.

Широкое применение в качестве наполнителей находят порошкообразные оксиды металлов (алюминия, железа, свинца, титана, цинка и др.) и разнообразные соли (сульфаты, сульфиды, фториды и др.). Однако, они используются не в массовом порядке, а лишь в отдельных

рецептурах для придания тех или иных специальных свойств (химостойкость, теплопроводность, биостойкость и т.п.). К числу наиболее распространенных порошкообразных наполнителей органического происхождения относятся древесная мука и углеродные материалы (сажа, графит) [10].

Из материалов растительного происхождения для наполнения пластмасс используется измельченная лузга подсолнечника, рисовая шелуха, кукурузные початки, стебли сахарного тростника и другие виды отходов сельского хозяйства. Применение растительных отходов позволяет получать биодеструктируемые материалы. Это послужило причиной повышенного интереса к применению в качестве наполнителей пластмасс крахмала, хитина.

Однако со временем назначение матрицы изменилось – она стала служить только для склеивания прочных волокон между собой, содержание волокон во многих стеклопластиках достигает 80% по массе. Слоистый материал, в котором в качестве наполнителя применяется ткань, плетеная из стеклянных волокон, называется стеклотекстолитом.

Для изготовления углепластиков используются те же матрицы, что и для стеклопластиков – чаще всего – терморезистивные и термопластичные полимеры. Основными преимуществами углепластиков по сравнению со стеклопластиками является их низкая плотность и более высокий модуль упругости, углепластики – очень легкие и, в то же время, прочные материалы. Углеродные волокна и углепластики имеют практически нулевой коэффициент линейного расширения.

Все углепластики хорошо проводят электричество, черного цвета, что несколько ограничивает области их применения. На основе углеродных волокон и углеродной матрицы создают композиционные углеграфитовые материалы – наиболее термостойкие композиционные материалы (углеуглепластики), способные долго выдерживать в инертных или восстановительных средах температуры до 3000 °С.

Благодаря большой твердости нитей, боропластики обладают высокими механическими свойствами (борные волокна имеют наибольшую прочность при сжатии по сравнению с волокнами из других материалов) и большой стойкостью к агрессивным условиям, но высокая хрупкость материала затрудняет их обработку и накладывает ограничения на форму изделий из боропластиков. Кроме того, стоимость

борных волокон очень высока (порядка 400 \$/кг) в связи с особенностями технологии их получения (бор осаждают из хлорида на вольфрамовую подложку, стоимость которой может достигать до 30% стоимости волокна). Термические свойства боропластиков определяются термостойкостью матрицы, поэтому рабочие температуры, как правило, невелики.

В терморезистивных органоэластиках матрицей служат, как правило, эпоксидные, полиэфирные и фенольные смолы, а также полиимиды. Материал содержит 40–70% наполнителя. Содержание наполнителя в органоэластиках на основе термопластичных полимеров – полиэтилена, ПВХ, полиуретана и т.п. – варьируется в больших пределах – от 2 до 70%.

Органоэластики обладают низкой плотностью, они легче стекло- и углепластиков, относительно высокой прочностью при растяжении; высоким сопротивлением удару и динамическим нагрузкам, но низкой прочностью при сжатии и изгибе.

В производстве плоских и крупногабаритных изделий из ПКМ находят применение разнообразные листовые и слоистые наполнители, к числу которых относятся ткани, бумаги, маты, холсты, сетки, пленки, ленты, шпон, фольга и др.

Таким образом, проведенное теоретическое исследование показало, что перспективным направлением переработки отходов полимерных материалов является создание композитов с улучшенными свойствами, которые делают материал еще более полезным с точки зрения эксплуатации и, соответственно, привлекательным для потребителя.

Список литературы

1. Бачелис, Д.С., Белоруссов, А.Е., Саакаян А.Е. Электрические кабели, провода и шнуры / Д.С. Бачелис, А.Е. Белоруссов, А.Е. Саакаян. – М.: Мысль, 1971.
2. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. Под ред. Г.Е. Заикова – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
3. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов: учеб. пособие. – Екатеринбург: ФГБОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького», 2008.
4. Гукова В.А., Ершова О.В. Эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе вторичного полипропилена и техногенных минеральных отходов// Приоритетные научные направления: от теории к практике. – 2014. – № 11. – С. 149–154.
5. Ершова О.В., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Бодьян Л.А. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12–3. – С. 487–491.
6. Ершова О.В., Коляда Л.Г., Крапивко Ю.С. Исследование свойств композиционного материала на основе техногенных полимерных и минеральных отходов// Актуальные

- проблемы современной науки, техники и образования. – 2012. – Т. 1, № 70. – С. 195–198.
7. Ершова О.В., Коляда Л.Г., Чупрова Л.В. Исследование возможности совместной утилизации техногенных минеральных и полимерных отходов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 1. – С. 206; URL: www.science-education.ru/115-11886 (дата обращения: 25.02.2015).
8. 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 – С. 26; URL: www.science-education.ru/116-12363 (дата обращения: 20.11.2014).
9. Жураев А.Б. «Пути утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата». / Р.И. Адилов, М.Г. Алимухамедов, Ф.А. Магруппов // Пластические массы. – 2005. – № 3. – С. 47–53.
10. 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.
11. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / Под ред. А.А Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
12. Новые стеклонаполненные композиционные материалы на основе бутылочного ПЭТ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.itos.ru>.
13. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов: – К.: Издательская компания «Воля», 2006. – 552 с.
14. Снежков В. Новые технологии и оборудование для переработки вторичных полимеров [Электронный ресурс]: публикации / В. Снежков. – Режим доступа: <http://www.larta.com>.
15. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный. – 2013. – № 5. – С. 123–125.
16. 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. – С. 212; URL: www.science-education.ru/118-14200 (дата обращения: 28.02.2015).
17. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties // В сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna, 2014. – С. 144–151.