

УДК 678.028

## ПОЛУЧЕНИЕ ВСПЕНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Мельниченко М.А., Чупрова Л.В., Мишурина О.А.

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

В настоящее время проблема переработки полимерных отходов приобретает актуальное значение, так как они являются мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Одним из способов решения проблемы является получение новых композиционных материалов. Основным способом получения пористых материалов является вспенивание с помощью специальных химических добавок, вводимых в полимер – порофоров. В статье рассматриваются различные химические добавки и их действие на свойства материала. Показано, что большинство вспененных полимеров производятся путем диспергирования газа по всему объему жидкой фазы полимера с последующей стабилизацией получающейся пены. Вспенивание термопластов может осуществляться как при литье под давлением, так и при экструзии. Приводятся основные свойства вспененных композитов. Рассматриваются возможности получения композитов с применением минеральных техногенных отходов и возможности применения этих материалов в различных отраслях промышленности.

**Ключевые слова:** полимерные отходы, вспененные композиционные материалы, наполнители, полимерная матрица, порофор, газонаполненные полимеры

## RECEIVING THE MADE FOAM COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF SECONDARY POLYMERS

Melnichenko M.A., Chuprova L.V., Mishurina O.A.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

Now the problem of processing of polymeric waste gets relevance as they are a powerful raw and energy resource. One of ways of a solution is receiving new composite materials. The main way of receiving porous materials is foaming by means of the special chemical additives entered into polymer – porofof. In article various chemical additives and their action on properties of material are considered. It is shown that the majority of the made foam polymers are made by dispergating of gas on all volume of a liquid phase of polymer with the subsequent stabilization получающей-ся foams. Foaming of thermolayers can be carried out both when molding under pressure, and at extrusion. The main properties of the made foam composites are given. Possibilities of receiving composites with application of mineral technogenic waste and possibilities of use of these materials in various industries are considered.

**Keywords:** polymeric waste, the made foam composite materials, fillers, a polymeric matrix, a porofof, gas-filled polymers

В настоящее время проблема переработки полимерных отходов приобретает актуальное значение, так как они являются мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Одним из решений проблемы является получение новых вспененных композиционных материалов, которые представляют собой полимерную матрицу с распределенным в ней наполнителем [1, 8, 16, 17].

Основным способом получения пористых материалов является вспенивание с помощью специальных химических добавок, вводимых в полимер, – порофоров.

Порофоры – это химические соединения, которые при нагревании (т.е. они являются экзотермическими) разлагаются, выделяя газ, вспенивающий полимер. Для изделий, у которых прочность не имеет решающего значения (например тепло- или звукоизоляционные материалы), пористая структура дает значительную экономию материала [9].

На качество пены влияют многие факторы, и поэтому важен правильный выбор

вспенивателя, учитывающий особенности переработки полимера и его использование.

Порофор должен разлагаться при температуре, близкой к температуре переработки полимера, выделяя как можно больше газа. Поэтому основные технические характеристики порофора – температура его разложения и газовое число. Последнее показывает, сколько газа (в см<sup>3</sup>) образуется при разложении 1 г порофора.

Среди органических порофоров наибольшее значение имеют соединения, разлагающиеся с выделением азота.

По химической структуре важнейшие порофоры можно разделить на следующие группы:

- производные азодикарбоновой кислоты;
- N-нитросоединения;
- ароматические сульфонилгидриды.

Представителями первой группы являются диамид азодикарбоновой кислоты (азоформамид, техническое название ЧХЗ-21), азоизобутиронитрил (ЧХЗ-57),

диэтиловый эфир азомуравьиной кислоты (ЧХЗ-4), бариевая соль азомуравьиной кислоты (ЧХЗ-24), азоизобутироамидоксим (ЧХЗ-23).

ЧХЗ-21 – вспенивающий агент для поливинилхлорида, полиолефинов, полистирола, полиэпоксидов, полиэфиров, эфиров целлюлозы, АБС-пластиков, различных сополимеров, каучуков и резин. Дозировка – 2–10%;

ЧХЗ-57 – применяется для поливинилдихлорида, полистирола, полиолефинов, хлорированного и хлорсульфированного полиэтилена, полиуретанов, полиизоцианатов, полиамидов, поливинилбутираля, поливинилового спирта, полиэфиров, фенолформальдегидных и эпоксидных смол, АБС-пластиков, сополимеров акрилонитрила и бутадиена, этилена и винилацетата, различных каучуков и резин. Дозировка – 0,1–20%;

ЧХЗ-23 – вспенивающий агент для натурального, полиизопренового, полихлоропренового и карбоксисодержащих каучуков. Дозировка – 5,0–7,5%.

Самым важным из этих материалов является азодикарбонамид, который признан во всем мире лидером среди вспенивателей и потребление которого составляет приблизительно 85% от всех потребляемых в Западной Европе вспенивающих добавок [14, 15].

Это соединение используется для вспенивания большинства термопластичных и резиновых материалов и применимо для использования в широком диапазоне перерабатывающих технологий. Азодикарбонамид поставляется в одной из трех форм: в виде порошка основного материала, в виде порошка модифицированного или смесового материала, в виде дисперсии или концентрата основного или модифицированного материала.

Азодикарбонамид в его основной форме выпускается в виде тонкодисперсного желтого порошка. Существует ряд марок продукта в этой выпускной форме. Все основные марки образуют при разложении приблизительно 230 мл/г газа. Марки обычно классифицируют по среднему размеру частиц в диапазоне 3–30 мкм. Это соответствует диапазону насыпной плотности 300–700 г/л.

Оптимальная температура, при которой разлагается азодикарбонамид, лежит выше 210°C. Однако многие полимеры, такие как полиолефины, ПВХ, другие материалы, обычно перерабатываются при температуре около 180°C. Поэтому существует целый диапазон марок азодикарбонамида с различным размером частиц, причем наиболее

тонкодисперсные марки используются для низкотемпературной переработки, зачастую в сочетании с катализаторами.

Большинство вспененных полимеров производятся путем диспергирования газа по всему объему жидкой фазы полимера с последующей стабилизацией получающейся пены. В большинстве этих систем пена расширяется при увеличении размеров газовых пузырьков, а затем система стабилизируется.

Пузырьки, образующиеся на начальной стадии, могут расти вследствие диффузии газа из раствора в пузыри, расширяясь в результате нагревания или снижения давления, а также соединения (слияния) двух или более пузырей. Если стенки мембраны пор, окружающие пузырь, остаются неповрежденными, пена имеет закрытые ячейки. Если мембраны разрушаются, то некоторые поры или все будут открытыми.

Некоторые типы пенопластов получают в процессах, не включающих прямое диспергирование газа в жидкой фазе. Они могут быть получены выщелачиванием из полимера какой-нибудь фазы, например водорастворимой соли; спеканием мелких частиц, диспергированных в теплостойкой матрице; сплавлением первоначально дискретных частиц полимера, которые захватывают воздух или другие газы; формированием матрицы полимера вокруг полых сфер [10].

Первый шаг в создании пены – формирование газовых пузырей в жидкой среде. Если пузыри сформированы в первоначально совершенно гомогенной жидкости, процесс называют самонуклеацией. Если вторая фаза присутствует изначально, особенно в форме мелко измельченных твердых частиц, то пузыри будут легче формироваться на межфазной границе жидкость – твердое тело; пузыри будут формироваться в процессе нуклеации, а твердые частицы называют нуклеирующими агентами.

Во многих процессах без твердых нуклеирующих агентов жидкая фаза фактически содержит много микропузырьков воздуха, служащих центрами роста пузыря, и формирование новых пузырьков не является необходимым. В других случаях хорошо диспергированные материалы, которые локально понижают поверхностное натяжение жидкости, такие как образующиеся во время экзотермических реакций горячие точки, могут служить нуклеирующими агентами. Механическое перемешивание жидкости также может использоваться, чтобы способствовать формированию пузырей.

Нуклеирующие агенты могут быть особенно эффективными, обеспечивая значительное уменьшение поверхностного натяжения на поверхности между жидкостью и твердой фазой или образуя полости на этой поверхности. Действительно, присутствие в этом месте пор или диспергированных микропузырей воздуха устраняет необходимость вспенивающегося газу отделять от себя жидкость и формировать пузырь. Вспенивающийся газ может перейти из раствора в пору или микропузырь и просто растить, не формируя новый пузырь.

Очевидно, очень трудно получить желаемые пены в процессе самонуклеации. Наиболее удачные вспененные системы, как полагают, содержат либо нуклеирующие агенты, либо диспергированные микропустоты. Как показали последние исследования, многие пены содержат не только видимую ячеистую структуру, но и большое количество микропустот или микропор размерами в микрон и меньше [1, 9].

Для производства вспененных полимерных изделий существует два основных метода создания газообразной среды: физический (прямой впрыск газа в расплав полимера) и/или химический (с помощью добавления при переработке агентов (добавок) разлагающихся с выделением газа), не считая случая производства полиуретановых пен, в которых газ выделяется в результате химической реакции компонентов при формовании.

У обоих методов есть достоинства и недостатки. Использование физических газообразователей экономически более выгодно, но требует специального оборудования и соблюдения очень строгих предупредительных мер взрывопожаробезопасности. Химические вспениватели можно применять на стандартном оборудовании, при этом не требуются специальные меры пожарной безопасности. В качестве вспенивающего агента может применяться множество соединений в зависимости от требуемых свойств готовой продукции и типа используемого материала [12].

Вспененные изделия могут принимать любую физическую форму – плиты, пленки, листа, обруча, нити, прутка, профиля, слоеных плит и т.п. Удельный вес (плотность) вспененных изделий обычно находится в диапазоне от 5 до 800 кг/м<sup>3</sup> с размером вспененной ячейки от 0,05 до 15 мм. Содержание количества ячеек в структуре материалов можно изменять от 0 до 100%, в зависимости от выбранных сырья и технологического процесса.

Вспенивание термопластов может осуществляться как при литье под давлением, так и при экструзии.

При производстве вспененных изделий могут использоваться добавки (агенты), улучшающие стабильность, например глицерол моностеарат (glycerol monostearate), перфорирующие добавки для ускорения и улучшения газообмена в материале и замещения газов воздухом. Также, по выбору производителя, применяются множество других добавок изменяющих и/или улучшающих свойства изделий. Это могут быть антиоксиданты (для замедления процессов термоокислительного разрушения), нуклеаторы (nucleating – для увеличения жесткости), окрашивающие пигменты, антиперены (для снижения горючести).

Специфические особенности газонаполненных пластмасс определяют техническую направленность и экономическую эффективность их применения в различных областях промышленности. Благодаря низкой средней плотности, высоким тепло- и звукоизоляционным свойствам, повышенной удельной прочности, а также ряду ценных технологических и эксплуатационных свойств пенопласты не имеют аналогов среди традиционных строительных материалов. Однако большинству газонаполненных пластмасс свойственны определенные недостатки. Существенно ограничивают возможность их применения: пониженные огнестойкость, теплостойкость и температуростойкость при температурах больше 200 °С. Кроме того, процессы деструкции («старения») этих материалов, биостойкость в процессе длительной эксплуатации до конца не изучены [13].

Практически все вспененные полимерные материалы отличают такие особенные свойства, как отличная гибкость, эластичность; хорошая водо- и паронепроницаемость; низкая теплопроводность; отличные звуко- и шумопоглощающие свойства; химическая стойкость и экологическая безопасность [2, 3, 8, 18].

Анализ современных исследований показал, что из вторичных полимеров и техногенного минерального сырья (зола уноса/шлак) можно получать материалы, обладающие рядом замечательных свойств: легкостью, низкой теплопроводностью, прочностью, огнеупорностью [4–7]. Благодаря этому указанные композиты могут иметь самые широкие области применения в качестве строительных материалов, легких огнеупоров, в производстве цемента, бетона, сухих смесей, в лакокрасочной промышленности и дорожной отрасли, а также в других областях, где требуется легкий, теплоизоляционный и негорючий материал [11].

Таким образом, на основе вторичных полимеров с различными наполнителями можно получать вспененные композиционные материалы, что позволит решить проблему утилизации полимерных отходов и создания современных композиционных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности.

#### Список литературы

1. Вспененный ПВХ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plastichelper.ru/ekstruziya/ekstruziya-vspennogo-pvx/80-foamed-pvc>.
2. 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.
3. 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.
4. 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](http://www.science-education.ru/116-12363) (дата обращения: 27.09.2015).
5. 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.
6. Ершова О.В., Чупрова Л.В. Получение композиционного материала на основе вторичного поливинилхлорида и техногенных минеральных отходов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 5–1. – С. 9–12.
7. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Минеральные техногенные отходы как наполнитель композиционных материалов на основе полимерной матри-

цы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 6–2. – С. 196–199.

8. Ивановский С.К., Гукова В.А., Ершова О.В. Исследование свойств вспененных композитов на основе вторичных полиолефинов и золы уноса // Тенденции формирования науки нового времени: сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях. отв. редактор А.А. Сукиасян. – Уфа, республика Башкортостан, 2014. – С. 18–24.

9. 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.

10. Крыжановский В.К. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие. – СПб.: Профессия, 2005. – 240 с.

11. Марков А.В. Принципы выбора технологии переработки полимерных материалов в изделия / А.В. Марков, С.В. Власов. – М.: Химия, 2004.

12. Машков, Ю.К., Байбарацкая М.Ю., Григорьевский Б.В., Конструкционные пластмассы и полимерные композиционные материалы: учебн. пособие. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002. – 129 с.

13. Минеральные наполнители ПВХ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plastinfo.ru/information/articles/>

14. Новые сорта вспененного полипропилена [электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru>.

15. Носков, Д.В. Модификация вторичных полимеров // Химия и химическая технология. – Саратов: СГТУ, 2003. – № 46.

16. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов: – К.: Издательская компания «Воля», 2006. – 552 с.

17. 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](http://www.science-education.ru/118-14200) (дата обращения: 26.09.2015).

18. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties // European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna. – 2014. – С. 144–151.