УДК 620.22

# ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Мельниченко М.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Кадушкина М.В., Потапова Ю.С.**

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

Производство полимеров – это перспективная и стремительно развивающаяся отрасль промышленности. Рост объемов производства полимеров приводит к росту их доли в отходах. Наиболее перспективным является использование этих отходов для создания композиционных материалов на основе полимеров и наполнителей неорганической и органической природы. В статье рассматривается влияние химического состава на реакционную способность дисперсных наполнителей. Показано, что химическая активность наполнителей зависит от химии их поверхности, а также от природы полимерной среды, контактирующей с наполнителем. Влияние наполнителей на полимеры проявляется в изменении физических, механических, структурных, кинетических, термодинамических и химических свойств наполненных полимеров. Сделан вывод о том, что, учитывая влияние химического состава на реакционную способность наполнителей, можно создавать композиционные материалы с определёнными физико-механическими свойствами, востребованными в определённых сферах применения инновационных материалов.

**Ключевые слова: полимеры, полимерные отходы, наполнители, полимерные композиционные материалы, химическая активность, реакционная способность**

# INFLUENCE OF THE CHEMICAL COMPOSITION ON REACTIONARY ABILITY OF THE DISPERSE FILLERS USED IN COMPOSITE MATERIALS

**Melnichenko M.A., Chuprova L.V., Mullina E.R., Mishurina O.A., Kadushkina M.V., Potapova Y.S.**

*Magnitogorsk sState Technical University named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru*

Production of polymers is a perspective and promptly developing industry. Increase in production of polymers leads to growth of their share in waste. The most perspective is use of this waste for creation of composite materials on the basis of polymers and fillers of the inorganic and organic nature. In article influence of a chemical composition on reactionary ability of disperse fillers is considered. It is shown that chemical activity of fillers depends on chemistry of their surface, and also by nature polymeric environment contacting to a filler. Influence of fillers on polymers is shown in change the fizikcheskikh, mechanical, structural, kinetic, the termodinamikcheskikh and chemical properties of the filled polymers. The conclusion that, considering influence of a chemical composition on reactionary ability of fillers is drawn, it is possible to create composite materials with the certain physicomechanical properties demanded in certain scopes of innovative materials.

**Keywords: polymers, polymeric waste, fillers, polymeric composite materials, chemical activity, reactionary ability**

В настоящее время производство полимеров – это перспективная и стремительно развивающаяся отрасль промышленности, которая насчитывает множество различных направлений, начиная от автомобильных запчастей и заканчивая обычной пищевой плёнкой.

Производимые полимерные материалы, в зависимости от областей применения, имеют разные сроки использования. Например, по статистическим данным, приведённым для стран Западной Европы, из 25 млн т потребленных пластиков:

– 9 млн т (36 %) имели срок службы менее одного года – это, прежде всего, тара и упаковка;

– 7 млн т (28 %) – изделия со сроком службы от 1 до 10 лет – бытовая электротехника, посуда, другие потребительские товары;

– 9 млн т (36 %) эксплуатируемые более 10 лет полимерные материалы строительного назначения, детали, используемые в автомобиле-, судо-, самолетостроении [11, 14].

В целом ежегодно из общего объема произведенных и использованных полимеров до 75 % материалов попадает в отходы. Значительная доля полимеров имеет очень короткий срок эксплуатации. Рост объемов производства полимеров приводит соответственно к росту их доли в отходах. По данным Союза европейских производителей пластмасс за последние 15 лет доля полимерных материалов в отходах выросла с 2 до 8–11 % [1, 11].

Наиболее перспективным является использование этих отходов в качестве матрицы для создания композиционных наполненных материалов. Содержание добавок в полимерной композиции может изменять-

ся в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 % [3, 5, 15].

Полимерные композиционные материалы – материалы на основе полимеров и наполнителей неорганической и органической природы. Получение таких материалов имеет принципиальное значение: оно 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 – это один из перспективных путей создания материалов с новым необходимым комплексом свойств [8].

Наполненные полимеры представляют собой коллоидные дисперсные системы. Свойства этих систем определяются природой наполнителя, полимерной матрицы, а также процессами взаимодействия на границе раздела полимер – наполнитель [4, 8, 13]. Указанные процессы могут регулироваться с помощью веществ – модификаторов (компатибилизаторов). Для предотвращения агрегации частиц наполнителя и создания прочной связи между наполнителем и полимерной матрицей широко используются модифицирующие добавки. Модифицирование позволяет повысить содержание наполнителя в полимерной матрице, что в ряде случаев способствует удешевлению изделий, улучшению качества композиции и обеспечивает менее жесткие режимы ее переработки.

Химический состав является одной из основных характеристик дисперсных наполнителей, которая определяет их реакционную способность, являющуюся поверхностным свойством. Между химическим составом наполнителей и их поверхностной химической активностью существует непосредственная связь, однако невозможно предсказать поверхностные химические реакции наполнителей с полимерной средой, исходя из их химического состава. Это связано с тем, что химический состав наполнителя не определяет характер распределения других элементов в кристаллической решетке и активных групп (центров) на поверхности частиц наполнителя. Следует учитывать, что состав и свойства поверхности наполнителя далеко не всегда соответствуют составу и свойствам наполнителя в объеме. Химические свойства поверхности наполнителей, как правило, определяют все процессы, протекающие на границе раздела полимер – наполнитель [8, 13].

В водных и других полярных средах химические свойства поверхности наполнителей связаны с поведением кислотных и основных активных центров, поверхностной проводимостью, возникновением заряда частиц, зависимостью поведения от pH среды.

В слабополярных и безводных средах химическая активность поверхности наполнителей проявляется через процессы адсорбции и хемосорбции, которые определяют в значительной мере химические свойства полимеров в граничных слоях. Химические свойства поверхности наполнителей обусловливают ряд их физико-химических свойств: способность к агрегации или флокуляции, диспергируемость в полимерных средах и др.

Влияние наполнителей на полимеры является весьма многосторонним и сложным. Оно проявляется в изменении физических, механических, структурных, кинетических, термодинамических и химических свойств наполненных полимеров.

Под структурной активностью наполнителя понимают его способность оказывать влияние на структуру полимера, которое приводит к изменениям в характеристиках надмолекулярного структурообразования (размер, форма и тип распределения по размерам) на одном или нескольких уровнях надмолекулярной организации или только в плотности упаковки (изменение соотношения между неупорядоченной и упорядоченной частями полимера). Возможно влияние наполнителя на все указанные структурные характеристики одновременно [8] .

Таким образом, структурная активность наполнителя может иметь определенную направленность (форму проявления): влиять преимущественно на надмолекулярную структуру или на относительную плотность упаковки полимера.

Как правило, на структурную активность преимущественное влияние оказывают физические характеристики наполнителя (форма, размер частиц, шероховатость и т.п.) и его концентрация. Однако влияние физико-химических и химических характеристик поверхности наполнителя не может быть в этом случае исключено, так как оно может проявляться через сорбционное взаимодействие, смачиваемость поверхности наполнителя полимером. Действуя на различные уровни структурной орга-

низации полимеров, наполнители оказывают таким образом существенное влияние на другие свойства полимеров, которые чувствительны к структуре. Введение наполнителя, способствующего повышению упорядоченности или степени кристалличности полимера, будет улучшать термическую стабильность наполненной полимерной системы [8].

Известно [13], что наполнители оказывают значительное влияние на подвижность различных кинетических единиц (сегментов, групп, цепи) полимера и на спектр времен его релаксации. Влияние наполнителей на подвижность кинетических единиц полимера, безусловно, сказывается на структурных, физико-химических и механических характеристиках наполненного полимера.

В сформированной наполненной полимерной системе кинетическая активность наполнителя проявляется в том, что в результате структурных изменений в полимере под влиянием наполнителя изменяется реакция полимера на воздействие внешних факторов и на продолжительность их воздействия. Это выражается в изменении стабильности во времени и стойкости к влиянию различных факторов структуры и свойств наполненного полимера по сравнению с ненаполненным.

Формирование полимера в присутствии наполнителя может способствовать его переходу как в более, так и в менее равновесное состояние по сравнению с ненаполненным полимером, сформированным в тех же условиях.

Термодинамическая активность наполнителя заключается в его способности влиять на состояние термодинамического равновесия и на значения термодинамических параметров полимера. Изменения этих параметров и их направленность в наполненной системе могут быть различными в зависимости от химической природы твердой поверхности наполнителя, природы полимера, характера взаимодействия между полимером и наполнителем, а также условий формирования наполненной системы [13].

Структурная, кинетическая и термодинамическая активности наполнителей связаны или в значительной степени зависят от химической активности наполнителей, под которой следует понимать их способность вступать в химическое взаимодействие с полимерами в процессе формирования наполненной системы.

Химическая активность наполнителей в первую очередь зависит от химии их поверхности, то есть от наличия поверхностных активных центров, способных взаимодействовать с полимером, а также от природы полимерной среды, контактирующей с наполнителем, т.е. от наличия у полимера групп, способных к непосредственному химическому взаимодействию с активными центрами на поверхности наполнителя. Следует отметить, что активные группы в полимерных цепях могут появляться под каталитическим влиянием химически активных наполнителей. Известно, что в присутствии некоторых наполнителей в полиолефинах, являющихся химически инертными полимерами, образуются при определенных условиях карбоксильные, карбонильные, пероксидные и гидропероксидные группы. Эти группы возникают в первую очередь на границе раздела полимера с поверхностью наполнителя и могут химически взаимодействовать с его активными центрами [12, 13].

Все химические процессы, протекающие на границе раздела, оказывают влияние на все физико-химические свойства полимеров, в том числе на их термическую и термоокислительную стабильность.

Химия поверхности наполнителей является одним из основных факторов, влияющих не только на их химическую, но и структурную, кинетическую и термодинамическую активность.

Для выбора наполнителей, обеспечивающих термическую и термоокислительную стабильность наполненных полимеров, важнейшими параметрами являются термические и химические свойства наполнителя и его поверхности, наличие сорбированной воды, модифицирующих добавок и примесей других соединений.

По активности (структурной, кинетической, термодинамической и химической) все наполнители можно условно разделить на три основные группы: химически неактивные наполнители; химически активные наполнители, повышающие термическую и термоокислительную стабильность полимеров; химически активные наполнители, снижающие термическую и термоокислительную стабильность полимеров. Введение неактивных наполнителей в полимер приводит к повышению его термической стабильности, как правило, за счет двух основных факторов: снижения тепловой подвижности полимерных цепей (влияние кинетической активности наполнителя) и более высокой теплопроводности минеральных частиц.

Термоокислительная стабильность наполненного полимера может увеличиваться

при условии, что на поверхности наполнителя нет сорбированного кислорода. В реальных полимерных системах, приготовленных в обычных условиях в воздушной среде, на поверхности наполнителей имеются сорбированный кислород и влага, которые, десорбируясь, снижают термоокислительную и термическую стабильность полимера, в первую очередь находящегося в граничном слое [10].

Условия формирования наполненных полимеров также играют существенную роль во влиянии на термическую и термоокислительную стабильность наполненных полимеров.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что введение в полимер наполнителей, не содержащих сорбированных воды и кислорода, а также других примесей, способствующих деструкции полимеров, повышает термостабильность наполненных полимеров. Направленное модифицирование поверхности наполнителей с целью создания на ней групп, обладающих способностью образовывать прочные химические связи с макромолекулами или являющимися стабилизаторами полимеров по отношению к термическим и термоокислительным процессам, также приводит к заметному улучшению стабильности наполненных полимеров.

Влияние химического состава наполнителя на свойства композиционного материала представлено в ранних работах авторов [2, 6, 7, 16]. Экспериментальная работа по созданию композитов с различными наполнителями продолжается в направлении создания материалов с заданными эксплуатационными характеристиками в зависимости от сферы применения материала и проводится на базе Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова [9].

Таким образом, учитывая влияние химического состава на реакционную способность наполнителей, можно создавать композиционные материалы с определёнными физико-механическими свойствами, востребованными в определённых сферах применения инновационных материалов.

**Список литературы**

1. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов: учеб. пособие – Екатеринбург: ФГБОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М.Горького», 2008.

2. 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.

3. 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).

4. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Минеральные техногенные отходы как наполнитель композиционных материалов на основе полимерной матрицы//Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 6–2. – С. 196–199.

5. Ершова О.В., Ивановский С..К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 14–18.

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. 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.

8. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учеб. Пособие / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

9. Колокольцев В.М. Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2014. – № 1. – С. 5–6.

10. Нестеренкова А.И., Осипчик В.С. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена [Текст]// Пластические массы. – 2007. – № 6. – С. 44–46.

11. Осипов П.О. Проблемы утилизации и переработки полимеров [Электронный ресурс]: Pakkermash, 2008. – Режим доступа: http://www.pakkermash.ru/

12. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А. В. Переработка полимерных композиционных материалов: – К.: Издательская компания «Воля», 2006. – 552 с. – ISBN 966-8329-27-9.

13. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Наполненные термопласты [Текст]: Справочник / под ред. Липатова Ю.С. – К.: Техника, 1986 – 182 с.

14. Смиренный И.Н. Другая жизнь упаковки: монография / И.Н. Смиренный, П.С. Беляев, А.С. Клинков, О.В. Ефремов. – Тамбов: Першина, 2005. – 178 с.

15. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика./ Пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.

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