

ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»

Факультет машинобудування, екології та хімічних технологій

(повне найменування інституту, назва факультету)

Кафедра хімічних технологій

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Збиковський Є.І.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ _____ ” _____ 2020 р.

Випускна кваліфікаційна робота

магістра

(освітній ступінь)

на тему “Компатибілізація як спосіб переробки пластикових відходів”

Виконав: студент _____ 2 _____ курсу, групи _____ ХТЗМ-18

(шифр групи)

Спеціальності _____ 161 Хімічні технології та інженерія

(шифр і назва напрямку підготовки, спеціальності)

_____ Каширіна Т.А. _____

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Керівник _____ к.т.н., доцент каф. ХТ Каулін В.Ю. _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент _____ _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

*Засвідчую, що у цьому дипломному проекті немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.*

Студент _____

(підпис)

Покровськ – 2020р.

ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»

Факультет машинобудування, екології та хімічних технологій

Кафедра “Хімічні технології”

Освітньо-кваліфікаційний рівень (освітній ступінь) магістр

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Завідувач кафедри

Збиковський Є.І. / _____ /

“ ____ ” _____ 2019 року

З А В Д А Н Н Я

НА ВИПУСКНУ КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Каширіній Тетяні Анатоліївні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи “Компатибілізація як спосіб переробки пластикових відходів”

керівник проекту (роботи) к.т.н., доцент каф. ХТ Каулін В.Ю.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом від “14” 02. 2020 року № 104

2. Строк подання студентом проекту (роботи) 17 травня 2020р.

3. Вихідні дані до роботи _____

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1 Опис структури виробництва та споживання пластику в світі та в Україні; 2 Літературний огляд сучасних способів переробки пластикових відходів; 3 Сумісність пластиків; 4 Фізико-хімічні основи компатибілізації; 5 Розробка технології переробки пластикових відходів шляхом компатибілізації

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) _____

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 17.01.2020р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Опис структури виробництва та споживання пластику в світі та в Україні	17.01-31.01	
2	Літературний огляд сучасних способів переробки пластикових відходів	01.02-21.02	
3	Сумісність пластиків	22.02-15.03	
4	Фізико-хімічні основи компатибілізації	16.03-05.04	
5	Розробка технології переробки пластикових відходів шляхом компатибілізації		
6	Розрахунки результаті аналізу	06.04-25.04	
7	Описання висновків	26.04-03.05	
8	Оформлення роботи	04.05-16.05	
9	Захист дипломного проекту	26.05	

Студент

(підпис)

Каширіна Т.А.

(прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи)

(підпис)

Каулін В.Ю.

(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Каширіна Т.А. “Компатибілізація як спосіб переробки пластикових відходів”. Випускна кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня «магістр» за напрямом підготовки 161 Хімічна технологія та інженерія – Державний вищий навчальний заклад Донецький національний технічний університет, Покровськ, 2020.

У даній роботі розглянуто структуру виробництва та споживання пластику в світі та в Україні, сучасні способи переробки пластикових відходів, фізико-хімічні основи процесу компатибілізації, властивості пластиків, умови сумісності різних пластиків, запропонована технологія переробки пластикових відходів шляхом компатибілізації.

Розглянуто та проаналізовано процес компатибілізації пластикових відходів, представлені рисунки, графіки, діаграми, таблиці.

Ключові слова: переробка пластикових відходів, сумісність пластиків, умови сумісності різних пластиків, компатибілізація, сополімер, блок-полімер, малеїновий ангідрид, прискорювачі адгезії, екструзія, пресування, піроліз, плавлення пластикових відходів .

ABSTRACT

Tetyana Kashyrina "Compatibilization as a way of processing plastic waste".
Graduation qualification work for the degree of "master" in the field of training 161
Chemical Technology and Engineering — State Higher Educational Institution Donetsk
National Technical University, Pokrovsk, 2020.

This work considers the structure of plastic production and consumption in the world and in Ukraine, modern methods of plastic waste processing, physicochemical basis of the compatibilization process, properties of plastics, compatibility conditions of different plastics, proposed technology for processing plastic waste by compatibilization.

The process of compatibilization of plastic waste is considered and analyzed, drawings, graphs, diagrams, tables are presented.

Key words: plastic waste processing, plastics compatibility, compatibility conditions of different plastics, compatibilization, copolymer, block polymer, maleic anhydride, adhesion accelerators, extrusion, pressing, pyrolysis, melting of plastic waste.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

АБС — акрилонітрил бутадієн стирол
ГС — графтсополімер
ЕВА — етіленвінілацетат
НЦ — нітроцелюлоза
ПА — поліамід
ПВА — полівінілацетат
ПВХ — полівінілхлорид
ПЕ — поліетилен
ПЕВТ, LDPE — поліетилен високого тиску
ПЕНТ, HDPE — поліетилен низького тиску
ПЕО — поліетиленоксид
ПЕТ, PET — поліетилентерефталат
ПП — поліізопропілен
ПК — полікапролін
ПМ — полімерні матеріали
ПММА — поліметилметакрилат
ПО — поліолефіни
ПП, PP — поліпропілен
ПС — полістірол
УМС — удароміцний стирол

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1 СТРУКТУРА ВИРОБНИЦТВА ТА СПОЖИВАННЯ ПЛАСТИКУ В СВІТІ ТА В УКРАЇНІ.....	10
2 СУЧАСНІ СПОСОБИ ПЕРЕРОБКИ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ	16
2.1. Технологічні операції первинної/вторинної переробки пластиків	16
2.2. Схеми переробки різних видів пластикових відходів.....	21
2.3. Класифікація сучасних методів переробки пластикових відходів.....	31
3 СУМІСНІСТЬ ПЛАСТИКІВ	33
4 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КОМПАТИБІЛІЗАЦІЇ	48
5 СПОСОБИ ПЕРЕРОБКИ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ ШЛЯХОМ КОМПАТИБІЛІЗАЦІЇ.....	63
ВИСНОВКИ.....	68
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	70

ВСТУП

Актуальність. Близько 70 років тому почалось масове вироблення пластику, за цей час в усьому світі було вироблено понад 8 млрд тон цього матеріалу, але перероблено не більше 10 % від виробленого [1].

Темпи виробництва пластику зростають. За прогнозами, до 2050 р. це виробництво становитиме 20% усього світового споживання нафти. З такими тенденціями пластикових відходів в морях та океанах скоро буде більше, ніж риби.

Багато провідних країн світу вже почали вирішувати проблему з пластиком. 127 країн-членів ООН розробляють поправки в законодавство, пов'язані з обмеженням використання одноразового пластику. Так, у 2021 році європейські громадяни не зможуть купувати не перероблюваний посуд. "Пластикова війна" оголошена і поза Євросоюзом. Так, з 2019 року розпочнеться перша фаза повної заборони одноразового пластику у Тайвані, у десяти африканських країнах заборонені поліетиленові пакети. У Кенії за використання поліетиленових пакетів можна потрапити до в'язниці. У Молдові з 1 січня 2019 року вступив в силу закон про заборону продавати і використовувати одноразові пакети [2].

У жовтні 2018 року ООН та Фонд Еллен МакАртур оголосили про глобальне зобов'язання "Нова економіка пластику", яке підписало більше ніж 290 учасників. Найбільші світові виробники споживчих товарів, включаючи Procter&Gamble, Nestle, PepsiCo, Mondelez, Danone, Unilever та інші представили інтернет-платформу Loop, яка дозволить знизити залежність від одноразової упаковки [3].

Оскільки пластик може бути сировиною, а не відходами, то у більшості країн ЄС він піддається вторинній переробці, бо так виробництво стає дешевшим. Завдяки впровадженню системи розширеної відповідальності виробника вони самі "у складчину" створюють відповідні компанії, які збирають відходи, сортують їх та переробляють [4].

У світі на сьогодні існує ряд технологій для вирішення проблеми.

Сьогодні в Україні майже 96% усіх відходів, у тому числі пластик, відправляється на полігони, де роками продовжує "жити" у ґрунті. Це відбувається

унаслідок відсутності налагодженої і розвиненої інфраструктури роздільного збирання, потужностей для переробки такого виду відходів, а ті, які існують, навіть не достатньо завантажені: за можливості переробляти 337 тис. тон пластику переробляється лише 180 тис. тон. У листопаді 2017 року уряд затвердив Стратегію з управління відходами до 2030 року, згідно з якою Україна з 1 січня 2018 року мала почати роздільне сортування відходів, але цього поки що не відбулось [5].

1 СТРУКТУРА ВИРОБНИЦТВА ТА СПОЖИВАННЯ ПЛАСТИКУ В СВІТІ ТА В УКРАЇНІ

Забруднення пластиком — одна з найактуальніших глобальних екологічних проблем, з якою ми стикаємось сьогодні, частково через тривале зростання виробництва та використання одноразових пластикових виробів. Поліолефіни та поліефіри — це два найпоширеніших у світі полімери, що становлять приблизно 80% усього виробництва неволокнистого пластику. Вони знайшли широке застосування у всіх видах промисловості, медицині, аграрному секторі, див. рис.1.1.

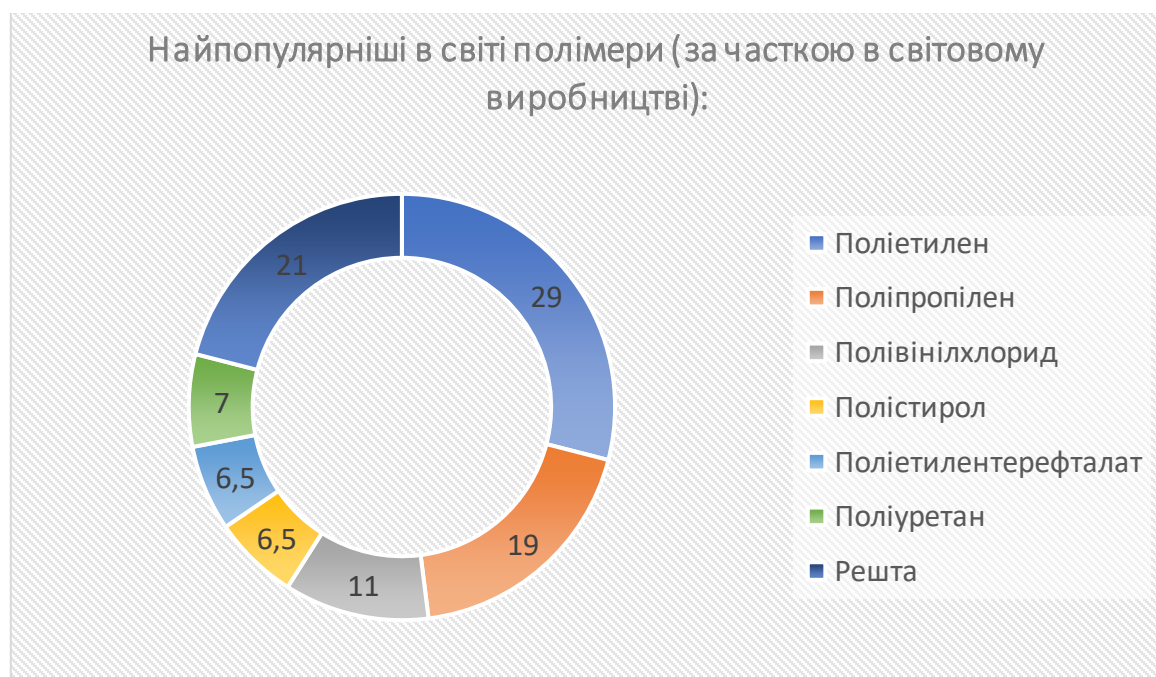


Рисунок 1.1 - Найпопулярніші в світі полімери (за часткою в світовому виробництві)

Основні виробничі процеси — лиття, видування, екструзія, пресування і каландрування. Незважаючи на те, що екологічно чисті та іноді економічно життєздатні, переробка вторинної сировини залишається на диво низькому рівні (<9% в США), а більшість пластикових відходів потрапляє на сміттєзвалища [1].

Споживання пластмас і виробів з них у світі постійно зростає, ринок характеризується стабільними темпами розвитку. Станом на 2018 основна маса виробництв розташована в країнах Азії, де випускається практично половина (45%)

від валового обсягу. Лідерами в цьому плані є Китай, Південна Корея і Японія. На частку країн Європи і Північної Америки припадає близько 25% від випуску всіх видів пластмас. Загальний обсяг світового ринку оцінюється в 280 млн тонн, при цьому прогнозовані темпи зростання становлять 4-6% в рік, див. рис.1.2. Споживачами виробів з полімерів є: будівництво, виробництво тари і упаковки, автомобілебудування, сільське господарство, домашні господарства, меблева промисловість, машинобудування, транспорт, дорожнє будівництво, електрозв'язок і електротехніка, див.рис.1.3. З поліетилену виготовляють плівки, контейнери, пакети, у тому числі для сміття, емкості для масел, кислот, розчинників, безнапорні труби, мішки, товстостінну тару, скретч-плівок, багатошарові покриття та ламінат, водопровідні труби, кабельну ізоляцію, термоусадочні матеріали. Поліпропілен призначений для виробництва: плівок, плівкових ниток, волокон, стрічок, нетканих і пакувальних матеріалів, листів, фітінгів, труб та інших виробів побутового, технічного та медичного призначення, див. рис.1.4.

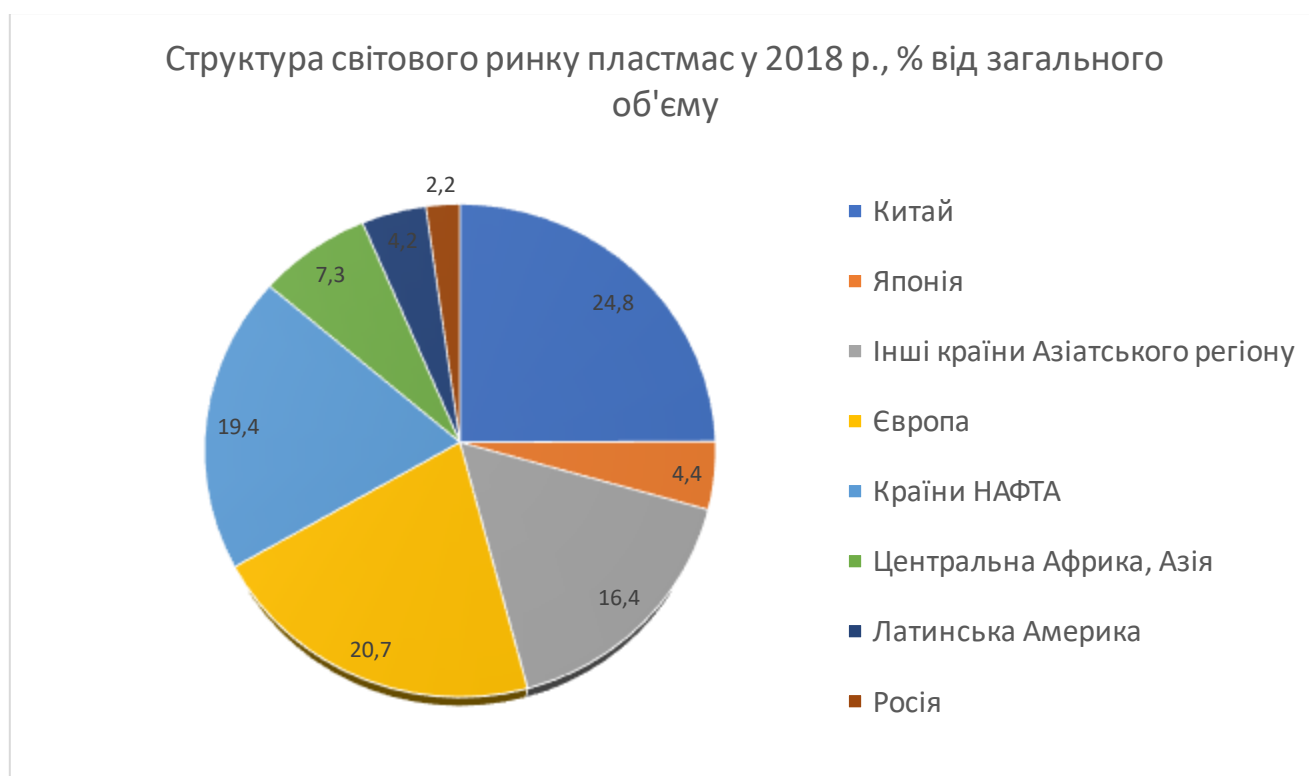


Рисунок 1.2 - Структура світового ринку пластмас у 2018 р., % від загального об'єму

Якщо розглянути ринок виробів із пластику в Україні, то найпоширенішими є пляшки для прохолодних напоїв (РЕТ-пляшки). Їх виготовляють із поліетилентерефталату.

В Україні є декілька великих підприємств, що займаються подрібненням РЕТ-пляшок («ГалПЕТ», м. Львів; «Оболонь», м. Київ; «Алппласт», м. Київ; «ІНТЕРПЕТ», м. Запоріжжя), решта ж – переважно невеликі приватні підприємства, внесок яких є незначним, а діяльність локалізована. Сьогодні в Україні щорічно подрібнюють до 10 тис. т РЕТ-пляшок, хоч утворюється близько 100 тис. т [5]. Окрім цього гранулят зазвичай спрямовується за кордон, оскільки ціни на цю сировину в Європі значно вищі, тоді як споживачів на внутрішньому ринку є небагато. [10].

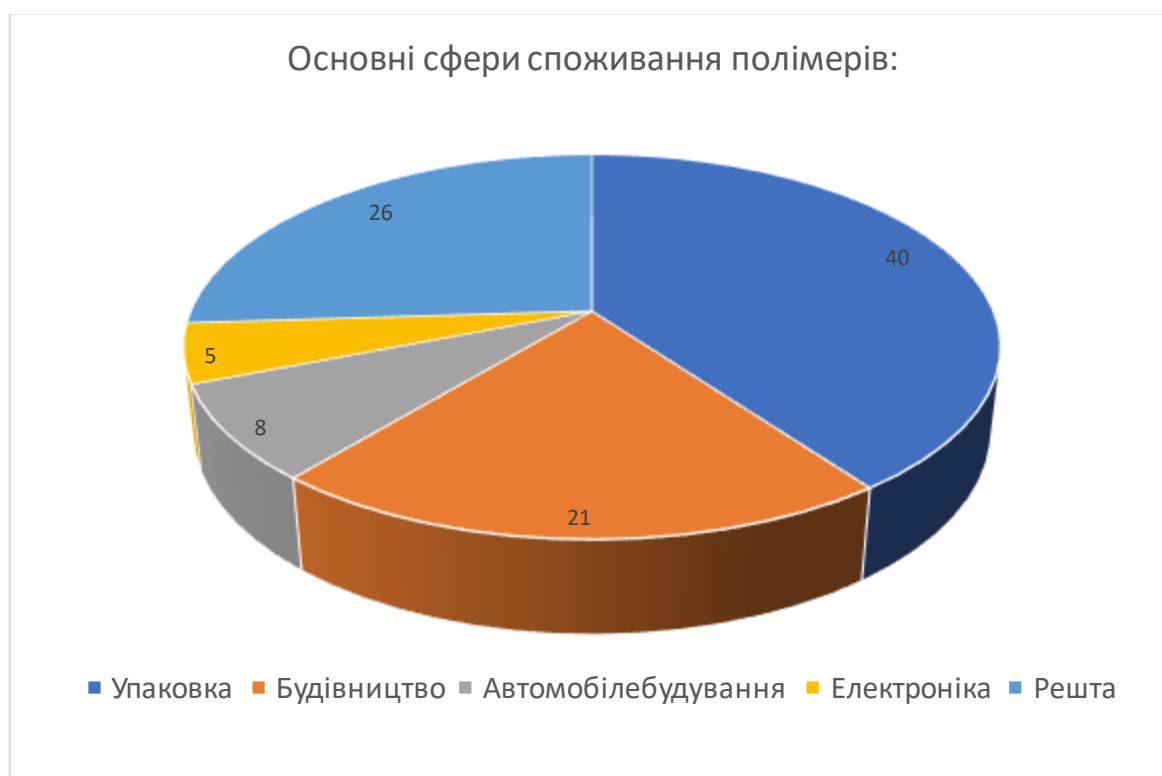


Рисунок 1.3 - Основні сфери споживання полімерів

Слід зазначити, що найбільш поширені лінії подрібнення РЕТ-пляшок здатні переробляти лише незабруднені пляшки. Отже відходи потрібно сортувати. А оскільки в Україні роздільний збір відходів не організовано, сировина для ефективної роботи ліній подрібнення РЕТ-пляшок відсутня. До того ж, перед подрібненням пляшок все одно слід переконатися в тому, що подрібнюється саме РЕТ, а не інший

вид пластику. Це потребує встановлення дорогого обладнання для фізико-хімічного аналізу. [10].

Дослідження можливості переробляти та використовувати вторинно поліетилен низької щільності (LDPE), поліетилен високої щільності (HDPE), поліпропілен (PP) (який складає 45% виробництва пластмас у світі) та інші пластики у сучасній науці триває й триватиме доти, поки потоки їхнього виробництва перевищуватимуть потоки їхнього перероблювання і проблема утилізації пластику існуватиме [9].

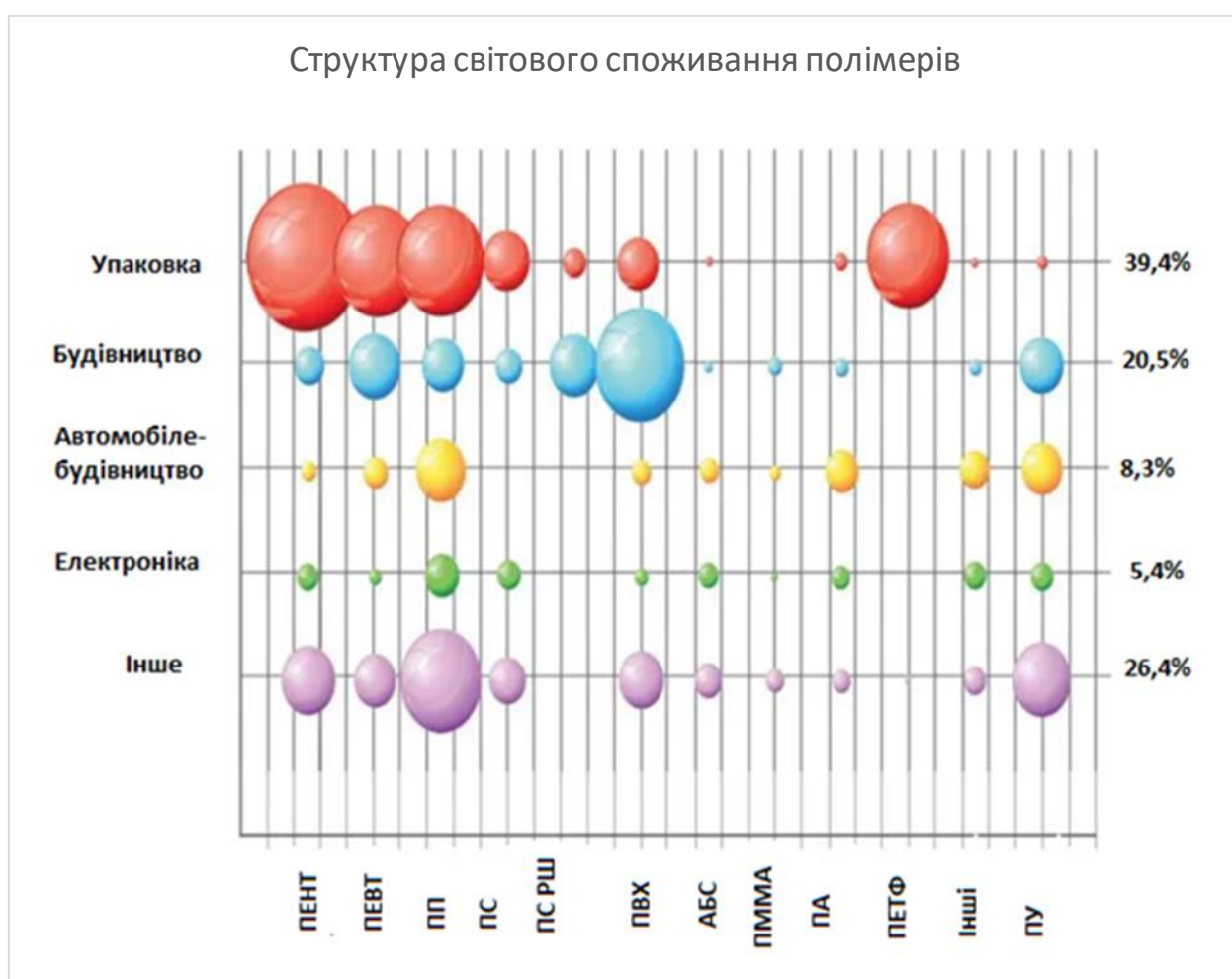


Рисунок 1.4 - Структура світового споживання полімерів

Сьогодні широко використовують також одно- й багаторазові пакети з поліетилену низької (переважна більшість) й високої густини або комбіновані. Із цих полімерів виробляють також пакування для харчових продуктів, труби, плівки,

пляшки, іграшки. В Україні поліетиленові відходи переробляє чимало підприємств, зокрема ТОВ «ДПА», м. Донецьк (лише поліетилен низької густини); ТОВ «Жерок-Альфа», м. Житомир; «Агротехмаш», м. Хмельницький; ВАТ «Електромашкомплект», с. Нове Залісся Київської обл.; «Політор», м. Київ; ЗАТ «Здолбунівський завод пластмасових виробів «Іскра», м. Здолбунів Рівненської обл. На відміну від переробників РЕТ-пляшок, певна частина переробників поліетилену має повний цикл утилізації, тобто виготовляє з відходів готову продукцію (труби, плівки, тару, контейнери тощо). [11].

Але для більшості підприємств все ж характерний неповний цикл перероблення. Так, на ТОВ «ДПА» поліетиленові відходи подрібнюють, очищують, агломерують, одержуючи вторинний полімерний гранулят. На ТОВ «Жерок-Альфа» з відходів поліетилену виготовляють черепицю й плитку, на ВАТ «Електромашкомплект» із вторинного поліетилену виготовляють труби. До недавнього часу повний цикл переробки поліетилену мало ВАТ «Полівтор» (м. Красноперекопськ, АР Крим), на якому з поліетиленових відходів виробляли труби й плівку. Але сьогодні завод не працює.

Останнім часом все більшого розмаху набуває забруднення довкілля одноразовим посудом, що виробляють переважно з полістиролу. Переробити його досить складно, тому вартість вторинного полістиролу майже не відрізняється від первинного. Відходи одноразового посуду в Україні переробляють лише декілька підприємств, найбільшими серед яких є «Бровари-Вторма», м. Бровари Київської обл.; ТОВ «СеонгУкртрейд», м. Донецьк тощо, де перероблення полягає лише в очищенні й подрібненні полістиролу.

Технології для вирішення проблеми пластику вже існують [7].

Спільно з міжнародними експертами розробляється рамковий законопроект про управління відходами, який має не меті повністю змінити механізм поводження з відходами в нашій країні. В основу законопроекту покладено 5-ступеневу ієрархію запобігання утворенню відходів, яка враховує весь життєвий цикл продукції, підвищує економічну цінність відходів, запроваджує принцип розширеної відповідальності виробника, що має заохотити бізнес до мінімізації утворення

відходів та зацікавити в їх переробці. Також у грудні 2018 року Тернопільська міська рада прийняла рішення про обов'язкове сортування побутових відходів [6].

Але підприємства, що переробляють відходи в готові вироби, в Україні майже відсутні – «Мусон-Мегапласт», м. Севастополь (виробництво пластикових горщиків для вазонів), «Оболонь» (виробництво бандажної стрічки) і декілька невеликих виробників. Причиною є те, що процес повної утилізації передбачає термічне оброблення, після якого PET може втратити свої властивості. Тому потрібні технології, недоступні для більшості українських підприємств.

2 СУЧАСНІ СПОСОБИ ПЕРЕРОБКИ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ

Переробка пластикових відходів – складний багатоступеневий процес, який починається ручним збиранням і сортуванням пластикових матеріалів. Пластикову продукцію також попередньо перед переробкою розділяють за кольорами. Пластикову вторсировину подрібнюють. Потім від подрібнених фрагментів відділяють домішки, такі як паперові етикетки. Отриманий матеріал плавлять і часто пресують у гранули, які потім використовують для виробництва інших товарів. [8].

Звичайно, технології переробки різних видів пластикових відходів відрізняються, але можна виділити наступні технологічні операції, які часто використовують як для переробки первинної, так і переробки вторинної сировини.

2.1. Технологічні операції первинної/вторинної переробки пластиків

Подрібнення.

При виготовленні виробів з пластмас використовують дрібнодисперсну сировину (у вигляді гранул розміром $1,5 \div 5$ мм або технологічного порошку з розміром частинок $0,5 \div 2$ мм). У вигляді гранул переробляються практично всі термопласти, а у вигляді порошку – прес-порошки з реактопластів. З розвитком техніки набуває розповсюдження гранульований прес-матеріал. Одержує поширення також порошкова технологія переробки термопластів. У сучасній технології щораз частіше використовується сировина у вигляді тонкодисперсного порошку з розміром частинок ≈ 50 мкм. Якщо термопласт у вигляді порошку можна одержати під час синтезу полімеру (емульсійна, йонна і лакова полімеризація з наступним осадженням), то в процесі синтезу реактопластів зв'язне має вигляд моноліту, який необхідно подрібнювати. На сьогоднішній день встановлені норми додатку вторинної сировини до основної в кількості від 5 до 30 %. Цей захід дає значну економію матеріалів. Він також спрямований на створення безвідходних технологій, що зменшує забруднення навколишнього середовища. Отже, залежно від вимог, які

ставлять до сировини, вибирають метод подрібнення і підбирають необхідне обладнання.

Методи подрібнення:

- Гранулювання
- Механічні методи отримання технологічних порошків
- Отримання тонкодисперсних порошків (100 мкм)

Просіювання.

Стадія просіювання використовується для: – відбору фракції полімеру, наповнювача чи зв'язного з необхідним гранулометричним складом; – очищення подрібненої сировини, наповнювачів від механічних домішок і агломератів

Усереднення (укрупнення) партій.

Полімерні матеріали, особливо прес-порошки, можуть поставляти на завод дрібними (по відношенню до маси виробів) партіями. Наприклад, прес-порошок фенопласту випускається партіями масою $0,5 \div 2$ т. 16 Для полегшення переробки без переналагоджування обладнання й оснащення та без зміни технологічного режиму усереднюють партії: змішують декілька партій в змішувачах барабанного типу, після чого аналізують одержану укрупнену партію і встановлюють єдиний технологічний режим переробки для неї.

Підсушування

При транспортуванні, зберіганні та підготовці сировина поглинає вологу. Тому на виробництві дуже часто проводять підсушування з метою:

- усунення браку, викликаного наявністю води;
- усунення можливості деструкції полімеру (це найбільш важливо для поліестерів, полікарбонатів а також поліамідів);
- покращення монолітності виробу;
- підвищення діелектричних і оптичних характеристик виробу

Зволожування.

В основному стадія зволожування використовується для прес-порошків і спрямована на доведення в'язкості розтопу матеріалу при переробці до необхідної. Досить реакційноздатний прес-матеріал, який містить менше 1,5 % води,

відзначається високою в'язкістю, а тому низькою текучістю, в зв'язку із чим при пресуванні можливий брак (недопресування), оскільки не завжди в таких умовах можливе суцільне заповнення порожнини форми під тиском. Для цього сировину зрошують розпиленним струменем або 17 витримують в парових камерах, після чого уточнюють вміст вологи і встановлюють відповідний режим переробки. Нормований вміст вологи в прес-порошках становить $1,5 \div 4 \%$.

Змішування

В технології переробки пластмас змішування відіграє важливу роль і в багатьох випадках виступає як основна стадія технологічного процесу, від котрої залежить все – режим переробки, якість кінцевого виробу, продуктивність процесу, умови охорони праці та техніки безпеки.

При виготовленні виробів з полімерів змішують полімерну сировину різного типу, різні за структурою полімери з утворенням полімерної суміші, полімерну сировину з барвниками, стабілізаторами та пластифікаторами, первинну полімерну сировину з вторинною, змішують полімерну сировину різних партій, полімери та олігомери з наповнювачами тощо. Саме процес змішування можна розділити на дві різновидності. Залежно від способу проведення, який визначається видом компонентів та фізико-хімічними процесами, які супроводжують змішування – це змішування сипких матеріалів (механічне перемішування) і диспергування.

Механічне перемішування використовується при змішуванні порошків та гранул. При цьому не спостерігається зміна гранулометричного складу компонентів (розмір та форма частинок не змінюється). Отже, кажуть, що відбувається змішування без зміни розміру фаз. При такому змішуванні не потрібно підвищувати температуру (процес ведуть при кімнатній температурі) і процес не потребує великих механічних зусиль.

Основна вимога до конструкцій обладнання та до умов змішування – забезпечення необхідної однорідності одержуваної суміші за оптимальний, бажано найкоротший час. Друга різновидність – змішування зі зміною розміру фаз або ж диспергування. Такий процес найчастіше проводять тоді, коли полімерна сировина знаходиться у в'язкотекучому або набряклому стані в розчиннику чи в

пластифікаторі. Воно найчастіше використовується при одержанні полімерних сумішей, сумішей полімеру з дисперсними наповнювачами чи стабілізаторами, з рідкими пластифікаторами, дисперсними барвниками (радіше з концентратами) тощо.

До такого типу змішування слід віднести й розчинення полімерної сировини. Для диспергування, виходячи з умови необхідності зміни розміру фази, а саме необхідності міжструктурного розподілу диспергента в полімерній неперервній фазі (яка, як відомо, характеризується дуже високою в'язкістю), потрібні особливі умови. Це в першу чергу висока температура та великі механічні навантаження на перемішуючий елемент (пристрій), які до того ж обумовлюють значні напруження зсуву. Ці вимоги визначають особливість та тип конструкції обладнання для диспергування і відповідний, властивий для кожного типу полімеру, режим переробки (змішування). Отже, цей спосіб можна віднести вже до стадії переробки полімерів.

Диспергування.

Стадію змішування найширше застосовують в технології переробки полімерів, оскільки для виготовлення виробів надзвичайно рідко використовують полімер у чистому вигляді. В основному застосовують композиції на основі полімеру і найрізноманітніших додатків: пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів, барвників тощо. Дуже часто використовують суміші полімерів з різними властивостями а також газонаповнені полімери. Розрізняють змішування за видом компонентів: а) змішування твердих речовин з рідиною під дією механічних сил (наприклад, введення пластифікатора); б) змішування рідин (полімеру у в'язкотекучому стані й доданків) під дією зовнішніх сил і молекулярної дифузії; в) змішування двох полімерів у в'язкотекучому стані; г) введення газу в полімер, котрий перебуває у в'язкотекучому стані; д) змішування полімеру у в'язкотекучому стані з твердими компонентами (наповнювачі, стабілізатори, тощо).

Змішування (пластикація) полімерів на вальцях.

Валки розміщуються паралельно і обертаються в протилежні сторони з різною швидкістю. Відношення окружних швидкостей називається фрикцією (ϕ). Внаслідок налипання розплаву на гарячий валок відбувається втягування його в міжвалковий

простір (зазор), який за напрямком руху полімеру звужується. Через це рух полімеру відбувається з деяким підпором. Через широкий зазор маси втягується більше, ніж через вузький (по осьовій лінії). Внаслідок цього створюється надлишковий тиск, і маса в центрі потоку починає текти в зворотному напрямку. Отже, у результаті дії надлишкового тиску (тобто градієнта $+dP/dx$) виникає напруження зсуву (зображене епюрою розподілу швидкостей), яке через різноспрямованість викликає, крім поступального руху маси, обертовий рух на вході в зазор (циркуляційні завихрення). Для інтенсифікації змішування в зону протитечії вводять клин.

Розчинення.

Для виготовлення плівок, клеїв, лаків, покриттів, а також, деколи, армованих пластиків використовують розчини полімерів чи олігомерів. Розчинення можна вважати окремим випадком змішування, коли останнє проходить на молекулярному рівні. При розчиненні вирішують два основних завдання: а) підбір розчинника, виходячи із його хімічної будови, фазових властивостей і термодинамічних умов проведення процесу; б) прогнозування властивостей розчину і відповідного виробу одержаного з нього. Підбір розчинника проводять за спорідненістю хімічної будови, адекватністю полярності щодо полімеру, що можна вирішити з урахуванням термодинамічних закономірностей розчинення полімерів.

Інший спосіб включає в себе перетворення різних полімерів у нафту значно менш точним процесом термічної деполімеризації. Такий процес можна застосовувати практично до будь-якого полімеру, або їх суміші, включно із термореактивними матеріалами, відходів виробництва покришок із вулканізованої гуми, біополімери, пір'я та інші відходи сільського господарства. Як і природну нафту, отриману хімічну речовину можна переробляти як на паливо, так і на виготовлення полімерів.

Піроліз пластику може перетворювати потоки придатних для палива відходів, таких, як пластмаси в якісне паливо, вугілля.

Пластикова сировина, придатна для піролізу: суміші пластмас (ПЕНТ, ПЕВТ, поліетилен, поліпропілен, нейлону, тефлону, полістирен, АБС-пластик, склопластик тощо), змішані пластикові відходи від паперових фабрик, багатошаровий пластик.

Ще один процес, який набирає популярності у стартап-компаній (особливо в Австралії, США і Японії) — це теплове стиснення. Для процесу теплового стиснення підходить вся несортована, чиста пластикова сировина у всіх формах, від м'яких пластикових мішків до жорстких промислових відходів, які змішаними завантажуються в стакани (великі барабани, які обертаються, і подібні на великі сушарки для білизни). Найбільш очевидною перевагою цього методу є те, що всі пластмаси придатні для переробки, не залежно від вихідної форми. [9].

Для деяких пластикових відходів, можлива розподілена переробка за допомогою сучасних технічних пристроїв (recyclebots). Така розподілена переробка ПНТ, для виробництва нитки для 3-D принтерів у сільській місцевостях є енергетично вигіднішим, ніж використання вихідної смоли або звичайних процесів переробки, через скорочення витрат на транспортування. Був розроблений процес, в якому багато видів пластику можуть бути використані як джерела вуглецю при переробці сталевих брухтів.

Існує також можливість змішаної переробки різних пластмас, які не підлягають розділенню. Цей процес називається компатибілізацією, і потребує використання спеціальних хімічних реагентів. Це може допомогти зберегти якість переробленого матеріалу і уникнути часто дорогого і неефективного попереднього сканування потоків пластикових відходів та їх розділення/очищення.

Розглянемо докладніше схеми переробки пластикових відходів на прикладах різних видів пластику.

2.2. Схеми переробки різних видів пластикових відходів

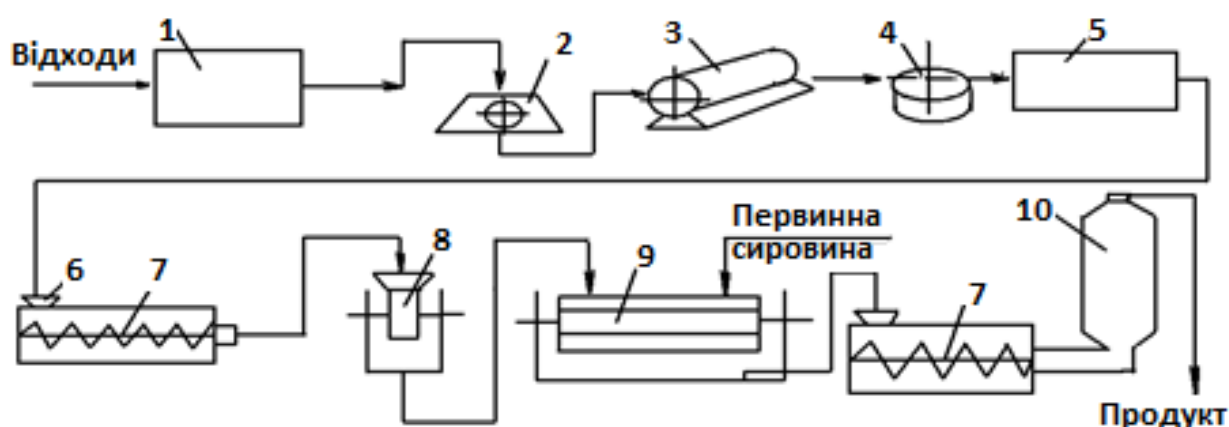
Поліетилен високого та низького тиску (ПЕВТ і ПЕНТ).

Групу цих сполук ще називають поліолефінами. Вони знайшли широке застосування у всіх видах промисловості, медицині, аграрному секторі. ПЕ є термопластами — матеріалами, придатними для переплавки. Цю особливість з успіхом використовує промисловість, переробляючи власні технологічні відходи з метою зниження поточних витрат. Складність вторинного застосування пластику, що

був у користуванні, обумовлена частковою деструкцією його поверхонь, викликаною сонячними променями [11].

Продукція, отримана шляхом звичайної переробки виробів: подрібненням, механічним очищенням, переплавою, — не є високоякісною. Найчастіше такий поліетилен йде на виготовлення допоміжного побутового інвентарю. Більш досконалим виявляється вторинний поліетилен, який пройшов хімічну модифікацію. Різні добавки, що поміщаються в розплав полімеру, пов'язують змінені молекулярні ланки, вирівнюють структуру речовини. В якості модифікаторів використовують пероксид дікуміла, віск, лігніни, сланці. Добавки певних видів призводять до зміни тих чи інших властивостей вторинного ПЕ. Їх комбінування дозволяє отримати матеріал з необхідними параметрами.

Поліетилен високої щільності — пластик, який займає другу позицію за широтою переробки. Зазвичай відбувається даунциклінг (після переробки отримують матеріал із гіршими характеристиками) в пластикові будівельні матеріали (як заміна пиломатеріалом), столи, дорожні бордюри, лавки, візки вантажних ліній, сміттєві контейнери, канцелярське приладдя (наприклад, лінійки) та інші міцні вироби з пластика, які користуються попитом [11].



1 - вузол сортування відходів; 2 - дробарка; 3 - мийна машина; 4 - центрифуга; 5 - сушарка; 6 - живильник; 7 - екструзійні преси; 8 - гранулятор; 9 - змішувач; 10 - плівковий агрегат.

Рисунок 2.1 - Технологічна схема отримання вторинної поліетиленової плівки

Після сортування і дроблення відходи миються в мийній машині, після чого відділяються від води в центрифугі і висушуються в сушарці. Далі через живильник потрапляє в екструзійні преси, де суміш плавиться і перемішується, потім подрібнюється в грануляторі, в змішувачі змішується з первинною сировиною в заданих пропорціях і плавиться в пресах. Кінцевим процесом є отримання плівки з плівкового апарату, див.рис.2.1 [35].

Поліетилентерефталат.

Після споживача контейнери із поліетилентерефталату сортуються в різні кольорові фракції, і тюкуються для подальшого продажу. Переробники ПЕТ додатково сортують тюковані пляшки, промивають їх і подрібнюють на луски (або спочатку подрібнюють, а потім миють). Під час цього процесу видаляються частки не-ПЕТ пластику (в тому числі пластик кришечок і етикетки). Чисті пластівці висушують. Матеріал може піддаватися додатковому очищенню, наприклад, фільтрації розплаву і грануляції, а також різним процедурам очищення, які необхідні для виробництва продукції, яка буде контактувати із продуктами харчування.

Перероблений поліетилентерафталат широко використовується для виробництва поліефірних волокон. Відсортовані відходи ПЕТ-пластику після першого використання подрібнюються, розбиваються на пластівці, пакуються у тюки і продаються [12].

Один з варіантів застосування вторинного ПЕТ, який набуває популярності — це виробництво волокон для швейної промисловості. Ці волокна створюють шляхом закручування пластівців ПЕТ у нитку і пряжу. Це робиться так само легко, як і створення поліестеру з абсолютно нового пластику. Волокна і пряжа із переробленого ПЕТ-пластику може використовуватися незалежно, або разом з іншими волокнами, щоб створити широкий спектр різних тканин. Ці тканини традиційно використовуються для створення міцних, довговічних, грубих товарів, таких як куртки, пальта, взуття, сумки, головні убори і аксесуари, бо вони зазвичай занадто грубі для прямого контакту зі шкірою і можуть викликати подразнення [12]. Проте, ці типи тканин стають все більш популярними в результаті суспільного зростаючого

усвідомлення екологічних проблем. Численні виробники тканини і одягу використовували цю тенденцію.

Значний обсяг переробленого ПЕТ-пластику йде на виготовлення нових контейнерів (для харчових і нехарчових продуктів), яке проводиться або шляхом (видувного) лиття у пляшки і банки, або термоформуванням листів ПЕТ для виробництва блістерної упаковки та сортувальних підносів. 46 % усього переробленого ПЕТ пішло на виготовлення контейнерів в Європі у 2010 році.

У США рівень переробки ПЕТ-тари склав до 31,2 % у 2013 році, згідно зі звітом від Національної асоціації для ресурсів ПЕТ-контейнерів (The National Association for PET Container Resources — NAPCOR) і Асоціації Переробки Пластику після Споживачів (Association of Postconsumer Plastic Recyclers — ATR). Було зібрано 815,56 тисяч тон ПЕТ-пластику, 215,46 тисяч тон із вторинного ПЕТ використовується у 2614,5 тисяч тон ПЕТ-пляшок [13].

Ще одним способом переробки ПЕТ-пляшок є змішування очищеного і подрібненого ПЕТ з іншими полімерами і наповнювачами, отримувати нові матеріали зі спектром нових властивостей. Можна отримувати литтєвий ПЕТ-КМ з 10% ПЕНП, склонаповнений ПЕТ-М-КС.

Композиційний матеріал з відпрацьованими відходами від компакт-дисків з полікарбонату фірми "Мелодія". Суміш з 10-50% полікарбонату з ПЕТ має поліпшену переробку, підвищену термостійкість, підвищений опір ударному навантаженню.

Отримувати суміші ПЕТ з ПА-6 з добавкою функціоналізованих кислотою або гліциділовим ефіром поліолефіну.

Матеріал з властивостями деревини можна отримувати з пляшкових відходів ПЕТ, наприклад, 5-фенілтетразола і відливати різні вироби при 240-260 ° С, температурі форми 16 °С, з часом змикання форми 60 сек., часом уприскування розплаву 60 сек. Вироби або заготовки з щільністю 0,63 г / см³, як дерево, добре пиляються, свердляться, скріплюється гвинтами, в них легко забиваються цвяхи.

Суміш з (%): ПЕТ-60, полікарбонат — 20, гума АБС — 20 — матеріал з високою міцністю до ударних навантажень.

Суміш відходів ПЕТ / ПЕНТ в співвідношенні 3,5: 1 + 10% каучуку -блок-сополімера стирол / бутадієн / етилен SEBS, особливо модифікованого акриловою кислотою, має ударну в'язкість (на зразках з надрізом) 65 кгсм / см, у вихідній суміші — 73 кгсм / см. Можна отримувати негорючі, антистатичні, зміцнені різними волокнами (вуглецевим, арамідних, антрацитом і ін.) матеріали [14].

Завдяки вдосконаленій конструкції установки фірми "Ярема" і гнучкій технології, з використаних пляшок ПЕТ одержують, минаючи стадію грануляції, прозорі блискучі листи. Використовують екструдер зі спеціальною геометрією стискуючого шнека, що працює по двакуумомі, з фільтром в кінці процесу, що діє за принципом зворотного перемотування. Такі листи обходяться набагато дешевше, ніж за технологією з окремим сушінням і грануляцією.

Отримують і неткане полотно з використаних пляшок на обладнанні, що представляє собою екструдер з шестерним насосом перед соплом, до якого підводять повітря під тиском, і розплав розпилюють на обертний колектор-збирач, на якому нитки склеюються в полотно. Щоб отримати неткане полотно, порівнянне за якістю з вихідним, рециклат ПЕТ змішують з вихідним. Таким чином використовуються і відходи текстильного виробництва поліпропілену [14].

Полімер використовується для виробництва тари для напоїв і текстильних ниток. Якщо весь обсяг світового виробництва ПЕТ прийняти за ціле, то третя частина пластмаси в кінцевому підсумку перетворюється в пляшки. Кожна п'ята пляшка потрапляє у вторинну переробку, і лише з кожної двадцятої виготовляють нову ПЕТ-тару. Занадто високі вимоги стандартів, що пред'являються до цих виробів. При вторинному застосуванні полімери підлягають переробці за допомогою всіх фізико-механічних, технологічних прийомів: плавлення, екструзії, лиття. На виході отримують порошки, гранули. Матеріал практично не підлягає хімічному рециклінгу. Знову отриману сировину направляють: в текстильну промисловість (нитки, волокна); на підприємства побутової хімії (для виготовлення коробів, лотків, контейнерів); в сектор допоміжних матеріалів (з метою отримання плівок, стрічок) [14].

Технологія вторинної переробки ПЕТ від фірми Starlinger & Co. GmbH (Австрія):

- сушка, пресування промитих пластівців ПЕТ з високоефективною вакуумною дегазацією, фільтрування розплаву, регранулювання промитих пластівців вторинного ПЕТ
- гранульований матеріал кристалізують і дополіконденсують в твердій фазі під вакуумом, яка реалізується в реакторі періодичної дії типу «п'яна бочка», див. рис.2.2. [35].

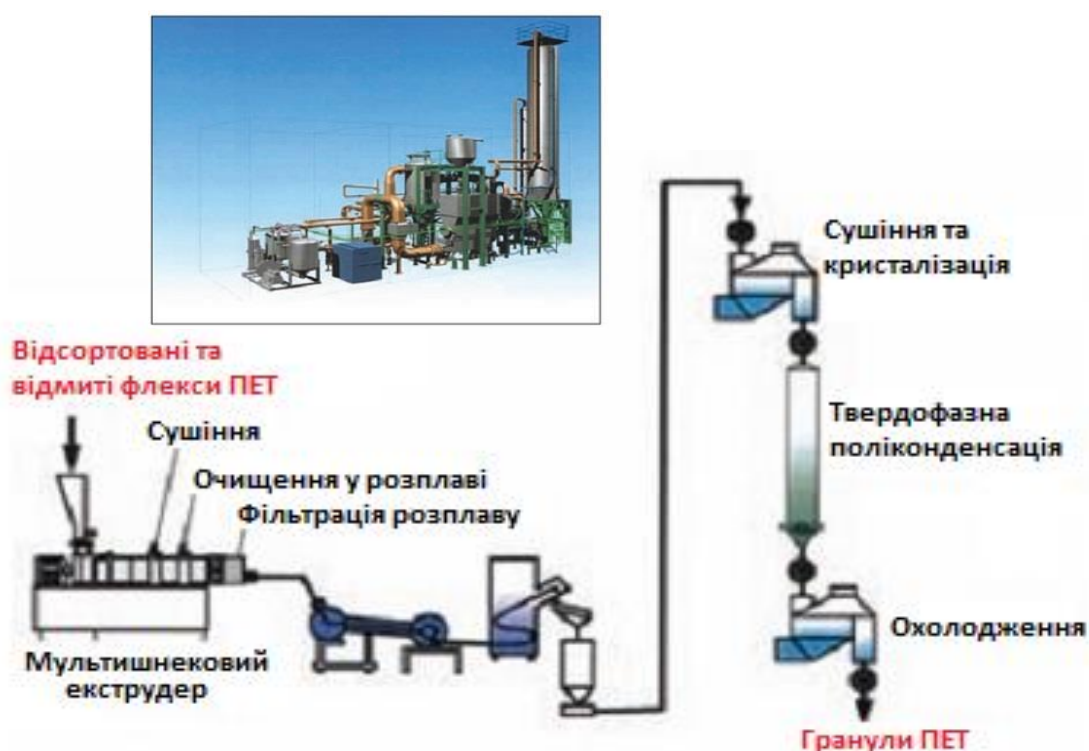


Рисунок 2.2 - Принципова схема і загальний вид комплексної установки для деконтамінації і реполімерізації вторинного ПЕТ фірми Buehler (джерело Buehler)

Поліпропілен (ПП)

Цей матеріал рідко потрапляє у вторинне користування. Найчастіше пластик має одне життя, всупереч його відмінним споживчим характеристиками, що дозволяє використовувати полімер в харчовій промисловості. Незважаючи на хорошу здатність до переплавки, високі витрати на підтримання гігієнічності відлякують переробників. Проте в Штатах кожна п'ята тона ПП використовується знову. На думку хіміків, ПП витримує не більше чотирьох переплавок. При кожному розігріві накопичується певна кількість деформованих молекулярних ланок, що впливають на

фізичні характеристики матеріалу. Вторинні гранули легко переробляються в екструдерах і ливарних машинах. Спеціальної модифікації вторинний пластик не вимагає. Його параметри можна порівняти з вихідним матеріалом, лише дещо знижена морозостійкість. Знову полімер знаходить застосування в корпусах акумуляторів, садовому інвентарі, ємностях і плівках.

Полівінілхлорид ПВХ.

Матеріал застосовується для виготовлення лінолеуму, оздоблювальних плівок. Пластик схильний до термічної деструкції. При температурах вище 100° С починає набирати швидкість оксидування макромолекул, що приводить до погіршення термопластичних властивостей матеріалу. Технологія екструзії з використанням вторинного ПВХ вимагає особливої підготовки: вихідна сировинна суміш в розплаві може виявитися неоднорідною. Тверді модифікації полівінілхлориду, що містять перероблений пластик, будуть володіти нерівномірним внутрішнім напруженням. З метою мінімізації негативних впливів до екструзії проводять суху переробку гранул в компактор. В результаті цієї операції утворюються волокна, які армують стінки нових виробів. Найчастіше вторинний полівінілхлорид використовують для отримання пластизолів, вінілпластов. З цих матеріалів отримують пасти, розчини, вироби, відлиті під тиском. Серед нових технологій набирає популярність багатошарове лиття. Особливість методу полягає у виготовленні багатокомпонентної листа, кожен пласт якого володіє різними характеристиками [11].

Полістирол

Після попереднього подрібнення полістирол доцільно переробляти литтям під тиском, коли відбувається повна пластифікація й гомогенізація полімеру [12], пневмоформуванням, а також екструзією.

АБС-пластик. Різні види полістиролу у вторинну переробку потрапляють в одній масі — міцні модифікації, сополімери, акрилонітрілбутадієнстірол. Багатофункціональність виробів з ПС часто служить причиною для відмови промисловців від його переробки. Занадто велика ціна очищення, сортування, модифікації. Частина ПС спалюється, частина пластмас йде на виготовлення рідких реактивів і палива. Значна частка вживаних полістирольних виробів

використовується для створення іонітів. В основі процесу лежить здатність матеріалу під впливом високих температур приєднувати до основної ланки групи молекул з рухомими іонами. В результаті отримують високомолекулярні ланки з масою, що перевищують 40 тис., Що підвищує механічні властивості полімеру — ударостійкість, термостійкість, еластичність. У поєднанні з хлорметильними групами іоніти дають розчинні сполуки: поліелектроліти — цінні продукти, що використовуються для знезараження середовищ. Технологічні відходи, що виникають при виготовленні полістирольних деталей, повторно використовуються, можна сказати, повністю [13].

Більшість полістиренових виробів не переробляється через відсутність стимулів для інвестування у преси і необхідні матеріально-технічні системи. В результаті виробники не можуть отримати достатньої кількості брухту. Пінополістиреновий (EPS) брухт можна легко додавати у продукти, такі як листи EPS ізоляції та інших EPS матеріалів для будівельного використання. Якщо полістирен не потрібен для виробництва пінополістирену, полістиреновий брухт можна переробити на вішалки для одягу, лавки, квіткові горщики, іграшки, лінійки, корпуси степлерів, контейнери для розсади, рами для картин, і архітектурне лиття [26].

Перероблений пінополістирен використовується також у багатьох операціях розливу. Опалубки виготовляють із пінополістирену, який разом з цементом, використовується як теплоізоляційна основа в бетонних фундаментах і стінах. З 1993 року американські виробники виробляють ізоляційні бетонні форми з приблизно на 80 % із переробленого пінополістирену [13].

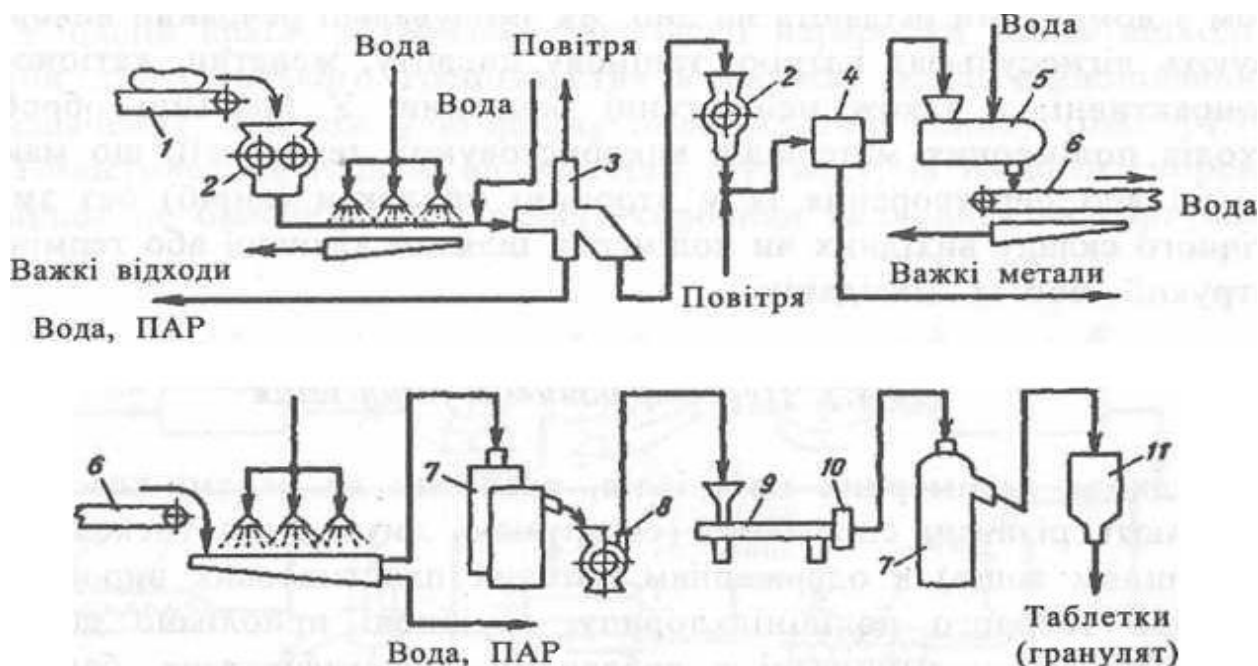
Білі пластикові пінополістиренові пакувальні шарики використовуються як пакувальний матеріал, і можуть прийматись у відділах доставки магазинів для повторного використання [14].

На переробку надходять пластмасові відходи з домішками каучуку (до 10 %), металу, скла й інших матеріалів, завантажені в мішки. Транспортером їх направляють у дробарку. Здрібнену суміш промивають і пневмотранспортом направляють у повітряний класифікатор, у якому сепарують 3 % важких відходів. Потім відходи піддають додатковому здрібнюванню в дробарці другого ступеня та потоком повітря

транспортують через магнітний сепаратор з метою видалення металів, які залишилися. Пройшовши таку обробку, відходи знову промивають водою з поверхнево-активними речовинами які сушать у відцентровій сушарці. Висушені відходи перемішують у турбінному млині для запобігання грудкуванню і направляють у екструдер, у якому за допомогою таблеткуючого пристрою перетворюють пластмасові відходи в таблетки, див. рис.2.3 [35].

Поліамід (ПА)

Цей полімер — один з найдорожчих у виробництві. Облой, літники — технологічні надлишки, що утворилися в первинному виробництві, йдуть в повторну переробку повністю. Вироби, які відслужили свій термін, переробляються механічно в порошки, волокна, плівки різних перетинів. В результаті хімічних перетворень утворюються мономерні сполуки, що використовуються в подальшому для приготування клеїв, ґрунтівок, лаків. В цілому дотримуються технологічних принципів, що дозволяють на виході мати однорідні групи матеріалів: армуючі волокна; внутрішній наповнювач в багатошарових пластмасах; неткані полотна, плівки; сополімери з модифікованими хімічними ланками. Безперервно з'являються нові методи обробки поліаміду, удосконалюються давно відкриті. В їх основі лежать: фізичні процеси — розплавлення, подрібнення, дроблення; хіміко-фізичні — термічна зміна структури, зміна міжланкових зв'язків з допомогою реактивів, добавок, каталізаторів, поверхнева модифікація готових виробів; хімічні — деполімеризація, синтез нових сполук. [11].



1 - конвеєр для подачі мішків; 2 - дробарки; 3 - повітряний класифікатор; 4 - магнітний сепаратор; 5 - промивач; 6 - конвеєр; 7 - центробіжна сушарка; 8 - млин; 9 - екструдер; 10 - таблеткуючий пристрій; 11 – бункер

Рисунок 2.3 - Схема регенерації пластмасових відходів:

Інші пластмаси.

Успішні випробування в Ізраїлі показали, що пластикові плівки видобуті зі змішаних побутових відходів можна перероблювати в корисні побутові вироби, такі як відра [12].

Аналогічно, пластик із сільського господарства, такий як агроплівка, стрічки крапельного поливу і мішки для силосу видаляються із загальних відходів і успішно переробляється [11]. у значно більші вироби для промислового використання, такі як пластикові композитні шпали. Історично склалося, що пластикові відходи сільськогосподарського виробництва раніше або вивозилися на звалища, або спалювалися на місці, на полях фермерських господарств [12].

У Науково-дослідницькому дорожньому інституті в Кералі, Індія, доктор С.Мадху розробив дорожнє покриття, до складу якого входять перероблений пластик: наповнювач, бітум (асфальт) із подрібненим пластиком, яке плавлять і змішують при температурі не нижче 220 градусів °C (428 °F), щоб уникнути забруднення. Це

дорожнє покриття вважається дуже міцним і стійким до мусонних дощів. Пластик сортується вручну, що економічно доцільно в Індії. Для тестової дороги завдовжки 500 м, 8 метрів шириною, у дві смуги використали приблизно 60 кг пластику. Для зручності процесів пластикові відходи подрібнюють у дрібні легкі пластівці, які легко вводити дозувальними машинами на заводах гарячого змішування. Тести в Бангалорі та Науково-дослідницького дорожнього інституту показують, що дороги, побудовані з використанням цієї суміші мають довший період експлуатації, краще переносять холод, спеку, не розтріскуються [12].

2.3. Класифікація сучасних методів переробки пластикових відходів

Таким чином, проведений огляд сучасних методів переробки пластикових відходів дозволяє класифікувати їх за способами переробки на:

- а) механічні – полягають у подрібненні пляшок на спеціальних установках із подальшою грануляцією практично без зміни їх фізико-хімічних властивостей. Утворений гранулят далі може використовуватися для виготовлення пластикових виробів.
- б) фізико-хімічні – полягають у повторному плавленні відходів для одержання виробів литтям під тиском;
- в) хімічні, з яких можна виділити:
 - деструкцію відходів із метою одержання мономерів (деполімеризація), придатних для виготовлення волокна і плівки;
 - піроліз (термічне оброблення без доступу кисню за температури 350...550 °C);
 - переосадження з розчинів для одержання порошку для покриттів;
 - хімічне перероблення (гідроліз, гліколіз чи метаноліз) для одержання вихідних речовин (диметилфталату, терефталевої кислоти, етиленгліколю);

- використання їх як сировини для поліконденсації чи як добавки до первинних матеріалів [11].

Отже, із зазначених способів в Україні використовують лише повторне плавлення відходів для одержання виробів литтям під тиском – великими підприємствами для одержання преформ.

Хімічні способи не застосовують через економічну недоцільність, пов'язану з фактичною відсутністю потреби українських підприємств у продуктах хімічного перероблення PET. Утилізація була б ефективнішою, якби в Україні працювали виробництва, на яких можна було б використати продукти перероблення PET. Тому навіть наявність механічного чи фізико-хімічного перероблення PET, якщо ними закінчується діяльність підприємства, не можна вважати завершеним циклом утилізації. Необхідним є подальше виробництво готової продукції з такого «напівфабрикату».

З СУМІСНІСТЬ ПЛАСТИКІВ

Отримувані в промисловості великотоннажні полімери мають унікальні фізико-механічними властивості, але, як показує практика, вони виявляються не завжди достатніми для вирішення багатьох питань щодо поліпшення їх конструкційних характеристик. У зв'язку з цим, робляться різні прийоми, спрямовані на поліпшення їх якості. До них слід віднести введення різних пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів, а також різних полімерних матеріалів, які в тій чи іншій мірі можуть цілеспрямовано змінювати їх структурні особливості, властивості і засвоюваність на стандартному обладнанні для пластмас. Великі можливості набувають методи спрямовані на хімічну модифікацію полімерів з отриманням блок- і прищеплених кополімерів, а також зшитих полімерів з використанням різних зшиваючих агентів тощо. Той же принцип, задіяти якомога більше відомих технологій для покращення продукту, для вторинного пластику підходять не завжди [15].

Вчені прагнуть одержати і дослідити полімерні композиційні матеріали на основі полярних і неполярних полімерів. Необхідність проведення досліджень в цій області викликана тим, що в результаті механічного змішання різнорідних полімерів представляється можливим отримати композиційні матеріали з абсолютно новими або незвичайними властивостями. При вивченні властивостей полімерних композиційних матеріалів першочергового значення набувають дослідження з оцінки вкладу кожного з компонентів суміші на їх структурні особливості та деформаційно-міцнісні характеристики.

Використання простих механічних сумішей полімерів, що складаються з компонентів з певними властивостями, недостатньо для отримання якісних матеріалів, що пояснюється, як правило, відсутністю сумісності більшості пар полімерів через малу ентропію їх змішування і слабку адгезію в міжфазній області. Остання обставина є одним з головних причин фазового поділу і погіршення міцності композиційних матеріалів. Пари полімерів можна вважати сумісними, якщо вони мають однакову полярність, відповідають один до одного за будовою і розчинністю, містять однакові полярні групи або ж в процесі змішування взаємодіють з утворенням

донорно- акцепторних, водневих або інших зв'язків. Але, як показує практика, виконання і цих вимог не завжди виявляються достатніми для отримання повністю сумісних полімерних сумішей [16].

Поліолефіни відносяться до числа тих полімерів, які погано поєднуються не тільки з полярними полімерами, але і з полімерами цього класу. Проведені з 1950-х років по сьогоднішній день дослідження по отриманню полімерних композиційних матеріалів однозначно свідчать про відсутність сумісності навіть серед однотипних полімерів. [17].

Це пояснюється багатьма факторами, що впливають на сумісність полімерних пар. Так, наприклад, якщо окремо розглядати кожен з кристалічних поліолефінів, то вони не поєднуються не тільки з іншими полімерами, але і з самим собою. Причини цього феномена криються, перш за все, в тому, що всі полімери полідисперсні і містять в своєму складі макромолекули з різним ступенем розгалуженості і молекулярною масою від 10^3 до 10^6 і більше. В результаті цього в процесі кристалізації полімеру відбувається фазовий поділ з утворенням кристалічних і аморфних областей. І в залежності від того, як і яким чином відбувається формування міжфазної області в цих полімерах, залежить здатність до «співіснування» кристалічних і аморфних областей. Якщо в напівкристалічних полімерах взаємодія між аморфними і кристалічними утвореннями здійснюється в основному «прохідними» ланцюгами і їх конформаційними можливостями, то при змішуванні різнорідних полімерів додатково до цього виникають ситуації, які сприяють їх повному взаємному відторгненню, розшаруванню полімерної маси і погіршенню комплексу властивостей. В цьому випадку, не можливою є також інтерпретація процесів, що відбуваються на межі поділу фаз. Тому в даний час настав момент, коли використання звичайних класичних термінів і понять виявляється недостатнім для пояснення тих закономірностей, які виникають в процесі формування міжфазної області в складних полімерних композиційних системах. [18].

Так, наприклад, в роботах В.М. Кулезнева, С.Н. Єрмакова і багатьох зарубіжних авторів не раз стверджувалося про те, що термін «сумісність» є не зовсім вдалим і пропонують замінити його терміном «змішуваність». Крім того, про термодинамічну

сумісність полімерів можна говорити тільки в разі отримання ідеального розчину, що можливе лише при взаємодії низькомолекулярних полімерів і при наявності загального розчинника. Але отримання ідеального розчину полімерних сумішей — це також досить проблематичний напрямок підтвердження їх сумісності. [19].

Полімери змішують один з одним найчастіше при температурі вище їхньої температури текучості. [18].

Три основні термодинамічні теорії змішування полімерів були розвинені Скоттом, Томпа і Мароном. З теорії Флорі-Скотта випливає висновок: розчинник зменшує ефективний параметр взаємодії. При меншій концентрації полімера стає меншим ефективний параметр взаємодії й при достатньо великій об'ємній долі розчинника система стає однофазною. [20].

Теорія Флорі-Скотта передбачає розділення на шари сополімерів, отриманих з однакових мономерів при різних співвідношеннях мономерів у макромолекулах. Результати досліджень показують, що полімери з різним хімічним складом можуть розділятися на шари. Досліджені рівноваги таких олігомерів: поліізобутилен-полідиметилсилоксан, полістірол-поліізопрен, ПВХ-ПММА. Всі вони підтвердили теорію Флорі-Скотта. [18].

З теорії Флорі-Скотта випливає, що при значному ступені полімеризації (великій молекулярній масі) взаємна розчинність полімерів мала.

Для встановлення ролі ентальпії при оцінці взаємної розчинності полімерів були визначені теплоти змішування 15 пар полімерів. Більшість полімерів не змішувались, їхні суміші розділялись на шари в розчині у спільному розчиннику, а теплота при їх змішуванні поглиналась, тільки у двох парах тепло виділялось й полімери не розділялись на шари. [20].

Всі дані з взаємної розчинності, з «термодинамічної сумісності полімерів» можна поділити на такі групи:

- Змішують рівні за концентрацією розчини двох полімерів у спільному розчиннику, досліджуваний інтервал концентрацій не перевищує 10-15%, отримана плівка може бути прозорою або непрозорою, немає гарантії, що при видаленні розчинника розділення на шари не настає;

- Змішують два полімери на вальцях або в іншому обладнанні без розчинника, в результаті можна отримати однофазну суміш несумісних полімерів внаслідок механічної деструкції. [18].

Невелику кількість полімерів можна надійно віднести до взаємно розчинних, незалежно від співвідношення полімерів в суміші. Це, по-перше, суміш НЦ й ПВА, однофазною є суміш цис-поліізопрена, однофазною є суміш ПС та поліметилвінілового ефіру, однофазною є суміш ПВХ та СКН-40.

Характерно, що у випадку сополімерів ММА та БМА взаємна розчинність компонентів не збільшувалась при додаванні третього компонента, сумісного з кожним компонентом суміші окремо, як це спостерігалось для системи стирол-акрилонітрид. Здатність необмежено змішуватись є у ПС та атактичного ПП з молекулярними масами 330-630 [5]., а ПММА з молекулярною масою близько 1500 є тета-розчинником для високомолекулярного ПС. [25].

Межа молекулярної маси, нижче якої починається збільшення розчинності зі зменшенням степеню полімеризації, залежить від природи полімерів. Так, при розчиненні поліхлоропрена в політрихлорбутадієні ця межа значно вище, ніж в парах ПС—ПММА та ПС—ПП. Значна взаємна розчинність спостерігається у таких полімерів у сумішах: ПВХ—ПВА, ПВХ-сopolімер бутадієна та метилстирола, полівініліденфторид—ПММА, ацетобутират целюлози—СКН-40, бутадієнстирольний каучук СКС-30—сopolімер СКС-85. [18].

Розчинність полімерів один в одному підвищується при їх зв'язуванні хімічними зв'язками в молекули блок-сopolімерів. Так, блок-сopolімери стирола та α -метилстирола однофазні, навіть якщо молекулярні маси блоків перевищують 200 000; при цих молекулярних масах механічна суміш цих гомополімерів однозначно є двофазною. [25].

Кристалічні полімери утворюють однофазні суміші лише при ізоморфній будові макромолекул. Ізоморфізм — найрідше явище, без нього побудова змішаних кристалів неможлива [18].

На взаємну розчинність полімерів у розчині впливає не тільки якості полімерів, а й природа розчинника, яка в певних умовах може забезпечити утворення

однофазного розчину суміші несумісних полімерів або двофазного розчину сумісних полімерів [20].

На межу розшарування розчину суміші полімерів впливають такі фактори:

- + природа й структура полімерів, що змішуються;
- + співвідношення полімерів у суміші;
- + молекулярна маса та молекулярно-масовий розподіл;
- + хімічна природа розчинника, його спорідненість до полімерів суміші;
- + температура;
- + напруга руху (якщо розчин деформується — тече або перемішується);
- + малі доданки інших речовин.

Важливу роль у формуванні гомогенної суміші полімерів відіграє температура суміші. Оскільки вона впливає на гнучкість макромолекул суміші та на їхню сольватацію розчинником, то вплив здійснюється й на межу розшарування. Наприклад, суміш ПС та ПММА у о-ксілолі, яка розшарується при 25°C, стає однофазною при 85°C, а в м-оксibenзолі ця суміш була гомогенною при 25°C й розшарувалась при 85°C. Суміш хлоркаучука з сополімером етиленвінілацетата утворювала однофазну суміш при 25°C, яка розшарувалась з підвищенням температури [18].

Дослідження з розчином ПС та етилцелюлози, коли створювали градієнт швидкості, наприклад, при русі рідини через зазор між коаксиальними циліндрами, то при градієнті 200 с⁻¹ система «просвітлюється», тобто її оптична щільність стає рівною оптичній щільності ПС та ЕЦ при еквівалентній концентрації. Цей ефект аналогічний нагріванню на 10° цього розчину або розчиненню системи розчинником у 1,5 рази [18].

У результаті дослідження дії 23 різних доданків (спирти, кетони, органічні кислоти, складні ефіри, аміни, діхлоретан, хлорбензол, етиленхлоргідрін, піридин, тіофен) на суміш ПС-ПММА у бензолі було встановлено, що деякі речовини дуже ефективно попереджають розшарювання розчинів або сповільнюють його, а деякі навпаки, пришвидчують розшарування [20].

ПВХ може суміщатись з ПС та його кополімерами безпосередньо під час перероблення внаслідок фізичного змішування, а також внаслідок розчинення компонентів у розчиннику (пластифікаторі). Причому може відбуватись розчинення як окремого компоненту, так і взаємне. Внаслідок модифікування ПВХ кополімером САН з додаванням компатибілізаторів вдається знизити проникність кисню, підвищити вогнестійкість та впливати на фізико-механічні показники [18].

Кополімери стиролу з акрилонітрилом та ПВХ підвищують його ударну міцність, у тому числі й прозорого матеріалу. Причому, чим вища молекулярна маса ПВХ, тим менше потрібно модифікатора для досягнення тієї ж ударної міцності. Слід відзначити, що під час модифікування пластифікованого ПВХ відбувається більш суттєве зростання міцнісних властивостей композиту. Найвищої ударної стійкості досягається за співвідношення ПВХ:АБС=50:50. За подальшого збільшення вмісту АБС міцність різко знижується. Еластичність та відносне видовження ПВХ композиту монотонно знижуються зі збільшенням вмісту АБС. На основі віскозиметричних досліджень встановлено, що ПВХ та АБС суміщаються обмежено, внаслідок чого може відбуватись розділення фаз. Досліджено, що вміст АБС, за якого ймовірність розділення фаз є найвищою, становить 30-50%. Несумісність компонентів у суміші ПВХ-АБС пов'язана з існуванням двох температур склування: 79 °С та 107 °С. Слід відзначити відсутність температури склування 123 °С, притаманної АБС пластику. На практиці повна сумісність модифікатора на основі каучука з ПВХ не завжди є бажаною для досягнення необхідних механічних властивостей [8].

Таким чином, поліпшення сумісності полімерів можна домогтися декількома методами:

- -Добором полімерних пар або модифікацією полімерів, які проводяться для того, щоб між різнорідними полімерними ланцюгами виникало сильна міжмолекулярна взаємодія (наприклад, водневе зв'язування);
- -Проведенням хімічних реакцій між компонентами суміші, що призводять до отримання інтерполімера;

- -Введенням в систему компатібілізаторів — низькомолекулярних або високомолекулярних сполук, що підсилюють специфічну міжмолекулярну взаємодію між ланцюгами. Компатібілізаторами можуть бути графт- і блоксополімери.

Термодинамічну сумісність полімерів оцінюють термодинамічними і нетермодинамічними методами. До числа останніх відносяться методи дослідження фазової структури сумішей — електронна мікроскопія і рентгеноструктурний аналіз, а також всі методи визначення температур склування сумішей, що дають інформацію про незалежну поведінку компонентів в несумісних полімерних композиціях.

Аналіз сумісності полімерів і залежностей температур склування сумішей від складу показав, що вони мають різноманітну форму і можуть бути описані співвідношеннями, що не вимагають підгінних параметрів; для такого аналізу лише необхідно знати хімічну будову компонентів. Зрозуміло, цей аналіз не охоплює всіх можливих випадків сумісності полімерів. Для обліку всіх тонкощів будови полімерів, що впливають на сумісність і властивості, необхідні подальші дослідження.

В роботі [29] методами точок помутніння, спектрофотометрії, віскозиметрії, статичної інтервальної сорбції вивчена термодинамічна сумісність метілстірольного каучуку з ізопреновими і етиленпропіленовими каучуками. Визначено фазові діаграми, концентраційна і температурна залежність енергії змішування Гіббса і параметр взаємодії між компонентами. Показано, що система метілстірольний каучук — ізопреновий каучук володіє верхньою критичною температурою розчинності, а метілстірольний і етиленпропіленовий каучуки термодинамічно несумісні в широкому діапазоні складів і температур. Через велику в'язкість полімер-полімерних сумішей макророзшарування не відбувається і утворюються мікрогетерогенні колоїдні системи [29]. Такий тип залежності енергії Гіббса від складу спостерігається для багатьох сумішей каучуків [26]. Порівняльний аналіз фазових діаграм показав, що метілстірольний каучук краще поєднується з ізопреновим, ніж з етиленпропіленовим каучуком. Це обумовлено, мабуть, наявністю великого числа подвійних зв'язків в ланках макромолекул СКІ-3, здатних до утворення π -комплексів з бензольними кільцями метілстірольного каучуку [18].

Для спрямованого регулювання властивостей вторинних полімерних матеріалів на основі ПЕ і поліаміду ПА і отримання композиційних матеріалів широко застосовуються аппрети шляхом змішування їх в різних співвідношеннях [27]. Об'єктом дослідження була обрана парникова поліетиленова плівка, яку експлуатували в умовах Абшерона протягом 4-х місяців. Автори вважають, що наявність кисневмісних груп в складі поліетиленової плівки обумовлює можливість їх структурно-хімічної взаємодії з ПА без використання аппретів, сприяючи тим самим підвищенню порівнянності з ПА. Було встановлено, що такі композиції характеризуються хорошою нафтових тільки при утриманні вторинного ПЕ в складі полімерної суміші до 50% мас. Поряд з цим в роботі наводяться результати дослідження сумішей ПЕ-ПА з використанням апрету Si- містить епоксидний олігомер, отриманого авторами з аллілгліциділового ефіру і вінілтрієпоксисілана. Порівняльний аналіз показників міцності і відносного подовження показав перевагу аппретировані композицій ПЕ-ПА. Є підстави вважати, що в даній композиції аппретами, крім своєї основної функції, проявляли характерні для компатибілізаторів особливості в результаті, якого досягалось задовільний змішання полімерів і поліпшення їх властивостей.

Досить ефективними прийомами поліпшення сумісності незмішуваних полімерів є методи модифікації полімерних сумішей з використанням різних модифікаторів або компатибілізаторів, в результаті якого забезпечується сильна специфічна взаємодія. В цьому випадку сумісність досягається за рахунок іон-іонних, діполь- дипольних взаємодій або водневих зв'язків, що дозволяють в значній мірі поліпшити фізико-механічні характеристики полімерних сумішей [26].

Раніше в роботах [27] авторами було досліджено сумісність ПЕ з ПС з використанням різних типів міжфазних добавок для поліпшення комплексу фізико-механічних властивостей отриманих сумішей. Відомо, що ПЕ і ПС відносяться до числа несумісних полімерів, які практично не змішувалися в процесі гарячого вальцювання. У процесі змішування спостерігалось розшарування, що певним чином позначалося на погіршенні кінцевих властивостей полімерних композицій. З метою поліпшення сумісності полімерних сумішей ПЕ-ПС, отриманих змішанням в режимі

розплаву, було вивчено вплив рідких і твердих добавок, що модифікують механічні властивості цих сумішей. У якості добавки використовували бутадієн-стірольний каучук (БСК) з різним вмістом стиролу (СКС-10, СКС-30, СКС-50), а також тример α -метілстірола (Тамс), олігомер пропілену (ОП), епоксіноволачний олігомер (ЕНО). В результаті проведених досліджень було встановлено, що при введенні до 5-7% мас. міжфазної добавки (СКС-30) до складу полімерної суміші ПЕ-ПС спостерігається помітне поліпшення їх характеристик міцності властивостей. Проведення комплексу досліджень полімерних сумішей ПЕ-ПС з різними міжфазними добавками дозволили автору виявити оптимальні технологічні умови їх змішування на екструзійній установці і тим самим оптимізувати весь процес механо-хімічного синтезу.

Авторами роботи [28] досліджена особливість морфології сумішей ПП-ПС з використанням зразків ПП і ПС з різними індексами розплаву. У першій частині роботи досліджували суміші ПП-ПС зі співвідношенням 80:20 без додавання спеціальних добавок, які сприяють поєднанню компонентів суміші. Результати електронно мікроскопічного аналізу показують, що площа і середній діаметр частинок фази ПС виявляються тим більше, чим нижче крутий момент. У другій частині роботи три різних сополімера (ПП з щепленим малеїновим ангідридом, сополімер ПЕ з ПС і ПП з щепленим ПС) змішували з сумішами ПП-ПС. Досліджували ефективність цих сполук, як модифікаторів, які сприяють поєднанню компонентів суміші. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що найбільший ефект досягається при додаванні ПП з щепленим малеїновим ангідридом, при якому виходять найкращі результати за сумісністю і поліпшенню міцності.

Слід зазначити, що в літературі проблемам, пов'язаним з отриманням полімерних сумішей на основі поліолефінів, зокрема, з ПП приділено достатньо багато уваги [29]. Молекулярний дизайн багатокомпонентних полімерних сумішей на основі поліолефінів досить складний і в той же час цієї проблемі присвячено досить багато публікацій. Однією з причин, що ускладнюють пряме змішання поліолефінів (ПО) з інженерними пластиками, є їх неполярний характер. Тому, при створенні багатокомпонентних термопластичних композиційних матеріалів значна увага приділяється структурно-хімічній модифікації компаундов. Для досягнення

сумісності необхідно мінімізувати міжфазну напругу і посилити адгезію між фазами. Це дозволяє, істотно не змінюючи будови фаз, отримувати матеріали, які — мають гарні деформаційну міцність, ударну в'язкість, термостабільність, легко подаються переробці і т.д. Зокрема, щоб поліпшити експлуатаційні характеристики ПО, в першу чергу, ПЕ і ПП різної щільності, за рахунок підвищення їх механічної міцності, стійкості до розтріскування і світловому опроміненню, поліпшення фарбованості, їх модифікували різними добавками, в тому числі високомолекулярними [26].

Авторами [26]. проводяться дослідження з поліпшення основних фізико-механічних характеристик стирольних пластиків — ПС, ударостійкого полістиролу (УМС) і акрилонитрил-бутадієнстирольного сополімера (АБС) шляхом введення модифікаторів на основі прищеплених кополімерів атактичному ПП зі стиролом. УМС є композиційним матеріалом в складі, якого є прищеплений сополімер (графтсополімер) синтетичного каучуку із стиролом, гомополімер стиролу — полістирол і не прореагував каучук. Рішення проблеми поліпшення властивостей УМС представлялося можливим завдяки двом основним напрямкам: добором легуючих добавок або ж використанням різних типів модифікаторів.

Перший напрямок полягав в використанні різних типів твердих і рідких легуючих добавок, які забезпечували б певний позитивний ефект в поліпшенні властивостей ППК. При цьому, незважаючи на відсутність сумісності легуючих добавок з полімерними компонентами, її дія виявлялася б через міжфазну область.

Другий напрямок полягав в використанні модифікаторів-компатибілізаторів, які вносять досить істотний внесок у поліпшення властивостей ППК за рахунок підвищення сумісності реагуючих компонентів суміші в межфазній області. І в тому, і в іншому випадку переслідувалася єдина мета, яка полягає в поліпшенні якісних характеристик полімерних композиційних матеріалів.

Грунтуючись на принципі «подібне розчиняється в подібному», в роботі [26] модифікацію промислових зразків УМС здійснювали за допомогою компатибілізатора-модифікатора, що представляє собою справжній прищеплений сополімер атактичний ПП з полістиролом — полі (АП-пр стирол) (без гомополімера ПС), іменований надалі як графтсополімер (ГС). В результаті цього вдалося вивчити

не тільки якісний вплив ГС, а й оцінити роль мікроструктурного фактора — довжини і частоти розподілу щеплених полістирольних ланцюгів на механізм формування структури і властивостей модифікованого УМС.

Під дією ван-дер-ваальсовських сил всередині молекулярної кооперативної взаємодії щеплених ланцюгів і макросегментів каучуку в ГС дозволяє синтезувати особливий клас високомолекулярних сполук, що дають підставу розглядати їх як розгалужені макромолекули з комплементарними полімерними компонентами типу: основа-основа, щеплення-щеплення [27]. На основі численних досліджень цих авторів була висловлена ідея про те, що щеплені сополімери з хімічно комплементарною основою і щепленими ланцюгами відносяться до особливого класу полімерних сполук — інтрамолекулярних полікомплексів.

Відомо, що для модифікування поліолефінів широко використовуються еластомери різної природи, що дозволяють поліпшити такі їх властивості, як ударна міцність, стійкість до розтріскування, еластичність і морозостійкість [27]. З метою підвищення експлуатаційних і фізико-механічних характеристик поліолефінів на основі ПЕВТ + ізотактичний ПП в якості модифікатора використовували бутадієн-нітрильних і бутадієн-стирольні еластомери [28]. Дослідження термомеханічних властивостей вихідних і модифікованих композицій ПЕ + ПП показало, що вихідний ПЕ при 90-95°C переходить в в'язко-текучий стан, а у модифікованої композиції ПЕ + ПП температура розм'якшення зміщується в область високих температур (110-130°C). Поряд з цим при введенні 5-15% мас. ПП до складу ПЕ сприяє практично двократному підвищенню руйнівного напруження зразків і зниження відносного подовження на 20-30% [29].

В роботі [30]. основна увага приділяється розгляду структури і властивостей суміші поліетилену низького тиску (ПЕНД) і ударостійкого полістиролу (УМС). Досліджено закономірність зміни властивостей міцності, плинності, відносного подовження полімерних композицій в залежності від співвідношення компонентів суміші. Показано, що найкращі показники за міцністю досягаються при концентрації ПЕНД в складі УМС не більше 10% мас.

Авторами [31]. показано, що графтсополімери АБС (графт- каучуки) (ГК), одержувані методом емульсійної полімеризації, є чудовими модифікаторами різних типів полімерів — сополімерів стірола- САН, АБС, поліаміду, полікарбонату, полібутілентеревфталата і ін. Графтсополімери істотно підвищують ударну в'язкість, відносно подовження в 2-3 рази, при незначній зміні інших фізико-механічних показників.

Деякі марки сполучних агентів можуть посилювати тертя в екструдері. Спеціально розробляються нові агенти, які навпаки — значно покращують умови нафтових, наприклад Duneon, Doverbond і ін.

Існують компатібілізатори, що містять біфункціональні групи. Сумісник, що містить два типи реакційноздатних груп, демонструє більш високу ефективність сумісності порівняно з традиційним сумісниками з лише одним типом реакційноздатних груп. Якщо синтезувати і послідовно включати в не змішуваний поліамід (11) ряд потрібних сополімерів полістирол-ко- гліцидилметакрилат-ко- малеїновий ангідрид потрібних сополімерів (СГМ), що містить як реакційноздатні епоксидні групи, так і малеїнові ангідридні групи/суміш полі-L-молочної кислоти (РА11 / PLLA), то кінцеві аміногрупи РА11 готові реагувати з малеїновими ангідридними групами SGM, тоді як карбоксильні групи PLLA реагують з епоксидними групами SGM. Подвійні щеплені сополімери з ланцюгами РА11 та PLLA формуються *in situ* і розташовуються вздовж інтерфейсу РА11-PLLA, в якому прищеплені ланцюги PLLA були поховані у фазі PLLA, а щеплені ланцюги РА11 були занурені у фазу РА11. Таким чином, сумісність РА11 / PLLA була значно покращена. Крім того, доведено вплив структури SGM на ефективність сумісності РА11 / PLLA (50/50) суміші з 3 мас.% специфічного сумісника (Р (S93-G5-M2)) та демонструє подовження при руйнуванні та міцності на розрив 411% та 57,9 МПа відповідно, найвищі значення. Нові дослідження пропонують нову стратегію суміщення незмішуваних полімерних сумішей (особливо сумішей інженерних пластиків, що містять реакційноздатні групи). Крім того, нові біфункціональні реактивні сумісні комбінатори також готові до масштабних промислових застосувань [32].

Один із способів отримання багатокомпонентних полімерних систем - силова збірка багат шарових структур. Цей метод отримання полімерних сумішей заснований на дивовижних властивостях полімерних розплавів. Виявляється, якщо продавлювати через плоску щілину (фільєру) два несумісних полімерних розплаву, вони розшаровуються на окремі шари. При подальшому продавлюванні цієї розшарується системи через наступну фільєру число таких шарів подвоюється тощо. В результаті утворюються багат шарові полімерні плівки, які можна розглядати як своєрідні полімерні суміші [36]. Схематично пристрій для такої збірки представлено на рис. 3.1., на ньому показано початкову стадію процесу отримання плівок, що містять від 2 до 8 шарів. Пристрій дозволяє здійснити силову збірку багат шарових плівок на основі несумісних полімерних пар. N послідовних фільєр дають число шарів у плівці $2^{(N+1)}$.

Хоча одержуваний продукт важко назвати сумішшю полімерів, адже шари в них залишаються однокомпонентними, однак метод силової соекструзії дозволяє зменшувати товщину шарів аж до нанометрового рівня, а при таких розмірах контактування плівок в їх структурі відбуваються якісні зміни. На рис. 1 представлені мікроскопічні зображення тонких зрізів багат шарових плівок на основі двох несумісних полімерів (сополімера поліетілен-терфталат-со-1,4-ціклогександіметілен-терфталат-полістирол), отриманих методом силової соекструзії [36].

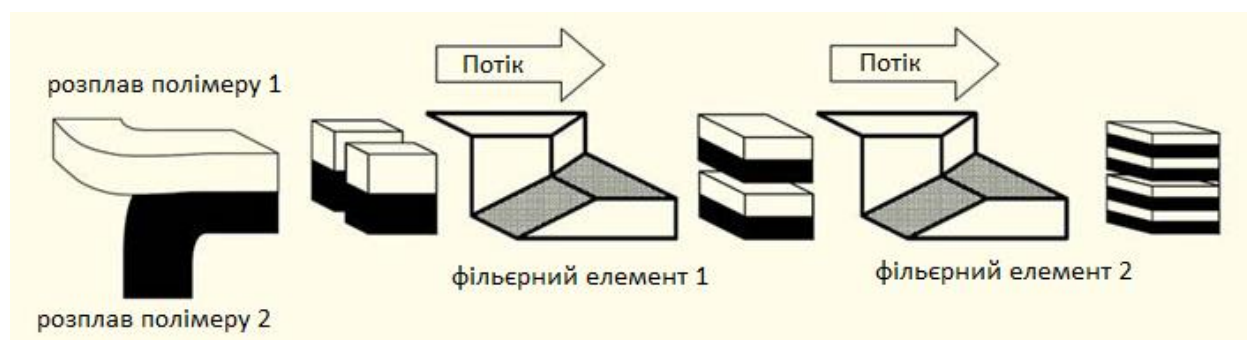


Рисунок 3.1 - Схема пристрою для соекструзії розплавів, що

Добре видно, що поки товщина шарів полімерів становить 30-60 нм, це дійсно багатошарові полімерні плівки, див. рис.3.2. Однак подальше зменшення товщини шарів призводить до розмивання фазових меж і практичного змішання несумісних полімерів в єдину композицію. Природно, ця обставина найсильнішим чином відбивається на властивостях одержуваних матеріалів.

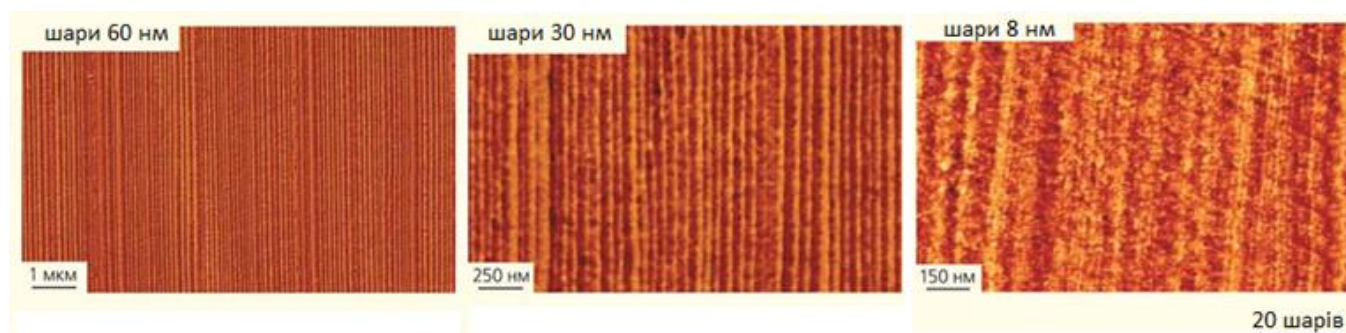


Рис. 3.2 - Атомно-силове мікроскопічне зображення поперечного зрізу багатошарових плівок на основі ПЕТГ - ПС, що мають різну кількість шарів різної товщини

Силовим пресуванням отримати високодисперсну суміш несумісних полімерів можна, без використання хімічних реакцій, хоча для цього може знадобитися виготовлення досить складних хіміко-технологічних пристосувань.

Отже, вирішення проблеми технологічної сумісності полімерів дозволяє вирішити багато практичних завдань з отримання конструкційних матеріалів з досить хорошими фізико-механічними і експлуатаційними характеристиками.

Таким чином, застосування полімер-полімерних композицій дозволяє в значній мірі задовольнити зростаючу потребу промисловості в нових матеріалах. Вивчення взаємозв'язку між сумісністю компонентів, структурою і властивостями таких ППК має велике теоретичне і практичне значення. Крім того, отримання подібних ППК в умовах реакторного змішання відкриває можливість повторного використання пластикових відходів полімерних матеріалів. Для досягнення сумісності інгредієнтів необхідно поліпшення міжфазної адгезії і підвищення дисперсності, для цього часто використовують міжфазні агенти, отримані *in situ* шляхом полімеризації одного з інгредієнтів, які не є типовими взаємопроникними полімерними сітками, але разом з

тим вони відрізняються від звичайних сумішей інгредієнтів. Їх можна класифікувати як молекулярні псевдовзаємопроникні термопластичні хімічні суміші полімерів. Істотною перевагою розглянутих в цьому огляді способів отримання ППК є можливість створення з термодинамічно несумісних полімерних сумішей матеріалів, що володіють стійким комплексом властивостей і, що перевершують по ряду параметрів традиційні композиції. Цей підхід знаходиться в руслі тенденції, що намітилася, згідно з якою для надання необхідних властивостей полімерних матеріалів вдаються до підбору комбінацій з уже існуючих компонентів, а не здійснюють полімеризацію нових мономерів, бо можливості органічного синтезу нових мономерів і полімерів на їх основі не безмежні.

4 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ КОМПАТИБІЛІЗАЦІЇ

При близькій взаємодії молекули різних полімерів поведуться по відношенню один до одного по-різному: одні притягуються, інші — відштовхуються. Деякі полімери можуть вступати один з одним у хімічну взаємодію, інші хімічно нейтральні. Характер взаємодії полімерів обумовлюється їх хімічним складом, в т.ч. полярністю, тобто наявністю електричних зарядів [21].

Компатибілізатор — це будь-яка речовина, яка допомагає двом фазам (полімерам) міцніше зв'язуватися один з одним. Компатибілізатор знижує енергію кордону розділу фаз. Якщо до незмішуваної суміші додати достатню кількість блок-сополімера полістиролу і поліетилену (а досить 9%), то розмір полістиролових кульок зменшується приблизно до 1 мікрометру. Це добре впливає на механічні властивості суміші. Чим менше розмір куль, звичайно ж, тим більше площа кордону розділу фаз. А чим більше площа поверхні розділу фаз, тим ефективніше енергія передається від однієї фази до іншої, а це призводить до поліпшення механічних властивостей. [23].

Різним чином полімери взаємодіють з пігментами і мінеральними наповнювачами.

Проблема сумісності хімічно різних матеріалів добре ілюструється відомим всім прикладом взаємодії масла і води. Як відомо, крапельки води катаються по поверхні масла, а змащена маслом сталева голка не бажає тонути. На практиці не буває абсолютно гідрофільних або гідрофобних речовин, також як і олеофобних, і олеофільних. Будь-яка речовина володіє більшою або меншою мірою гідрофільності, гідрофобності, олеофільності і олеофобності.

Поверхнево активні речовини зменшують дію сил поверхневого натягу на межі поділу різних фаз композиту і тим самим сприяють поліпшенню дисперсності його структури. Зміцнюючі агенти покращують зчеплення між матрицею і наповнювачами (пластиком, деревиною, пігментами).

У дослідженнях і в виробництві в якості сполучних агентів випробувано більш 40 різних з'єднань [22].

Розрізняють три види взаємодій, заснованих на використанні різних агентів:

- ✓ Блок-сополімери (не реактивні)
- ✓ Реактивні функціональні сополімери (формують блок-сополімер прямо в зоні розділу фаз)
- ✓ Не реактивні полярні сополімери (забезпечують полярну взаємодію полімерів)

4.1. Блок-сополімери

Принцип дії компатибілізатора на основі блок-сополімера (щепленого сополімера) показаний на рис.4.1. Такий компатибілізатор діє подібно поверхнево-активній речовині, зменшує сили поверхневого натягу. Червоним кольором показані довгі молекули блок-сополімера, які з'єднують полімерну матрицю А з іншим полімером В. Завдяки дії компатибілізатора поліпшується міжфазна адгезія і дисперсність суміші полімерів.

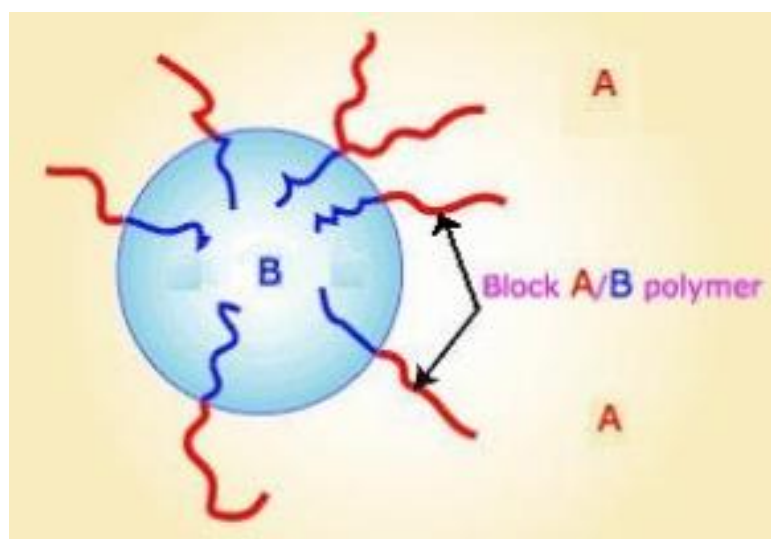


Рисунок 4.1 - Принцип дії компатибілізатора на основі блок-сополімера

Полімерні молекули «пручаються» перемішуванню, тому перемішують мономер, які за природою є низькомолекулярними речовинами, складаються з незалежних молекул малого розміру, тому стають сумішшю «охоче». А вже суміш

мономерів можна заполімеризувати, в результаті чого утворюються ланцюжки, що містять хімічні групи різної природи. Вийде суміш двох (або більше) полімерів, з'єднаних в єдині ланцюги макромолекул, які називаються статистичними сополімерами. Рисунок 4.2., а демонструє такого роду структуру. Статистичний сополімер містить у своєму основному ланцюзі різні ланки, які позначені чорними і білими кружками. Закономірності отримання подібних матеріалів зараз добре вивчені, що дозволяє в широких межах змінювати склад таких макромолекул, а отже, і властивості одержуваних на їх основі продуктів.



Рисунок 4.2 - Будова ланцюга статистичного (а) і сополімера, який чергується (б)

Існує принципова можливість розташувати ланки в ланцюзі полімеру і іншим чином. Можна в регулярному порядку з'єднати різнорідні ланки один з одним (білий - чорний, білий - чорний тощо), див. рис.4.2., б. Такі сополімери називаються такими, що чергуються. Очевидно, що розташування ланок в основному ланцюзі може служити своєрідним способом спрямованого регулювання складу, а отже, і властивостей кополімерів.

Отримання статистичних і таких, що чергуються, кополімерів — не єдиний шлях, який дозволяє поєднувати властивості різних полімерів завдяки утворенню хімічно пов'язаних груп різної природи. Можна, створивши макромолекулу з груп одного виду мономерів, прикріпити (прищепити) до цього основного ланцюга бічні ланцюжки з груп іншої хімічної природи, див. рис.4.3., а. Такі продукти, щеплені

сополімери, дозволяють в широких межах змінювати склад (і відповідно властивості) кінцевого полімерного матеріалу.

Так, хіміки розробили методи отримання блок-сополімерів [35]. Останні побудовані з досить протяжних ланцюжків однієї хімічної природи (блоків), з'єднаних на кінцях з досить протяжними ланцюжками іншої хімічної природи, див. рис. 4.3., б. Хоча ці послідовності і з'єднані в єдині ланцюги, вони несумісні, і тому в таких системах спостерігаються процеси фазового поділу на мікрорівні. Далеко віддалитися один від одного блоки не можуть, бо на кінцях вони пов'язані міцними (ковалентними) хімічними зв'язками.

В результаті утворюються матеріали, в яких виникають суперрешітки, побудовані з блоків різної хімічної природи, які виділилися в окрему фазу. Демонструє це явище рис.4.4., де представлені електронно-мікроскопічні знімки тонких плівок блок-сополімера, побудованого з блоків полістиролу (ПС) і полібутадієну (ПБ). Зміна співвідношення блоків призводить до рішучої трансформації структури матеріалу.

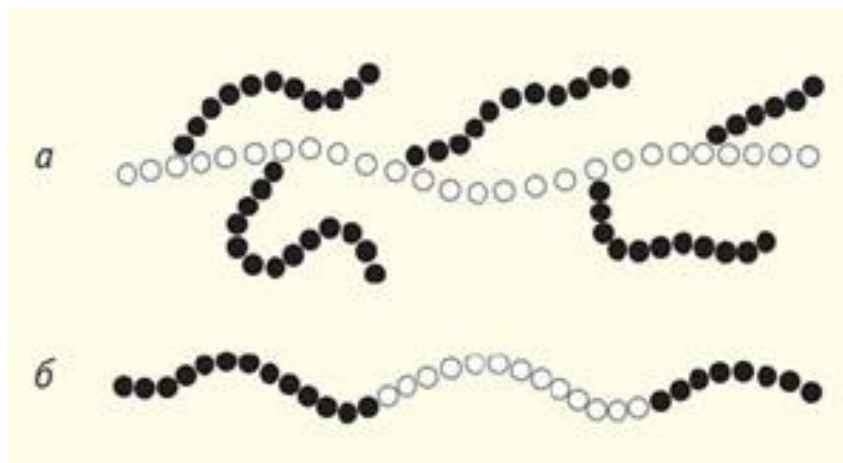


Рисунок 4.3 - Схематичне зображення макромолекули прищепленого сополімера (а) і блок-сополімера (б)

Природно, що такі матеріали мають цілий комплекс різних характеристик, що різко відрізняються від параметрів окремих полімерів, з яких вони побудовані.

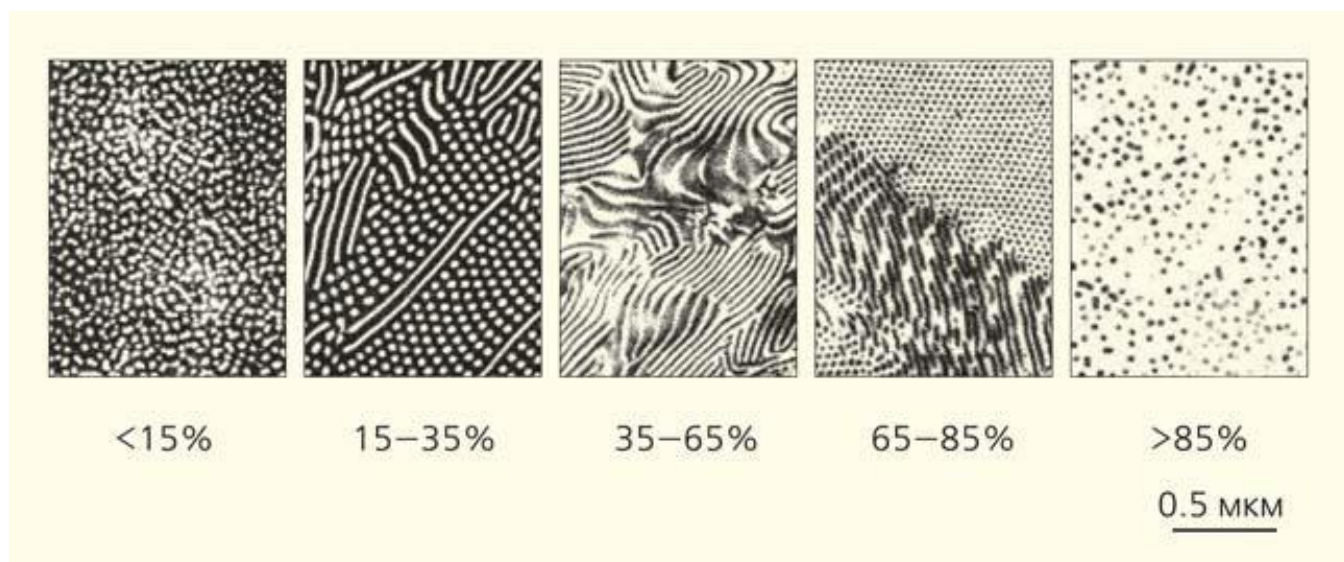


Рисунок 4.4 - Електронні мікрофотографії блок-сополімерів ПС-ПБ різного складу (цифри під знімками - вміст ПС в блок-сополімері)

Склад і морфологія отриманих блок-сополімерів відображаються на їх механічній поведінці. На рис.4.5. наведені криві розтягування блок-сополімерів на основі ПС (жорсткого склоподібного компонента) і ПБ (каучукоподібного м'якого компонента) в залежності від їх складу. Ліва крива (для чистого ПС) демонструє крихку поведінку, права – каучукоподібну суміш ПС-ПБ різного складу (цифри під знімками - вміст ПС в блок-сополімері). Добре видно, що при його зміні механічна поведінка блок-сополімера змінюється в широких межах: від крихкого, характерного для чистого ПС (руйнування при малих, в 1-2%, значеннях деформації), до каучукоподібного, коли полімер можна деформувати без руйнування навіть в 10 разів.

4.2. Реактивні функціональні полімери

Реактивний підсилювач адгезії організує реакційну взаємодію між щепленим полімером і функціональними групами іншого полімеру. Функціональний сополімер-компатибілізатор (червона лінія на схемі) легко змішується з полімерною матрицею і вступає в реакцію з дисперсійною фазою (іншим полімером), див. рис.4.6.

Перевагами реактивних функціональних полімерів є відносна гнучкість в доборі пар реакційних груп, висока ефективність і дешевизна, у порівнянні з блок-

сополімерами. На сьогодні комерційно ефективними є малеїнізовані полімери. До реактивних функціональних полімерів відносяться, наприклад, малеїнізовані полімери та епоксидовані полімери.

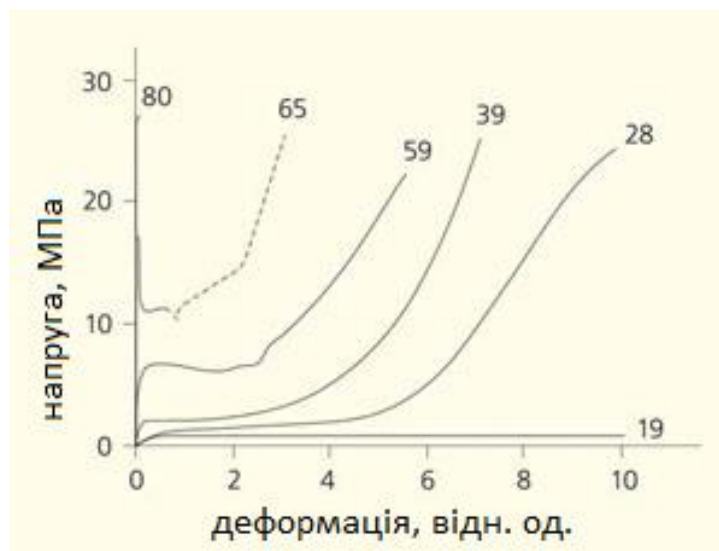


Рисунок 4.5 - Реактивні функціональні полімери

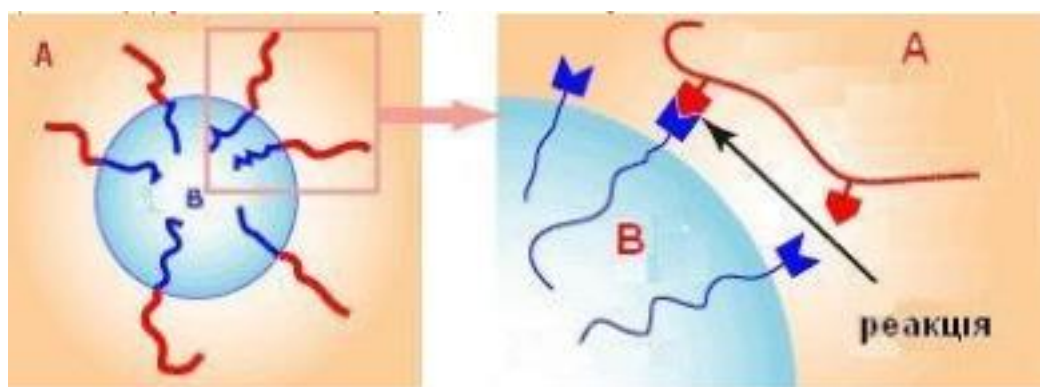


Рисунок 4.6 - Принцип дії реактивного сополімера-компатибілізатора

4.2.1. Епоксидизовані полімери

Порівняно новий тип підсилювачів адгезії — епоксидизовані полімери. Вони модифіковані, головним чином, гліциділметакрилатом (glycidyl methacrylate). Вони активно реагують з NH_2 , ангідридом, кислотами і спиртовими групами. Рекомендуються для посилення адгезії поліефірів (PET, PBT), поліолефінів і еластомерів, див. рис.4.7.

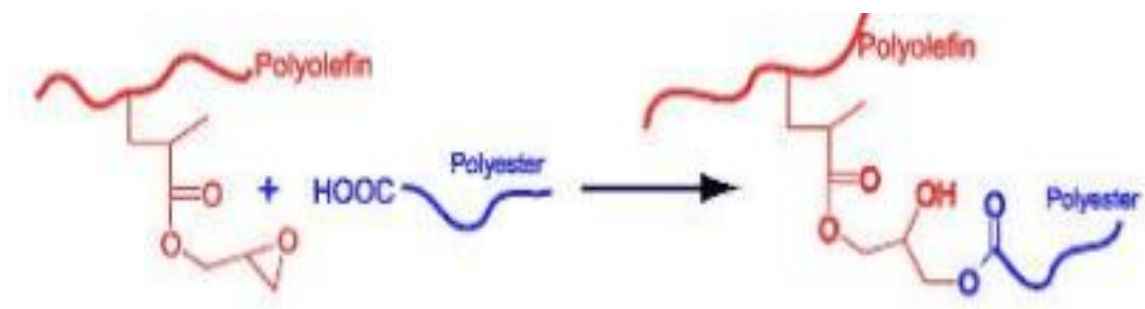


Рисунок 4.7 - Принцип дії епоксидизованого полімера

4.2.2. Малейнізовані полімери

Малейнізовані полімери — найбільш поширені функціональні підсилювачі адгезії (скріплюючі агенти). Вони синтезуються на хімічних заводах в ході виробництва полімеру або з допомогою спеціального компаундування в процесі так званої реактивної екструзії.

Ангідридні групи цього підсилювача адгезії здатні вступати в реакцію з групами амінів, епоксидними групами і спиртами. На схемі показаний приклад реакції між малейнізованим полімером і групами $-NH_2$ наявними у поліамідів (Nylon 6,6) з метою створення гомогенної суміші поліолефіну і поліаміду, див. рис.4.8.

Малейнізовані полімери збільшують адгезію полімеру до металів, збільшують зв'язки між полімером і наповнювачами (деревиною, сльодою, скловолокном, гідратами алюмінію і магнію, тальком, пігментами тощо) і суттєво покращують ударостійкість композитів. У наведеній діаграмі, див.рис.4.9., проілюстровано дію сполучних (скріплюючих) агентів серії Integrate фірми Equistar.

Як видно, міцність термопластичного ДПК на основі поліетилену збільшується приблизно вдвічі. Присутність неметаличного лубриканта трохи зменшує міцність, а присутність стандартного лубриканта, що містить іони металу — в даному випадку стеарата цинку, практично блокує дію скріплюючого агента.

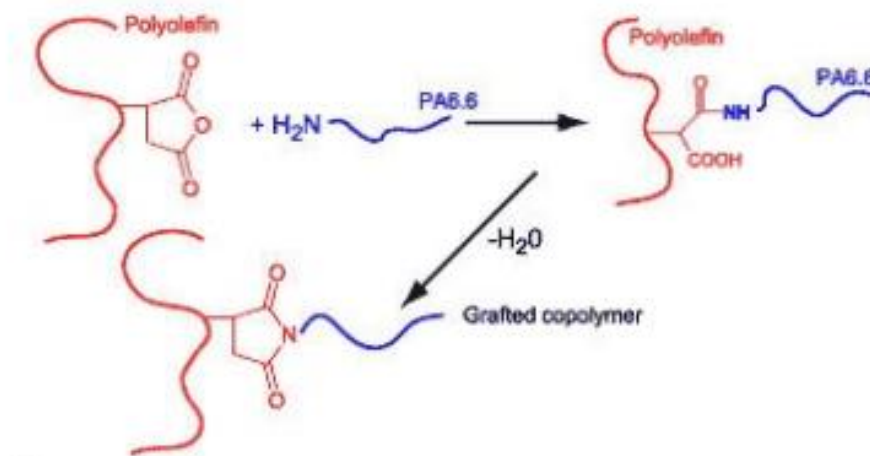


Рисунок 4.8 - Принцип дії малеїнізованого полімера

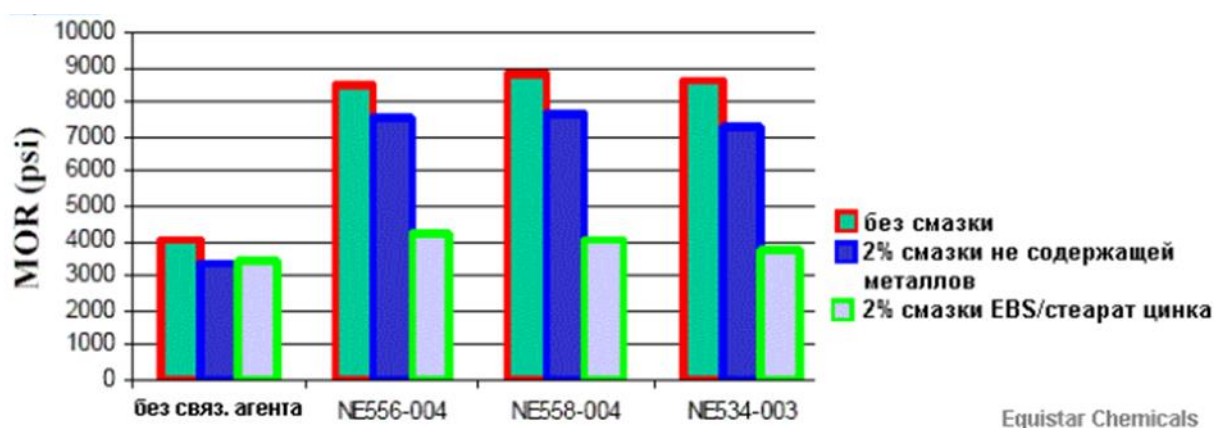


Рисунок 4.9 - Дія сполучних агентів серії Integrate фірми Equistar

Великою перевагою малеїнізованих сполучних агентів є те, що вони посилюючи міцність (на 70-90%) і жорсткість ДПК (на 5-10%), не роблять його більш крихким, а, навпаки, істотно покращують і ударну міцність (до двох-трьох разів). Тобто вони є і модифікаторами ударної міцності.

4.3. Нерективні полярні сополімери (non reactive polar co-polymers)

Можливе досягнення адгезії без хімічних взаємодій, а тільки на основі сил взаємного тяжіння молекул, тобто сил Ван дер Ваальса. Молекули нерективного полярного підсилювача адгезії (червона лінія) рівномірно рапределени в структурі

полімерної матриці А. Окремі функціональні групи підсилювача притягуються до окремих груп полімеру В, див. рис.4.10.

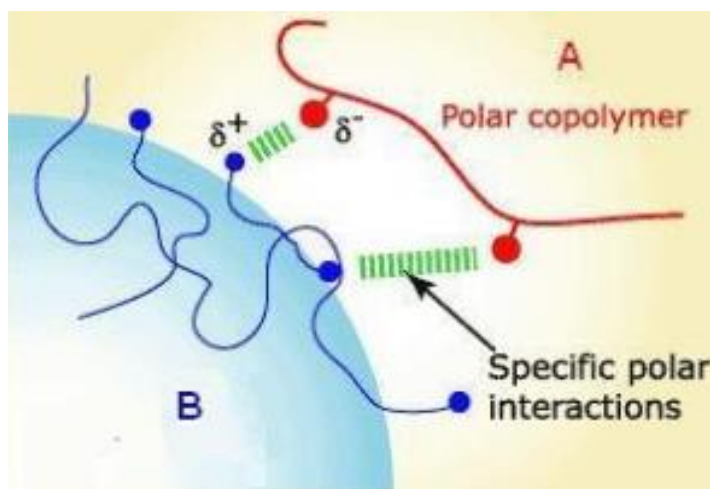


Рисунок 4.10 - Принцип дії неактивного полярного сополімера

4.4. Механізм дії скріплюючого агента в композиційному матеріалі.

Скріплюючий агент являє собою модифікований полімер, наприклад — малеїнізований поліпропілен, що забезпечує поліпшення зв'язку між полімерною матрицею і наповнювачем. Посилення адгезії особливо важливо в композиційних матеріалах, в яких кількість наповнювача досягає 80% і більше, тим більше, що більшість наповнювачів погано поєднуються з полімерами. На рисунку 4.11. показаний механізм дії полімерного сполучного агента. Червоним кольором показані довгі молекули сполучного агента. В якості основи для створення сполучного агента обирається полімер, добре сумісний з базовим полімером. Часто це буває той самий полімер, що і базовий. В ході його модифікації, наприклад малеїновим ангідридом, у нього з'являються спеціальні функціональні групи, які можуть вступати в реакції з молекулами наповнювача. [21]. В результаті виникає міцна трифазна система: полімерна матриця, сполучний агент і наповнювач. На рисунку 4.11. показані реакційні групи малеїнізованого поліолефіну, що забезпечує зшивання молекул целюлози (полярної) і поліолефіну (неполярного).

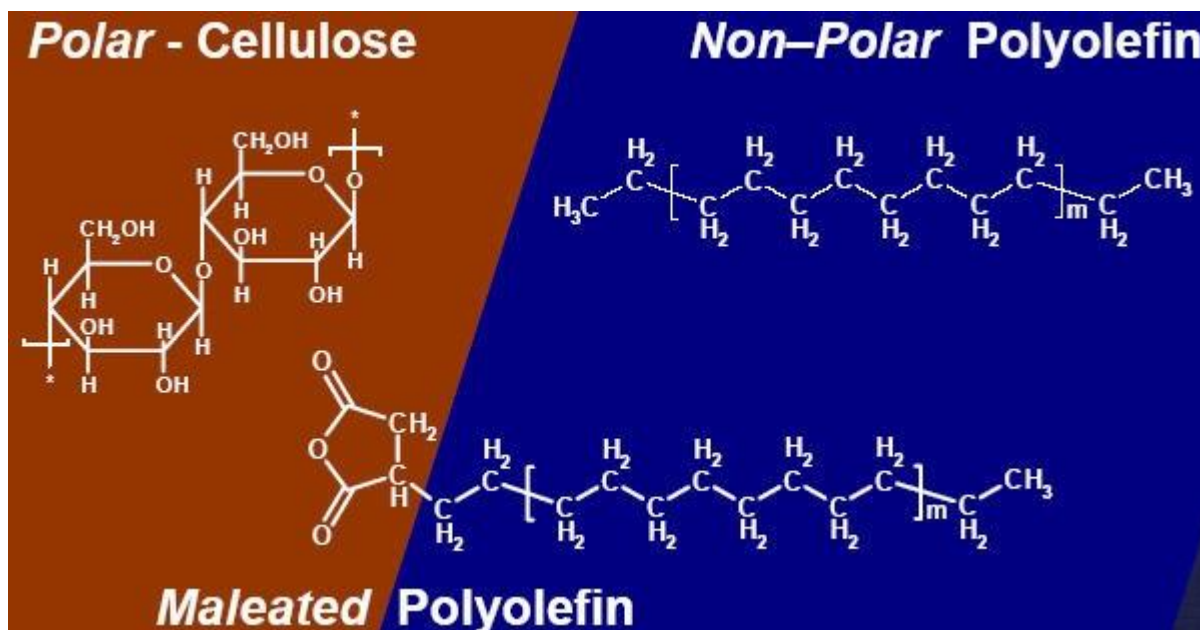


Рисунок 4.11 - Реакційні групи maleїнізованого поліолефіну, які забезпечують зшивання молекул целюлози (полярної) і поліолефіну (неполярного).

Щеплення ангидридної групи створює можливість поліолефіна вступити в зв'язок з атомом водню в молекулі целюлози.

З огляду на швидко зростаюче виробництво композиційних матеріалів зарубіжні фірми постійно працюють над створенням і удосконаленням компатибілізаторів і сполучних агентів [21].

В цілому зараз склалася наступна номенклатура сполучних агентів для термопластичних ДПК: maleїнізовані щеплені сополімери поліолефінів, органосилани (organosilanes), похідні жирних кислот (fatty acid derivatives), довголанцюгові хлоровані парафіни (long-chain chlorinated paraffins), і нещеплені сополімери поліолефінів, в які інкорпоровані ангідриди кислот. [21].

Сполучні агенти в композитних матеріалах використовуються разом з іншими адитивами (лубрікантами, стабілізаторами, колорантами, біоцидами і полістиролом). В силу хімічної природи деякі з них можуть блокувати дію сполучного агента. Тому при доборі адитивів необхідно знижувати цю шкідливу взаємодію. Такими антагоністами, наприклад, являються лубриканти на основі металевих стеаратів. Тому зараз розробляються мастила, які не містять солей металів, а також комплексні адитиви, в яких ці проблеми вже враховані [22].

Найбільш відомі виробники і марки сполучних малеїнізованих агентів: фірми Dupont (Fusabond), Equistar (Integrate) і Eastman Chemical (Epolene). Ефект проявляється при введенні в базову смолу агента в кількості 0,5 — 3% від ваги смоли. Можливе збільшення і до 5-6% з відповідним посиленням композиту. На електронній фотографії, див.рис.4.12., чітко помітно істотне поліпшення структури деревного композита при введенні 3% МАРР (фото Eastman Cemical).

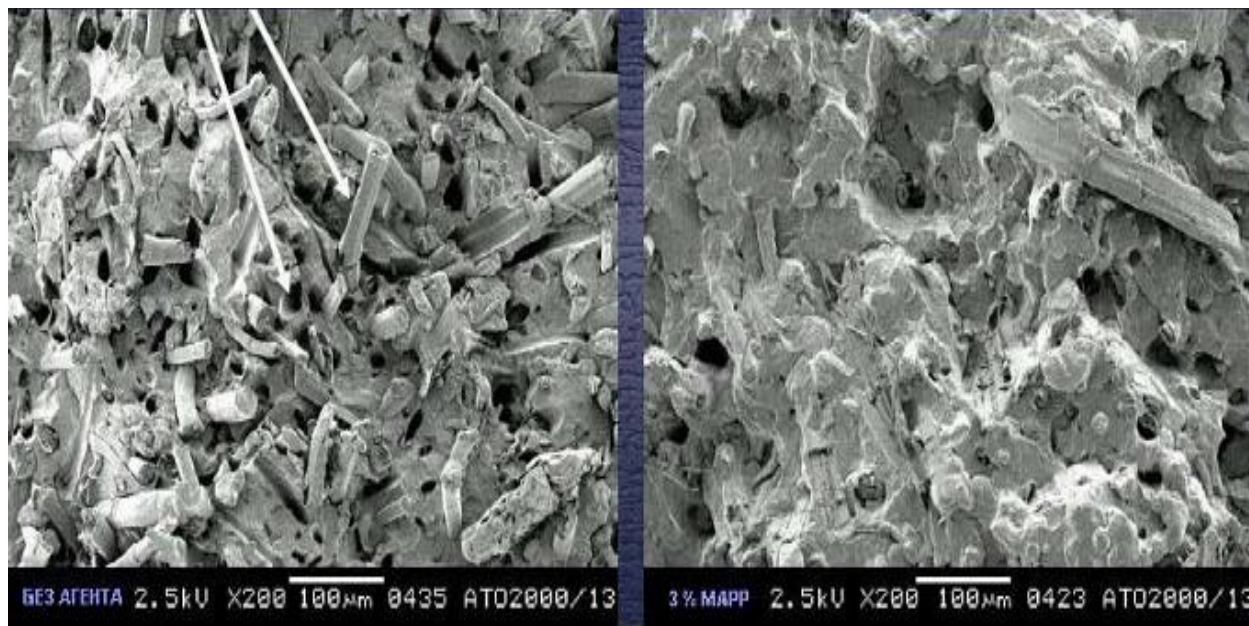


Рисунок 4.12 - Деревний композит без домішок (зліва) та при введенні 3% МАРР (зправа)

Слід ще раз звернути увагу на необхідності доброго компаундування суміші для забезпечення неподільності структури композиту. Компаундування важливо у всіх сенсах — економний розподіл смоли між частинками композиту, економне розташування сполучного агента всередині полімерної матриці, виняток механічних пустот. Всякого роду раковини і порожнечі, нерівномірності тощо. Дефекти структури можуть бути місцями концентрації напружень, особливо небезпечні поблизу поверхні виробу. Нещільні ділянки схильні і до біопшкоджень [21].

Застосування сполучного агента в кількості 0,5 — 2% значно покращує (в 1,5 — 3 рази) механічні та інші експлуатаційні властивості композиту, зокрема

водостійкість. Як правило, пов'язуючого агента в композиції не повинно бути занадто багато, див.рис.4.13.

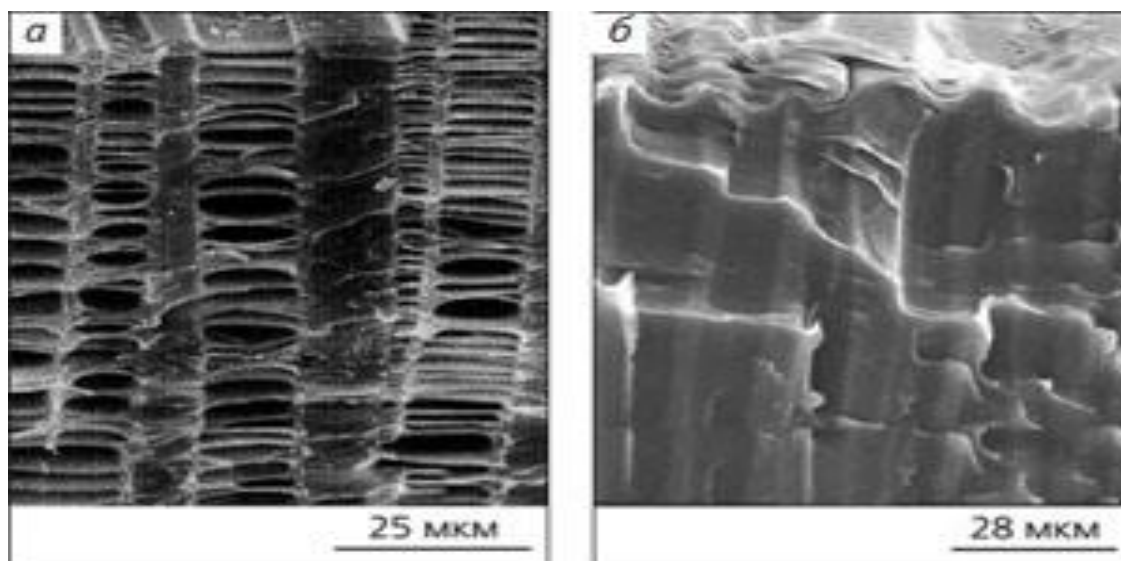


Рисунок 4.13 - Електронні мікрофотографії зразків ПЕТ, деформованих на 100% в чистому адсорбційно-активному середовищі (а) і в 5-процентному розчині ПЕО з молекулярною масою 1 млн (б)

Міцність композиту спочатку швидко наростає, а потім може навіть знижується. Це можна пояснити тим, що в композиційному матеріалі міцність забезпечується матрицею і наповнювачем, а не допоміжними компонентами, які можуть мати меншу фізичну міцність.

Наведена діаграма, див.рис.4.14, зокрема, ілюструє економічні переваги вагового дозування компонентів перед менш точними методами об'ємного дозування.

Сполучні агенти можуть бути корисними і для цілей подальшої обробки термопластичних ДПК, допомагаючи адгезії між поверхнею композиту і оздоблювальним матеріалом (лаком, фарбою, емаллю, плівкою) [23].

Експериментально доведено, що суміші переробленого поліетилентерефталату (R-PET) та поліетилену високої щільності (R-PE), отримані з пакувальних матеріалів для споживачів, можна змішувати як шляхом перемішування розплаву, так і спільною екструзією і поєднувати додаванням різних сополімерів, що містять функціональні реакційноздатні групи, такі як малеїновий ангідрид, акрилова

кислота та гліцидилметакрилат. При цьому тип та концентрація сумісника, а також умови перемішування на фазову морфологію, теплову поведінку, реологічні та механічні властивості сумішей, мають вплив на характеристики отриманої суміші. Результати показали, що додавання ($5 \div 10$ п / п) сополімеру етилен-ко-гліцидилметакрилату (E-GMA) дозволяє значно покращити технологічність та фізичні / механічні показники сумішей R-PET / R-PE [24].

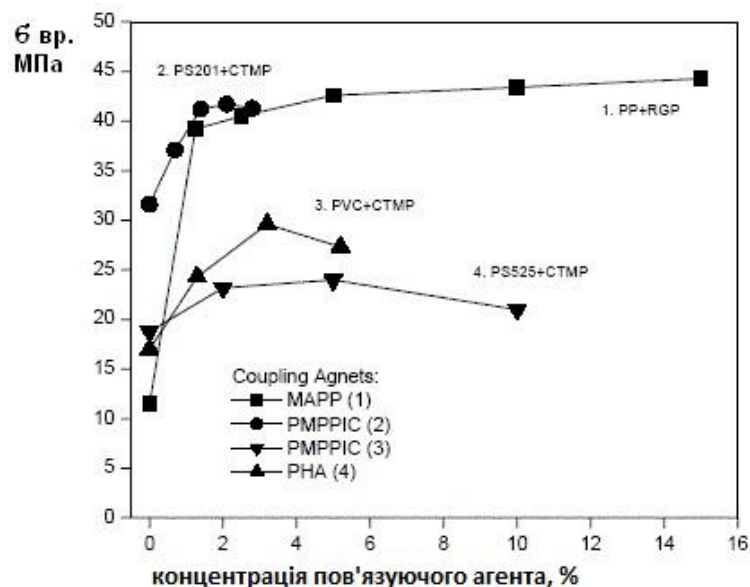


Рисунок 4.14 - Вагове та об'ємне дозування компонентів

Для оцінки динаміки зміни термічних властивостей композиції в процесі експонування розроблені критичні константи стійкості композиції в вивчених середовищах, засновані на значеннях температури 5% втрати маси, індукційного періоду термоокислення і енергії активації термоокислювальної деструкції.

Відомо, що властивості полімерних композицій різко змінюються в області малих добавок одного з компонентів і значно менше при середніх складах. Вступ не схильного до кристалізації каучуку в матрицю ПП призводить до зміни надмолекулярної структури композиції, надаючи вплив на будову кристалічного полімеру.

Методом ізотермічного ТГА досліджено вплив парафінового масла на термоокислювальну стабільність термопластичних еластомерів на основі ПП. На

підставі отриманих даних зроблено висновок про те, що при $T \geq 280^\circ \text{C}$ масло не тільки не піддається інтенсивної деструкції з утворенням летючих продуктів, але і бере участь в реакціях термоструктурування.

Природно, що для проведення робіт з поліпшення технологічної сумісності, наприклад, поліамід+стірольних полімерів, проводять комплекси досліджень з добору та використання спеціальних компатибілізаторів. Найбільш перспективними компатибілізаторами вищевказаних сумішей є графтсополімери, що містять в своєму складі фрагменти макроланцюга або груп атомів, що є в обох компонентах. При цьому неодмінною умовою є те, щоб ГС міг одночасно брати участь у формуванні фази і дисперсного середовища. Використання компатибілізаторів дозволяє вирішити проблему змішуваності полімерів на рівні технологічної сумісності [20].

Можливе досягнення адгезії без хімічних взаємодій, а тільки на основі сил взаємного тяжіння молекул, тобто сил Ван дер Ваальса. Молекули неактивного полярного підсилювача адгезії (червона лінія) рівномірно розподілені в структурі полімерної матриці А. Окремі функціональні групи підсилювача притягуються до окремих груп полімеру В, див. рис.4.15.



Рисунок 4.15 - Механізм дії скріплюючого агента в композиційному матеріалі

4.5. Універсальний крейзінг

Макромолекули полімерів здатні до самодиспергування на дрібні (нанометрові) агрегати при самому звичайному розтягуванні в деяких рідинах, званих адсорбційно-активними. Це явище, загальне для всіх полімерів, отримало ім'я «крейзінг», яке відтворює англійський термін *crazing*, що підкреслює зводять з розуму особливості процесу (*crazy* - 'божевільний').

Електронно-мікроскопічне зображення крейзі в склоподібного полімері (ПС) представлено на фото 4.16, в.

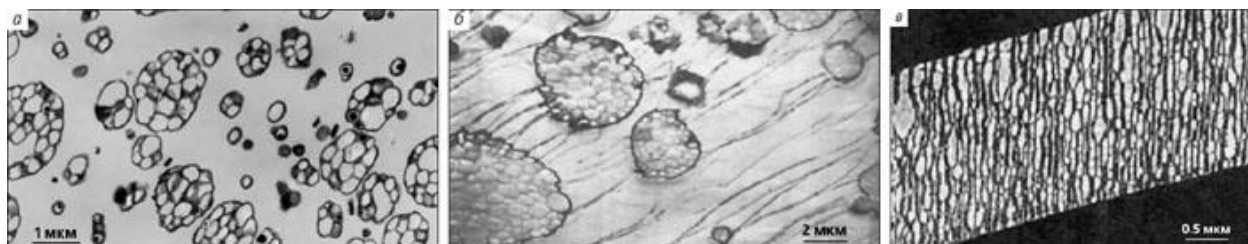


Рисунок 4.16 - Електронні мікрофотографії ультратонких зрізів ударостійкого ПС до деформації (а) і після розтягування на 30% при кімнатній температурі (б).

Електронна мікрофотографія одиничного крейзі в ПС-плівці (в)

На рисунку 4.16. відстані між «щітинками» — десятки нанометрів. Важлива умова розвитку структури — безперервне заповнення її тим самим рідким середовищем, в якому проводять розтягнення полімеру. Отже, найпростішим чином ми отримуємо подрібнений до наностану полімер, пориста структура якого до того ж виявляється заповненою рідиною. Очевидно, що якщо в рідкому середовищі розчинити якусь добавку, в процесі розвитку цієї унікальної пористої структури нанорозмірні пори будуть заповнені розчином цієї добавки. Саме на цих структурних особливостях крейзінга і був розроблений на хімічному факультеті МДУ ім. М. В. Ломоносова універсальний метод створення нанокомпозитів з полімерною матрицею [10].

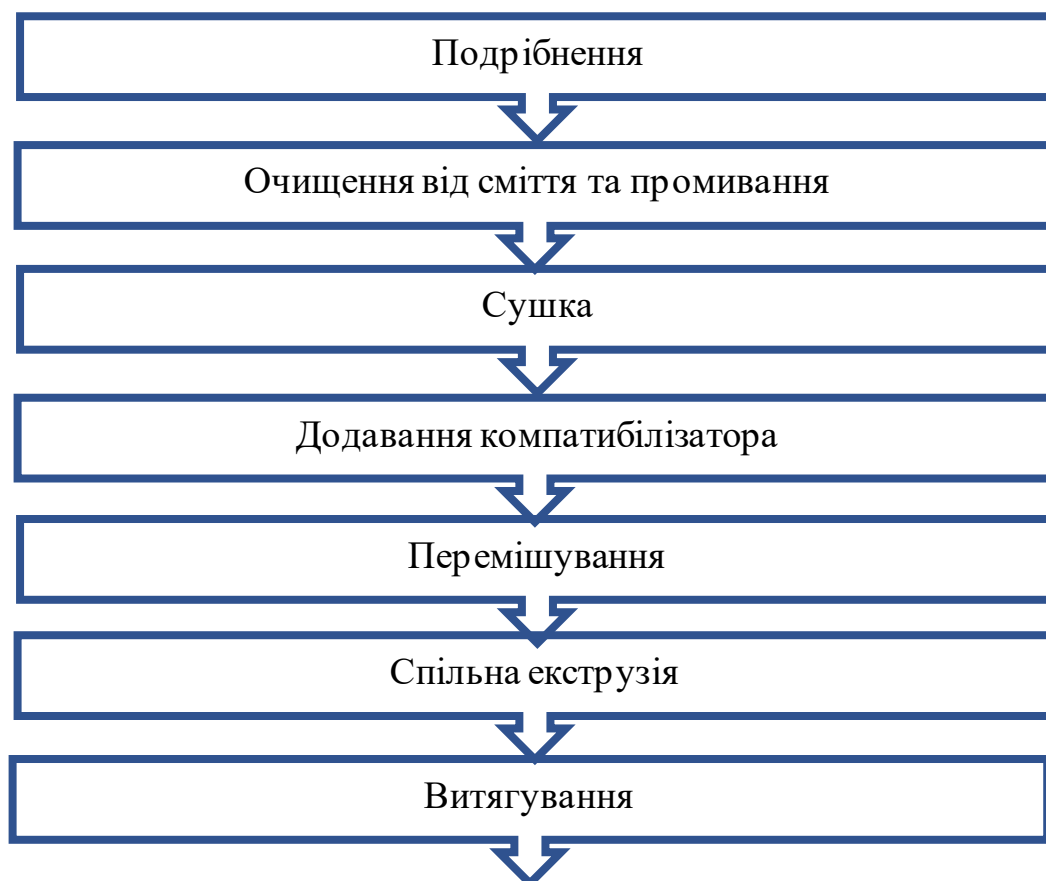
5 СПОСОБИ ПЕРЕРОБКИ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ ШЛЯХОМ КОМПАТИБІЛІЗАЦІЇ

З огляду на вищеописані методи поєднання різних пластиків, можна успішно поєднувати такі пари пластиків:

Таблиця 1 - Приклади сумішей полімерів та відповідних компатибілізаторів

	Відходи пластику 1	Відходи пластику 2	Компатибілізатор
Суміш 1	ПЕНТ	ПЕТ	малеїновий ангідрид, акрилова кислота, сополімер етилен-ко- гліцидилметакрилат, гліцидилметакрилат,
Суміш 2	ПЕ	ПА	малеїнізований ангідрид
Суміш 3	ПП	ПА	малеїнізований ангідрид
Суміш 4	ПБ	ПС	ГС, епоксидований полімер на основі ПЕВТ

Та з вищеописаного впливає така описова схема їхнього поєднання:



Подрібнення необхідне для очищення від сміття, очищення та сушка — для збереження властивостей полімерів, які можна втратити без очищення та без сушки, навіть краплинки води можуть суттєво погіршити властивості як одного полімеру, так і суміші, додавання компатибілізатору — в кількості 5-10%, бо більша відносна доля цього компоненту погіршить міцність продукту, перемішування — для уникнення непотрібних утворень, спільна екструзія має відбуватися за температури вище температури текучості обох полімерів для рівномірного розподілення макромолекул полімерів та компатибілізатору у суміші, а також для досягнення максимальної поверхні контакту полімерів на межі розділу фаз. Витягування для специфічних пар, наприклад, із ПС) — для більшого проявлення властивості сумісності та покращення міцності.

Відома торгова марка Bondyram виробляє малеїнізовані модифікатори (компатибілізатори) з такими характеристиками: (див. табл.5.2)

Таблиця 5.2. Характеристика малеїнізованих модифікаторів марочної серії Bondyram і модифікованих або суміщуваних ними полімерів

Модифікатор				Модифікований або суміщений полімер	
марка	полімер на основа	доля МА, % мас.	призначення	тип	Характеристика модифікованого ПМ або суміші ПМ
1001	ПП (гомополімер)	1,0	Пов'язуючий агент	ПП	Композиції, наповнені скловолокнами (звичайними або довгими), мінеральними (тальком, крейдою, слюдою, воластонітом) та деревними наповнювачами, целюлозою
2001	Сополімер ЕВА	0,5	Пов'язуючий агент	ПЕ	Композиції важкогорючі із безгалогенними антипіренами

Модифікатор				Модифікований або суміщений полімер	
марка	полімер на основа	доля МА, % мас.	признач ення	тип	Характеристика модифікованого ПМ або суміші ПМ
4108	ПЕВТ	1,0	Пов'язу ючий агент	ПЕ	Композиції важкогорючі із безгалоге́нними антипиренами, композиції з наповнювачем: мінеральним, деревним тощо
			Сумісніс ть	ПА	Суміш ПЕ/ПА
5108	ПЕНТ	1,0	Пов'язу ючий агент	ПЕ	Композиції важкогорючі із безгалоге́нними антипиренами, композиції з наповнювачем: мінеральним, деревним, скловолокнистим
			Сумісніс ть	ПА	Суміш ПЕ/ПА
6000	АВС- пластик	0,8	Пов'язу ючий агент	САН, АВС- пластик	композиції з наповнювачем: мінеральним, скловолокнистим

Компатибілізатори отримують на основі неполярних полімерів — ПЕВП, ЛПЕНЦ, ПП, а також АБС-пластика (див. рис. 5.2.), для чого до полімеру прищеплюють реакційне з'єднання - МА (в кількості 0,5 - 1,0 і до 1,6%) або акрилову кислоту (в кількості 6%) з активними функціональними групами [37].

Компатибілізатори застосовують для отримання сумішей таких пар полімерів, як: ПП / ПА, ПЕ / ПА, АБС / ПК, АБС / ПА.

У сумішевих полімерах можна поєднувати позитивні властивості двох полімерів і усувати недоліки одного з них. Наприклад, при змішуванні

гігроскопічного ПА з негігроскопічним поліолефіном (ПП або ПЕ) згладжується один з головних недоліків ПМ на основі ПА — високе вологопоглинання при підвищеній вологості навколишнього середовища і дуже високу водопоглинання в воді. Відомо, що висока гігроскопічність ПА стримує їх застосування в умовах змінної вологості навколишнього середовища і в воді, коли до деталей з них пред'являються високі вимоги щодо стабільності розмірів і властивостей, особливо коли деталі працюють в збірній конструкції. Введення компатибілізаторів дозволяє отримувати суміші (ПП / ПА або ПЕ / ПА), які не розшаровуються і в яких рівень волого- і водопоглинання можна регулювати за рахунок зміни змісту поліолефіну.

Однак при створенні таких полімерів потрібно враховувати, що з збільшенням в них вмісту поліолефіну одночасно знижуються їх теплостійкість і міцність. Малееінізовані компатибілізатори дозволяють створювати склонаповнені композиції на основі ПА / ПП з хорошим поєднанням експлуатаційних властивостей і співвідношенням «якість / ціна». Зі збільшенням вмісту ПП волого і водопоглинання двох змішуються полімерів композицій зменшується. Підвищується стабільність властивостей і розмірів отриманих з них виробів при зміні вологості навколишнього середовища. Однак одночасно зменшується міцність при вигині і розтягуванні, знижується жорсткість, знижуються температури тривалої експлуатації і формоустійкості. Однак при введенні ПП в кількості до 30 - 35% зміна зазначених властивостей порівняно невелика. В результаті виходить сумішевий полімерний матеріал з хорошим поєднанням властивостей, придатний для виготовлення конструкційних деталей з високою жорсткістю, стійкістю до ударних і статичних навантажень. Деталі мають більш стабільні властивості і розміри при роботі на відкритих майданчиках і в польових умовах. Крім того, введення ПП в більш дорогі полімери здешевлює композицію [37].

Вдале поєднання властивостей досягається при поєднанні ПК з АБС-пластиком: поліпшується засвоюваність ПК (підвищується плинність), зменшується схильність до утворення тріщин, стають можливими металлізація і поверхневе фарбування виготовлених деталей, знижується вартість композицій. За теплостійкості, статичної і ударної міцності суміш АБС / ПК займає проміжне

становище між АБС-пластиком і ПК. Введення малеїнізованого сумісника на основі АБС-пластика в суміш АБС / ПК підсилює міцність зв'язку на кордоні розділу «АБС - ПК» за рахунок утворення додаткових зв'язуючих «містків» і запобігає небезпеці розшарування між АБС і ПК. Збільшується еластичність таких ПМ (при введенні 2% сумісника на основі АБС з 0,8% МА відносно подовження при розриві збільшується приблизно в 2,0 - 2,5 рази), практично відсутнє розшарування сумішевого ПМ в ливарних деталях при вигині, усувається «рифлення» деталей при вигині, отриманих екструзією [37].

Таким чином, підхід, заснований на посиленні модифікуючих ефектів за рахунок утворення більш міцних зв'язків на межі розділу фаз «полімер - модифікатор ударної міцності», «полімер - наповнювач», «полімер - антипірен», а також на кордоні розділу фаз різних полімерів в сумішевих ПМ, слід вважати в даний час найбільш ефективним і плідним на шляху до подальшого розширення номенклатури ПМ і поліпшенню їх технологічних і експлуатаційних властивостей.

ВИСНОВКИ

1. Пластикові відходи – одна з найбільших екологічних проблем сучасного світу, яка потребує ефективного і швидкого вирішення на багатьох рівнях, у тому числі технологічному.

2. Підприємства, що переробляють пластикові відходи в готові вироби, в Україні майже відсутні. Причиною є те, що процес повної утилізації передбачає термічне оброблення, після якого полімери можуть втратити свої властивості. Хімічні та фізико-хімічні способи переробки пластикових відходів не застосовують через економічну недоцільність. Утилізація була б ефективнішою, якби в Україні працювали виробництва, на яких можна було б використати продукти перероблення пластиків.

3. Велика кількість пар полімерів характеризується слабкою взаємною адгезією, що не дозволяє створювати на їх основі суміші з високими механічними характеристиками. Зміцнення окремих полімерних компонентів не вирішує цієї проблеми. Для підвищення механічних властивостей таких сумішей необхідно збільшення міжфазної адгезії - компатибілізації. Рішення такої найважливішої задачі в області сумішей полімерів дозволить істотно розширити асортимент полімерних матеріалів.

4. Проведений критичний аналіз літератури дозволив виділити різні групи компатибілізаторів, такі як нереактивні блок-сополімери, реактивні функціональні сополімери, нереактивні полярні сополімери.

5. Підхід, заснований на посиленні модифікуючих ефектів за рахунок утворення більш міцних зв'язків на межі розділу фаз «полімер - модифікатор ударної міцності», «полімер - наповнювач», «полімер - антипірен», а також на кордоні розділу фаз різних полімерів в сумішевих ПМ, слід вважати в даний час найбільш ефективним і плідним не тільки на шляху до подальшого розширення номенклатури ПМ і поліпшенню їх технологічних і експлуатаційних властивостей, а й до сумісної переробки пластикових відходів.

6. Розроблено принципову описову схему переробки пластикових відходів шляхом компатибілізації, в якій показані основні стадії технологічного процесу, які мають пройти полімерні відходи для отримання на їх основі нових полімерних матеріалів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Аналіз стану вторинної переробки полімерних матеріалів. //Cleandex. 24.02.2010. — [Електронний ресурс] — <http://www.cleandex.ru/articles/2010/02/24/polimer-recycling-publication-24022010> (дата звернення: 25.01.2020).
2. Urban waste to energy recovery assessment simulations for developing countries. By: Siddiqi Afreen, Haraguchi Masahiko, Narayanamurti, Venkatesh. — Pergamon-Elsevier Science Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, England
3. Пластик або життя: коли в Україні почнуть переробляти ПЕТ-пляшки. //Електронний журнал «Економічна правда» 15 березня 2019р. — [Електронний ресурс] — <https://www.epravda.com.ua/rus/columns/2019/03/15/646133/> (дата звернення: 25.02.2020).
4. Where can we put all those plastics? By Tom Watson June 2, 2007 Seattle Times — [Електронний ресурс] — http://seattletimes.nwsources.com/html/homegarden/2003730398_ecoconsumer02.html — (27 лютого 2020)
5. Safe Use Of Plastic Food Packaging And Containers. Архів оригіналу за 24 грудень 2013. — [Електронний ресурс] — <http://www.ava.gov.sg/FoodSector/FoodSafetyEducation/Food+Facts/SafeUsePlasticContainers/index.htm>. — (24 лютого 2020)
6. Статистика світового виробництва і споживання полімерів за даними ЄЕК. Єлизавета Латиш. //Електронний журнал Mplast. 11 серпня 2015 <https://mplast.by>
7. Споживання пластмас і виробів з них у світі стає дедалі більше. Ірина Макаренко. Електронний журнал «Українські національні новини». 26 квітня 2018, 12:50. — [Електронний ресурс] — <https://www.unn.com.ua/> — (15 лютого 2020)

8. M. Kreiger, G. C. Anzalone, M. L. Mulder, A. Glover and J. M Pearce (2013). Distributed Recycling of Post-Consumer Plastic Waste in Rural Areas. MRS Online Proceedings Library, 1492, [mrsf12-1492-g04-06 DOI:10.1557/opl.2013.258](https://doi.org/10.1557/opl.2013.258)
9. Fleischman T. Polymer additive could revolutionize plastics recycling. *cornell.edu*. Cornell University. Процитовано 23 February 2017.
10. Reactive compatibilization and properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends. Polymer Bulletin, 48(1), 67-74 - March 2002. — [Електронний ресурс] <https://doi.org/10.1007/s00289-002-0001-7> (5 лютого 2020)
11. Іщенко В. А. Дослідження циклу утилізації пластикових виробів. Вісник Національного Технічного Університету України «Київський Політехнічний Інститут» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2012 №1(9), стор.77-80. — <https://www.researchgate.net>
12. Дослідження фізико-механічних властивостей вторинних сумішних систем. Касперович О.М. та ін. / Труди БДТУ, 2014 №4. Хімія, технологія органічних речовин та біотехнологія.
13. Клінков А.С. Утилізація й вторинна переробка полімерних матеріалів: Навч. посібник. — Тамбов: ТДТУ, 2005. — 80 с., іл
14. Основи технології переробки пластмас: підручник для ВУЗів./Власов С.В. та ін. — Москва: Мир, 2006. — 600 с., іл.
15. Макаров В. Г., Коптенармусов В. Б. Промислові термопласти: довідник рос.мов. — Москва: Хімія, 2003. С.120–133.
16. Спорягін Е. О. Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів: навч. посіб. / Е. О. Спорягін, К. Є. Варлан. — Донецьк: ДНУ, 2012. — 190 с.
17. Основи технології переробки пластмас: підручник для ВУЗів. / Власов С.В. та ін. — Москва: Мир, 2006. — 600 с., іл.
18. Кулезньов В.Н. Суміші полімерів. — Москва: Хімія, 1980. — 304 с., іл.
19. Вторинні пластмаси, відродження високомолекулярних сполук: реінкарнація або рециклінг.//Greenologia про якість життя. [Електронний ресурс]

<https://greenologia.ru/othody/sinteticheskie/nefteprodukty/polimery> (23 березня 2020)

20. Кулезньов В.Н. Суміші та сплави полімерів. — СанктПЕТербург: Наукові основи та технології, 2013. — 216 с., іл
21. Кахраманли Ю.Н. Несумісні полімерні суміші і композиційні матеріали на їх основі. Баку: «ЕЛМ», 2013. 152с. ISBN 978-9952-453-16-4
22. Долинська Р.М. Технологія і обладнання синтезу та переробки полімерів. — Мінськ: видавництво БДТУ, 2012. — 39 с.
23. Fayt R., Hadjiandreou P. and Teyssie P. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1985, 23, 337.
24. Ciardelli F., Penczek S. Modification and blending of synthetic and natural macromolecules
25. Будницкий, Ю.М. Переработка термопластичных полимеров при температуре ниже температуры плавления или стеклования: учебное пособие / Ю.М. Будницкий // РХТУ имени Д. И. Менделеева. М., 2003. — 124 с.
26. Кім В.С. Теорія та практика екструзії полімерів. — Москва: Хімія, КолосС, 2005. — 568 с., іл.
27. Шапкін К.В. Удосконалення твердофазної технології обробки композиційних матеріалів на основі математичного моделювання: дисертація канд. техн. наук — Тамбов: ТДТУ, 2008. — 163 с.
28. Переробка полімерів та композитів у твердій фазі. Навчальний посібник. Баронін Б.С. та ін. — Тамбов: ТДТУ, 2009. — 146 с., іл
29. Белошенко, В.А. Твердофазная экструзия полимеров / В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин. — Киев: Наукова думка, 2008. — 207 с.
30. Жорин, В. А. Процессы в полимерах и низкомолекулярных веществах, сопровождающие пластическое течение под высоким давлением (обзор) / В. А. Жорин // Высокомолекуляр. соединения. 1994. — Т. (А) XXXVI, № 4. — С. 559-579.

31. Ларук Юрій Валерійович. Розроблення полівінілхлорид-полістирольних пластикатів і композитів на їхній основі. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. — Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2016. — 173 с.
32. Copolymers containing two types of reactive groups: New compatibilizer for immiscible PLLA/PA11 polymer blends. Yang Xin, Wang Hengti. Elsevier Sci Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, Oxon, England. — AUG 26 2019, Tom 177, page 139-148
33. Синтез та аналіз полімеризаційних полімерів. В.В. Лебедев, Г.М. Черкашина, М.Р. Дудник – Харків: НТУ «ХП», 2013. — 39 с.
34. Суберляк О.В., Баштанник П.І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. – Київ.: 2006. - 270 с.
35. АТЛАС СХЕМ ТА ТЕХНОЛОГІЙ з дисципліни «Основи маловідходних технологій» для студентів спеціальності 8.090510 — «Теплоенергетика» денної та заочної форм навчання / Укл.Авраменко С.Х., Гуляєв В.М., О.Д. Горбунов. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2007.- 82 с.
36. Волинський О.І. Як змішати полімери? // Природа. 2014. №3. [Електронний ресурс] https://elementy.ru/nauchno-populyarnaya_biblioteka/434378/Kak_smeshat_polimery (12 березня 2020)
37. Калінчев Е.Л. Ефективний підхід до створення сучасних полімерних композиційних матеріалів. / Калінчев Е.Л., Саковцева М.Б., Кавокін Є.І., Сакович Д.А.//Полімерні матеріали. 2008. №3. стор. 3-14. [Електронний ресурс] <http://www.polymerbranch.com/81e74d678581a3bb7a720b019f4f1a93/596418a713355bdc68a65e122e912276/magazineclause.pdf> (3 квітня 2020)