

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ ДИСПЕРСНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

Статья посвящена изучению современных методов модифицирования полимеров дисперсными функциональными добавками для получения биоразлагаемых полимерных композиционных материалов. Обоснован выбор метода модифицирования для получения новых видов композиционных материалов. Определены направления дальнейших экспериментальных исследований.

The article is devoted to the study of modern methods for modifying polymers by dispersed functional additives to produce biodegradable polymer composite materials. The choice of the method of modification for producing new kinds of composite materials is substantiated. The mes for future research are defined.

Ключевые слова: модифицирование; биоразлагаемые полимеры; дисперсные наполнители; композиционные материалы.

Key words: modifying; biodegradable polymers; particulate filler; composite materials.

Полимеры благодаря их низкой удельной массе, непроницаемости, деформативности и высокой технологичности являются одним из основных материалов для изготовления разнообразных видов упаковочных материалов. После того, как полимерные упаковки отслужат свой срок, их выбрасывают. Из-за высокой биологической и химической стойкости полимерные отходы длительное время сохраняются в окружающей среде, практически не разлагаясь и нанося этим ущерб биосфере.

В последние десятилетия во всем мире, в том числе и в Республике Беларусь, существенно обостряется экологическая проблема, связанная с утилизацией отходов производства изделий на основе полимерных материалов. Решение этой проблемы позволит снизить нагрузку на биосферу и получить дополнительный источник сырья для продукции [1].

Снижение угрозы загрязнения окружающей среды может быть достигнуто за счет максимального использования в производственном процессе отходов производства и потребления полимерных материалов таким образом, чтобы эти отходы могли снова включиться в циркуляцию вещества в природе.

Основными путями достижения этой цели являются разработка биоразрушаемых полимерных композиционных материалов, а также вторичная переработка полимерных отходов и использование в качестве сырья при производстве композиционных материалов [2].

Для разработки и производства биоразлагаемых полимерных композитов наиболее целесообразным является метод наполнения синтетических полимеров частицами природных полимеров и последующая технологическая переработка полученного материала в изделие, способное к разрушению в результате действия биологических факторов при компостировании.

Все современные методы модифицирования полимерных материалов можно подразделить на физические методы модифицирования, методы композитного модифицирования, методы химического модифицирования и методы поверхностного модифицирования.

Физические методы модифицирования используются на стадии формования и последующей обработки изделий и сопровождаются изменением надмолекулярного строения, формы поперечного сечения или поверхности изделий без изменения их химического строения. Они позволяют существенно улучшить или полностью изменить функциональные свойства материалов.

Методы композиционного модифицирования (методы смешения) применяются при подготовке к формованию или перед ним, предполагают введение мелкодисперсных добавок (носителей новых свойств) в расплав полимера.

Методы химического модифицирования предполагают изменение химического строения полимера путем сополимеризации при получении исходного полимера или путем введения в него новых функциональных групп. Химическое модифицирование можно также осуществлять введением новых веществ, реагирующих с полимерным материалом при его обработке после формования.

Методы поверхностного модифицирования применяются на стадии отделки готовых материалов и предполагают физическую или химическую поверхностную обработку поверхности, мало затрагивающую внутренние слои материала.

В некоторых случаях для придания полимеру требуемых свойств используют комбинированные методы [3].

Для модифицирования полимеров дисперсными добавками наиболее подходящими являются методы композиционного модифицирования и комбинированные с физическими методами.

При модифицировании полимерных материалов композитными методами в расплав полимера вводят совместимые с полимером дисперсные добавки. Используемые добавки не должны химически изменяться в условиях высокотемпературного формования и последующих термических обработок. Для стабильного получения композитных веществ особое значение имеют высокая дисперсность добавок и отсутствие их агрегации в формовочном расплаве. Для достижения последнего в расплав полимера добавляют диспергаторы – поверхностно-активные вещества, препятствующие агрегации частиц дисперсной добавки. Средний размер частиц не должен превышать 0,5–0,6 мкм при отсутствии частиц с размером более микрона. Для стабильности получаемого материала необходимо соблюдать постоянное соотношение вводимых модифицирующих добавок.

Наполнение композиционных материалов на основе термопластичных полимеров получают смешением порошков полимеров или гранулята с наполнителем с использованием обычных методов переработки пластмасс (прессование, литье под давлением, экструзия, вальцевание и т. д.). Такой метод требует определенной термической стойкости наполнителя и ограничивает доступный ассортимент биоразрушаемых добавок [4].

Одним из физических методов модифицирования полимеров дисперсными добавками является введение микрокапсулированных веществ в виде микросфер, наполненных этими добавками. Этот способ связан с существенными материальными затратами и определенными технологическими сложностями, поскольку размер таких микросфер не должен превышать 1 мкм.

Новые достижения в области композиционных материалов на основе термопластов связаны с применением вместо однокомпонентной матрицы смеси несовместимых полимеров. Одним из перспективных новых методов получения является метод полимеризационного наполнения, при котором полимер синтезируется из мономера в присутствии частиц наполнителя, на поверхность которого предварительно был нанесен катализатор. В этом случае процесс полимеризации начинается непосредственно на поверхности частиц наполнителя. Композиционный материал, полученный таким образом, характеризуется тесным контактом между матрицей и наполнителем и более равномерным распределением наполнителя в матрице, чем при смешении в расплаве полимера.

При одном из методов проводят модификацию полимера путем распыления модифицирующей добавки в виде парогазовой смеси при температуре больше, чем температура плавления полимерного материала, а затем вводят его в зону распыленного той же смесью расплава полимера. Однако способ энергоемок, поскольку проводится при температурах плавления полимерного материала, применим только для введения модифицирующих добавок, имеющих высокие температуры разложения, а также не может быть использован для введения функциональных добавок в готовые изделия без изменения их геометрической формы, поскольку при температурах плавления изделие полностью деформируется [5].

Группой ученых разработан метод получения биоразлагаемых композиций, включающий обработку гранул гидрофобного полимера аппретирующей добавкой – олеиновой кислотой, которую добавляют дозированно, введение в гидрофобный полимер наполнителя (модифицированного крахмала THERMTEX), в молекулу которого входят одновременно фрагменты простых эфиров и сложноэфирные группы на основе фосфорной кислоты различной степени замещенности [6]. Смесь тщательно перемешивают и экструдуют при температуре 190–200°C [6]. Предложенный способ является технологически сложным, требует точного дозирования аппретирующей добавки.

Одним из комбинированных методов модифицирования полимеров является модифицирование по механизму крейзинга. Последний представляет собой холодную вытяжку полимера в присутствии поверхностно-активных жидких сред (например, *n*-бутанола), при которой в полимере образуются особые зоны пластически деформированного полимера – крейзы, т. е. микротрещины, разделенные фибриллами ориентированных макромолекул. Структура и количество микротрещин зависит от режима деформирования, температуры и т. д. Достоинством метода является возможность регулирования количества наполнителя в матрице, характера распределения частиц наполнителя и их размеров. Применение данного метода модифицирования не требует значительного переоснащения, использования нового дорогостоящего оборудования, позволяет ввести в матрицу полимера даже несовместимые с ним добавки [7].

Для получения биоразлагаемых материалов наиболее предпочтительным признан метод модифицирования по механизму крейзинга, который не требует существенных материальных затрат и технологического переоснащения.

Дальнейшим развитием исследований является выпуск экспериментальной партии биоразрушаемых материалов, исследование их потребительских свойств и товароведная оценка экспериментальных образцов новых композиционных материалов.

Таким образом, целью исследования являлся выбор методов модифицирования полимеров дисперсными функциональными добавками. Для достижения поставленной цели были изучены современные методы модифицирования полимерных материалов функциональными добавками. Большая часть рассмотренных методов имеет определенные недостатки (высокая стоимость, сложная технология введения в полимер, необходимость использования вспомогательных добавок, узкий ассортимент наполнителей, выдерживающих высокие температуры формования изделий). Выбран метод модифицирования полимерных материалов дисперсными функциональными наполнителями для получения новых видов биоразрушаемых материалов, определены дальнейшие направления исследований.

Список использованной литературы

1. **Артемов, А. В.** Полимерные отходы – сырье будущего для химических волокон / А. В. Артемов // Текстильная пром-сть. – 2003. – № 11–12. – С. 42–45.
2. **Гончарова, Е. П.** Биоразрушаемые электретенные пленки на основе полиэтилена для упаковывания товаров легкой промышленности : дис ... канд. техн. наук : 05.19.08 / Е. П. Гончарова. – Минск, 2009. – 163 л.
3. **Перепелкин, К. Е.** Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Хим. волокна. – 2005. – № 2. – С. 37–49.
4. **Шевченко, В. Г.** Основы физики полимерных композиционных материалов / В. Г. Шевченко. – М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. – 98 с.
5. **Способ** объемной модификации полимерных материалов : заявка 94028725/26, МПК С 08 J 7/12 / заявитель ТОО «НЕС Лайт Лтд» ; заявл. 28.07.1994 ; опубл. 20.05.1996 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994-27.03.2016 [Электронный ресурс] : Электрон., текстовые дан. и прогр. – М. : ФГУ ФИПС, 2016. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
6. **Способ** получения биоразлагаемых композиций, включающих производные крахмала на основе простых и сложных эфиров полисахаридов : пат. 2445326 RU, МПК С 08 L 23/06, С 08 L 3/04, С 08 K 5/09, С 08 L 101/16 / А. Н. Бражников [и др.] ; заявитель ООО «БОР». – № 2010145473/05 ; заявл. 09.11.2010 ; опубл. 20.03.2012 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994-27.03.2016 [Электронный ресурс] : Электрон., текстовые дан. и прогр. – М. : ФГУ ФИПС, 2016. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
7. **Модифицирование** полиэфирных волокон для защиты ценных бумаг / Л. С. Пинчук [и др.] // Хим. волокна. – 2012. – № 5. – С. 13–19.