

К ВОПРОСУ ЦЕЛЕВОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В данной статье проанализирован вопрос использования вторичных полимеров как источника химических соединений для дальнейшей работы с другими полимерами и композиционными материалами.

This article analyzes the use of secondary polymers as a source of chemical compounds for further work with other polymers and composite materials.

Ключевые слова: полимеры; полимерные смеси; отходы производства; деструкция; рециклинг.

Key words: polymers; polymer mixtures; production wastes; destruction; recycling.

Отходы производства – это технологические отходы предприятий, перерабатывающих полимерные материалы, и предприятий, вырабатывающих изделия из пластмасс, например, методом раздува, вакуумного формования, механической обработки и т. п. Полимер в этих отходах практически не подвергается внешним воздействиям. Эти отходы однотипны по составу, идентифицированы, мало загрязнены.

Отходы потребления (производственные и бытовые) – это различная полимерная тара, упаковка, изделия, вышедшие из употребления и т. п. Получение вторичного сырья из отходов производства, включает в себя такие операции, как сбор и хранение отходов на предприятиях, где они образуются, погрузку и транспортирование отходов к месту их переработки, разгрузку отходов, их складирование на предприятии – переработчике и затем измельчение отходов или агломерация.

В случае необходимости агломерат или измельченные отходы можно переработать в гранулы с целью придания вторичному сырью товарного вида, повышения его сыпучести и насыпной плотности. Полученное таким образом сырье мало чем отличается от первичного, изделия из него характеризуются высокими эксплуатационными характеристиками, хорошим товарным видом. Затраты на его производство небольшие. Себестоимость этого сырья, как правило, ниже себестоимости первичного сырья. Его можно использовать как самостоятельное при производстве различных изделий и в качестве добавки к первичному сырью.

Технологический процесс получения вторичного сырья из отходов потребления значительно сложнее процесса получения сырья из отходов производства. Он отличается более сложной системой сбора отходов, кроме того, дополнительно включает такие операции, как сортировка по видам полимерного сырья с идентификацией полимеров, мойка и сушка измельченных отходов. Эти операции обязательны, без них невозможно получить из отходов потребления качественное вторичное сырье [1].

Применение вторичных полимеров позволяет экономить на первичном сырье, попутно решая задачу снижения себестоимости востребованной продукции бытового и технического назначения. Для накапливающихся крупнотоннажных полимерных отходов предприятий Республики Беларусь («Могилевхимволокно», «Белпласт», «Белвест», «Марко» и др.) использование традиционных методов утилизации становится недостаточным. Возрастает актуальность исследований в области наукоемких технологий переработки вторичных полимеров, которые были бы целесообразными с точки зрения увеличения жизненного цикла этой химико-технологической продукции высокого передела. С позиций материаловедения, перспективной и

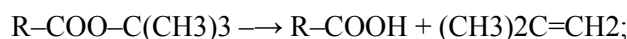
практически значимой представляется разработка научно-технологических принципов, в соответствии с которыми вторичные полимеры могли бы быть не просто многократно переработаны в изделия (что проблематично ввиду неизбежной потери уровня эксплуатационных свойств), но имеющийся в них физико-химический потенциал мог бы быть целевым образом использован для дальнейшего их применения в качестве активных функциональных добавок в полимерных композитах. Следует отметить, что полноценные исследования по данной тематике в Республике Беларусь не проводились [2].

Оценка применимости закономерностей физической химии, физики и механики к полимерам имеет особое значение для правильного понимания и осуществления на практике способов их переработки в изделия. В частности, большое значение имеет изучение свойств растворов и расплавов полимеров и возможности формования из них изделий с заданными свойствами. Таким образом, химия и физика имеет непосредственное отношение к производству полимеров.

По химическому строению повторяющихся звеньев полимеры делятся на три класса: органические, неорганические и элементоорганические. С помощью химических превращений можно получать новые классы полимеров на основе имеющихся и в широких пределах варьировать их свойства. По химическому строению различают следующие виды химических превращений: внутримолекулярные, межмолекулярные, полимераналогичные.

Внутримолекулярные превращения происходят под действием тепла, света, химических агентов. В результате внутримолекулярных превращений изменяется строение или химический состав макромолекул, но не происходит присоединения реагентов. Различают следующие виды внутримолекулярных превращений:

– внутримолекулярные превращения в боковых группах:



– внутримолекулярные превращения в основной цепи, когда привитой радикал в результате превращения встраивается в главную цепь полимера;

– изомерные превращения в привитых радикалах и в главной цепи полимера.

К межмолекулярным превращениям относят реакции соединения соседних макромолекул под действием сшивающих агентов. Образующиеся сшитые полимеры теряют способность к растворению, а также необратимым пластическим деформациям. При этом их физико-механические свойства обычно повышаются. Реакции межмолекулярного сшивания происходят при вулканизации каучуков, отверждении клеев и смол, высыхании лакокрасочных изделий, дублении кож. Рассмотрим две реакции межмолекулярных превращений, имеющие большое практическое значение:

– Вулканизация каучука является технологическим процессом, при котором каучук превращается в резину в результате соединения линейных макромолекул поперечными связями в пространственную сетку. В результате вулканизации каучук приобретает высокую эластичность и прочность. Сшивающим агентом для макромолекул каучука является сера.

– Отверждение эпоксидных смол, т. е. необратимое превращение жидких реакционно-способных олигомеров в нерастворимые, неплавкие трехмерные полимеры, происходит в результате химического взаимодействия функциональных групп олигомеров отвердителями. Для эпоксидных олигомеров функциональными группами являются эпоксидные группы, отвердителем – гексаметилендиамин.

При полимераналогичных превращениях происходит взаимодействие функциональных групп макромолекул с низкомолекулярными агентами, не влияющее на строение основной цепи. В результате в макромолекулах могут образовываться новые функциональные группы [3].

Как известно, многие жидкости при смешивании не образуют растворов, они как бы избегают друг друга. Их можно взбить и образовать эмульсию, но со временем она вновь расслоится. Аналогичным образом ведут себя и расплавы многих полимеров. Конечно полученная их смешиванием в горячем виде полимерная дисперсия не распадется после остывания, однако химических и электрических связей между молекулами разнополярных в ней не будет, и охлажденная и застывшая композиция будет иметь низкую прочность. Именно поэтому в технологии полимеров говорят о совместимости полимеров, подразумевая под этим способность образовывать прочные гомогенные смеси – полимерные сплавы.

Тем не менее необходимость смешивать разные полимеры иногда существует. Зачастую разные полимеры случайно или сознательно смешиваются при переработке бытовых отходов.

На рисунке приведены сведения о совместимости, некоторых распространенных полимеров.

Совместимость полимеров

Полимер	АБС	ПА	ПБТФ + ПКР	ПКР + АБС	ПЭ	ПММА	ПП	ПФО+ПС	ПВХ	ПУ
АБС	+	+–	+	+	+–	+	+–	+–	+	+
ПА	+–	+	+–	+	+–	+–	+–	+–	–	+
ПБТФ+ПКР	+	+–	+	+	+–	+–	+–	+–	–	+
ПКР + АБС	+	+–	+	+	+–	+	+–	+–	+–	+
ПЭ	–	+–	–	–	+	–	+	+–	+–	+–
ПММА	+	+–	+–	+	+–	+	+–	+–	+–	+–
ПП	–	+–	–	–	+–	–	+–	+–	+–	+–
ПФО + ПС	–	+–	+–	+–	+–	+–	+–	+–	–	+
ПВХ	+–	+–	+–	+–	+	+–	+–	+–	+	+
ПУ	+	+	+	+–	+	+–	+–	+	+	+

Условные обозначения:

- + хорошо совместимые в любой пропорции;
- + – условно совместимые (совместимые при малой концентрации);
- не совместимые.

Примечание – Собственная разработка авторов на основе источника [4].

Современные технологии позволяют использовать в композициях и несовместимые полимеры при помощи специальных добавок (усилителей адгезии – компатибилизаторов, связующих агентов). В первую очередь эти добавки используются для обеспечения совмещения молекул полиолефинов и древесины.

Авторами выдвинута гипотеза о том, что целевая термоокислительная деструкция некоторых вторичных полимеров может явиться одним из наименее затратных методов получения активных функциональных добавок (аддуктов), способных участвовать в физико-химических процессах модифицирования других вторичных полимеров и/или их смесей. В высокомолекулярных соединениях (особенно гетероцепных), имеющих полярные группы, заложены значительные резервы для проявления физико-химической активности. Регулируемое уменьшение молекулярной массы таких полимеров могло бы существенно увеличить эти резервы ввиду формирования новых активных центров для меж- и внутримолекулярных взаимодействий. Это может и должно быть использовано путем создания условий для получения стабильных композиций, состоящих из олигомерных фракций, степень активности которых достаточна для проявления требуемого эффекта. Основанные на выдвинутой идее новые методы регулируемого рециклинга вторичных полимеров могли бы обеспечить получение новых химических продуктов с высокой конкурентоспособностью на рынках.

Список использованной литературы

1. **Бобович, Б. Б.** Переработка промышленных отходов : учеб. / Б. Б. Бобович. – М. : СП Интернет Инжиниринг, 1999. – 445 с.
2. **Целевая** деструкция вторичных полимеров как перспективный вариант рециклинга / В. Е. Сыцко [и др.]. – 2019.
3. **Сутягин, В. М.** Химия и физика полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
4. **Совместимость** полимеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.dpk-deck.ru/page/sovмест-polymerov.html>. – Дата доступа : 15.06.2019.