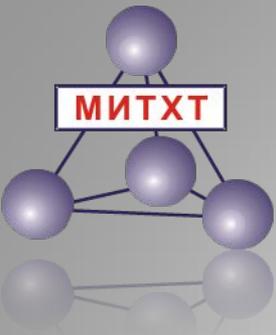


*Московский государственный университет
тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова*

**КАФЕДРА
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ПЛАСТМАСС И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
(ХТПП и ПК)**





ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС

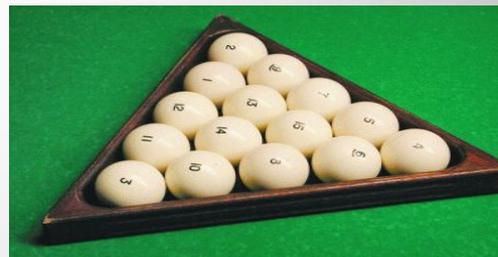
МОСКВА 2017

ВВЕДЕНИЕ

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Переработка полимеров появилась в середине 19 века

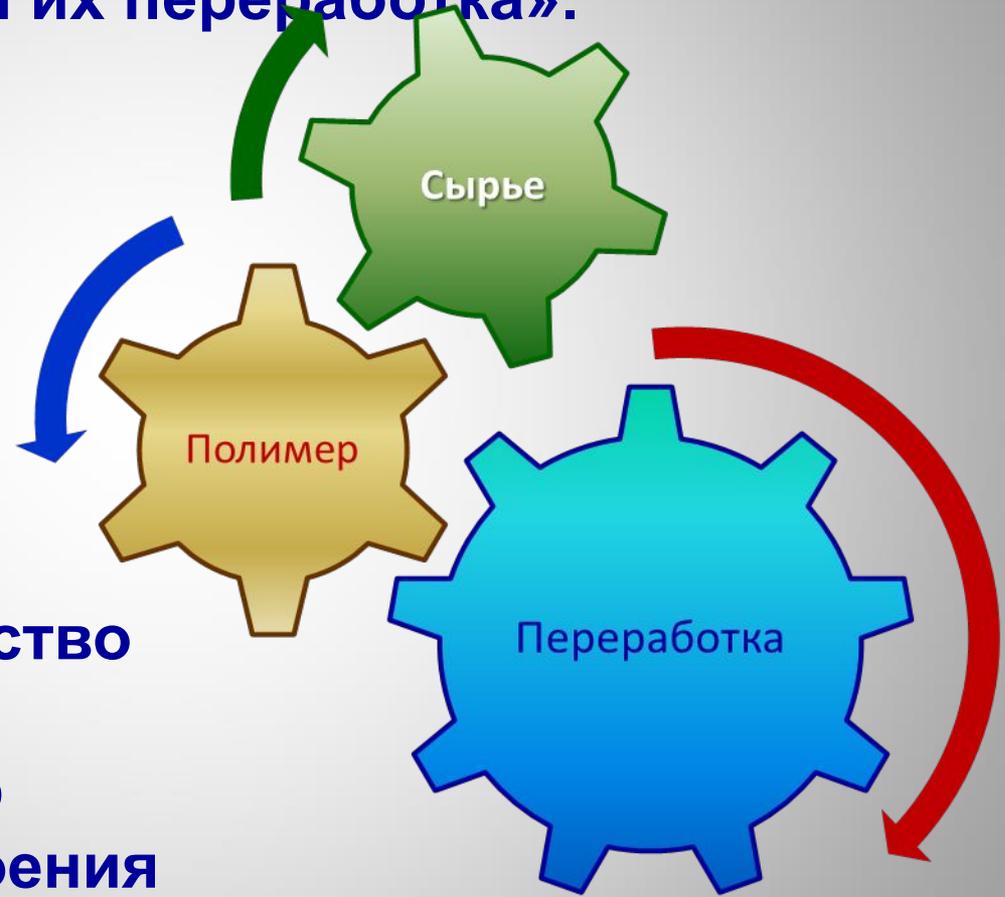
Модифицированная целлюлоза — [целлулоид](#) — для замены слоновьих бивней для бильярдных шаров.



Устройства, названные экструдерами, появились в 19 веке в Англии, Америке и Германии. Применялись для изоляции проводов и кабелей каучуком и резиной.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ

Отрасль химической промышленности :
«Синтетические смолы их переработка».

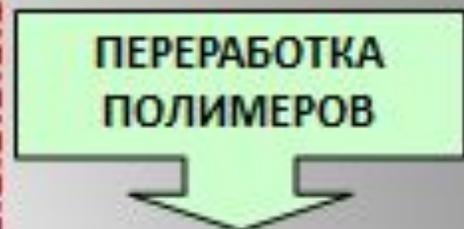


- Переработка :
- ✓ Генерирует максимальное количество мест
 - ✓ Работает как драйвер развития машиностроения
 - ✓ Увеличивает наукоемкость промышленности страны

ОТ УВС ДО ПЕРЕРЕБОТКИ

ПЛАН 2030

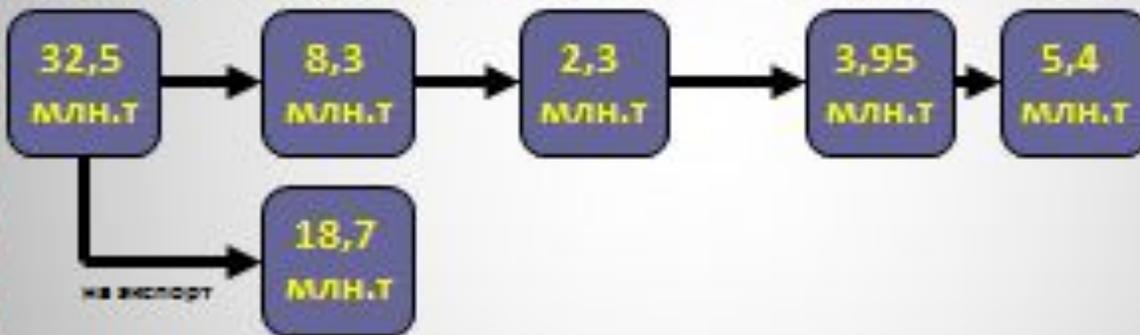
СТРАТЕГИЯ 2030



производство на нефтехимии производство производство спрос

производство

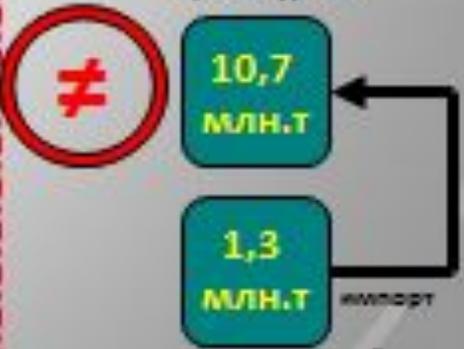
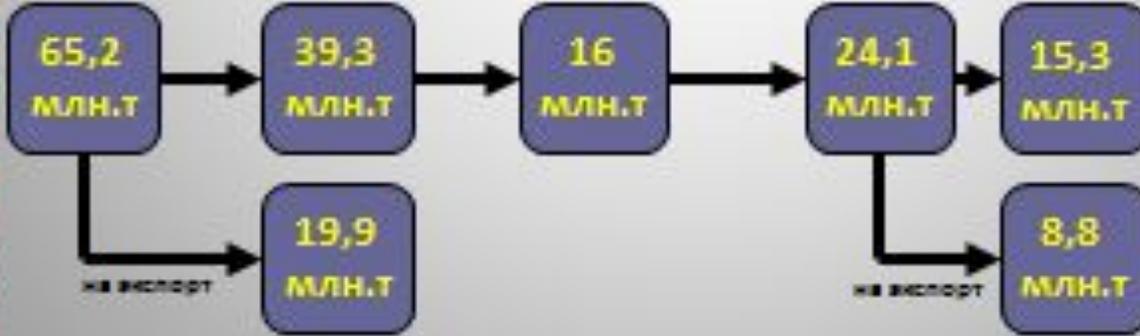
2012 год



производство на нефтехимии производство производство спрос

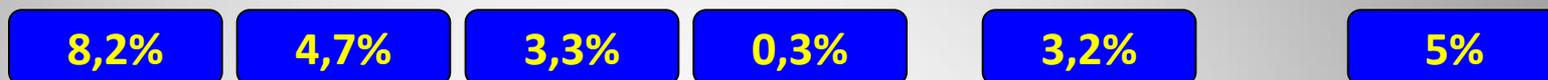
производство

2030 год



Предпосылки развития переработки полимеров

Годовые темпы развития промышленного производства России



Годовые темпы развития переработки пластмасс



реалистический

оптимистический

2010 г.

2011 г.

2012 г.

2013 г.

2030 г.

Рис. 1. Мировой рынок термопластов, производство и потребление



2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИТОВ

- 1. Классификация по модулю упругости в условиях эксплуатации

При комнатной температуре модуль упругости при растяжении полимеров **в высокоэластическом состоянии**

очень мал

$$E \sim 0,1 - 10 \text{ МПа}$$

Для **стеклообразных полимеров – пластиков** - $E \approx 10^3$ МПа

Для **частично-кристаллических полимеров - пластиков**

$$E \approx (\alpha_{\text{крист}}) \approx 10 - 10^3 \text{ МПа}$$

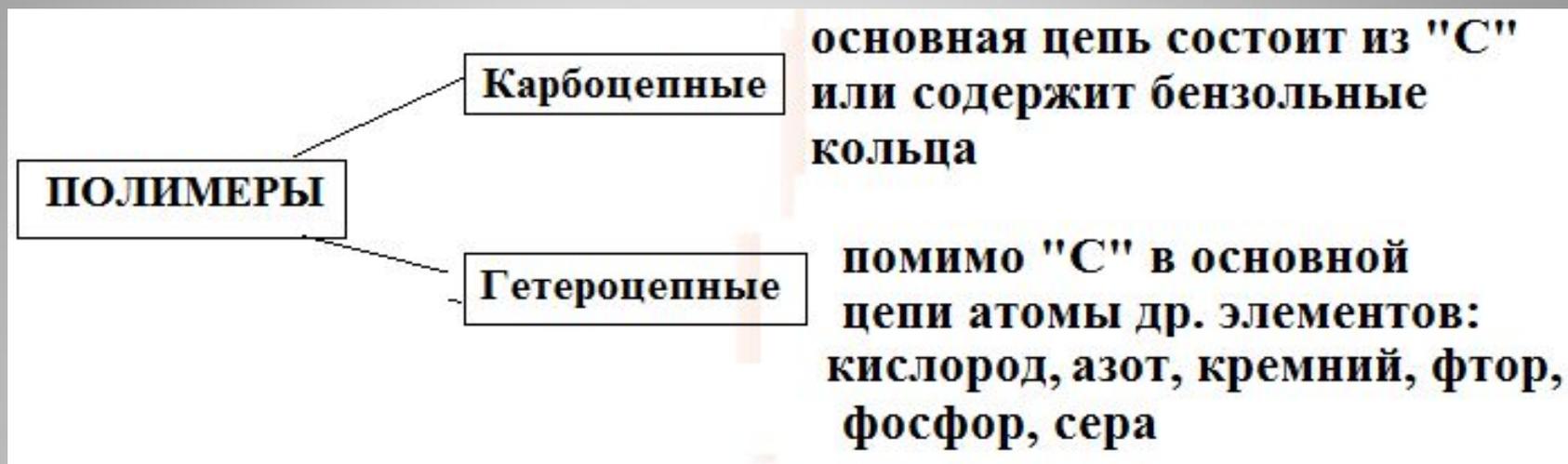
- 2. Классификация по T стеклования аморфных полимеров

Полимеры, которые в **условиях эксплуатации** находятся **в стеклообразном или кристаллическом** состояниях и проявляют упругость, используются в качестве конструкционных материалов и являются основой **пластиков и волокон**.

Полимеры, которые **в условиях эксплуатации** находятся **в высокоэластическом физическом состоянии** и проявляют большие и обратимые деформации, используются в качестве **эластомеров**.

Полимер	Модуль упругости (Юнга) E , МН/м ² (МПа)	Физическое состояние
Полистирол	3000	стеклообразное
Полиметилметакрилат	2800	стеклообразное
Полиэтилентерефталат пленка	ориентиров. 3500	кристаллическое
волокно(лавсан)	10000	кристаллическое
Полиэтилен низкой плотности	150-250	кристаллическое
высокой плотности	550-800	кристаллическое
Натуральный каучук (резина)	7	высокоэластич.
Железо	20000-22000	кристаллическое
Медь	10400	кристаллическое
Газ (н.у.)	0.01	-

3. Классификация по химической структуре



КАРБОЦЕПНЫЕ:

Полимеры непредельных углеводородов этиленового и диенового рядов с различными боковыми заместителями: ПО, ПС, ПВХ, полиакрилаты, НК, изопреновый, бутил каучук, бутадиенстирольный каучук и др.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ:

Простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полисиланы, полисилоксаны, ПФС и др.

4. Классификация по технологическому признаку:
Термопласты – ПМ, *способные к неоднократному переходу при нагревании в текучее состояние и затвердеванию при охлаждении без существенного изменения структуры и свойств.*

Реактопласты – ПМ, которые при нагревании вначале переходят в текучее состояние, а затем отверждаются в результате химических превращений и неспособны к повторному переходу в текучее состояние.

4. КЛАССИФИКАЦИЯ по технологическим свойствам (условная) характер):

- **ЛИТЬЕВЫЕ** (для тонкостенных изделий, длинномерных изделий),
- **экструзионные** (пленочные, трубные, листовые),
- **пресс-материалы.**

5. Классификация по областям применения – выделение групп ПМ, сходных по основному эксплуатационному признаку.

Конструкционные материалы – для работы при кратковременном или длительном действии статических нагрузок: $E > 900$ МПа
(ПА, ПК, ПБТ, ПФО, полиимиды, этролы, армированные ПП, ПА, фенопласты, аминопласты, кремнийорганические композиции).

Ударопрочные материалы – работа в условиях ударных нагрузок:
ударная прочность > 20 кДж/м²
(ПЭ, СКЭП, СЭВА, ПП, ПВХ, ПТФЭ, УПС, ПК, АБС, армированные пластики).

Теплостойкие материалы – T эксплуатации $> 150^{\circ}\text{C}$
(ПА, ПБТФ, ПЭТФ, ПФО, ПК, аминопласты, фенопласты, полиимиды, резины на основе фторкаучуков, кремнийорганические композиции)

Морозостойкие материалы – T эксплуатации $<$ минус 40°C
(ПЭ, СКЭП, СЭВА, ПТФЭ, ПА, ПК, резины на основе НК, изопрена и др).

ПМ электро- и радиотехнического назначения – $\rho_v > 10^{10}$ Ом*м, $\text{tg } \delta < 0,02$

(ПО, ПВХ, ПТФЭ, ПФС, ПФО, полиимиды, СФД, ненасыщенные ПЭ)

Светотехнические ПМ – к-т светопропускания > 80%

(блочный ПС, сополимеры САН, полиакрилаты, ПММА, прозрачные марки ПВХ, ПК, пленки ПЭТФ и ПА, ЭС, ненасыщенные ПЭ)

Огнестойкие и самозатухающие ПМ – КИ > 22% или затухающие при выносе из пламени

(ПТФЭ, полиимиды, ПВХ и композиции с антипиренами)

Радиационностойкие ПМ – длительная устойчивость к ионизирующим излучениям

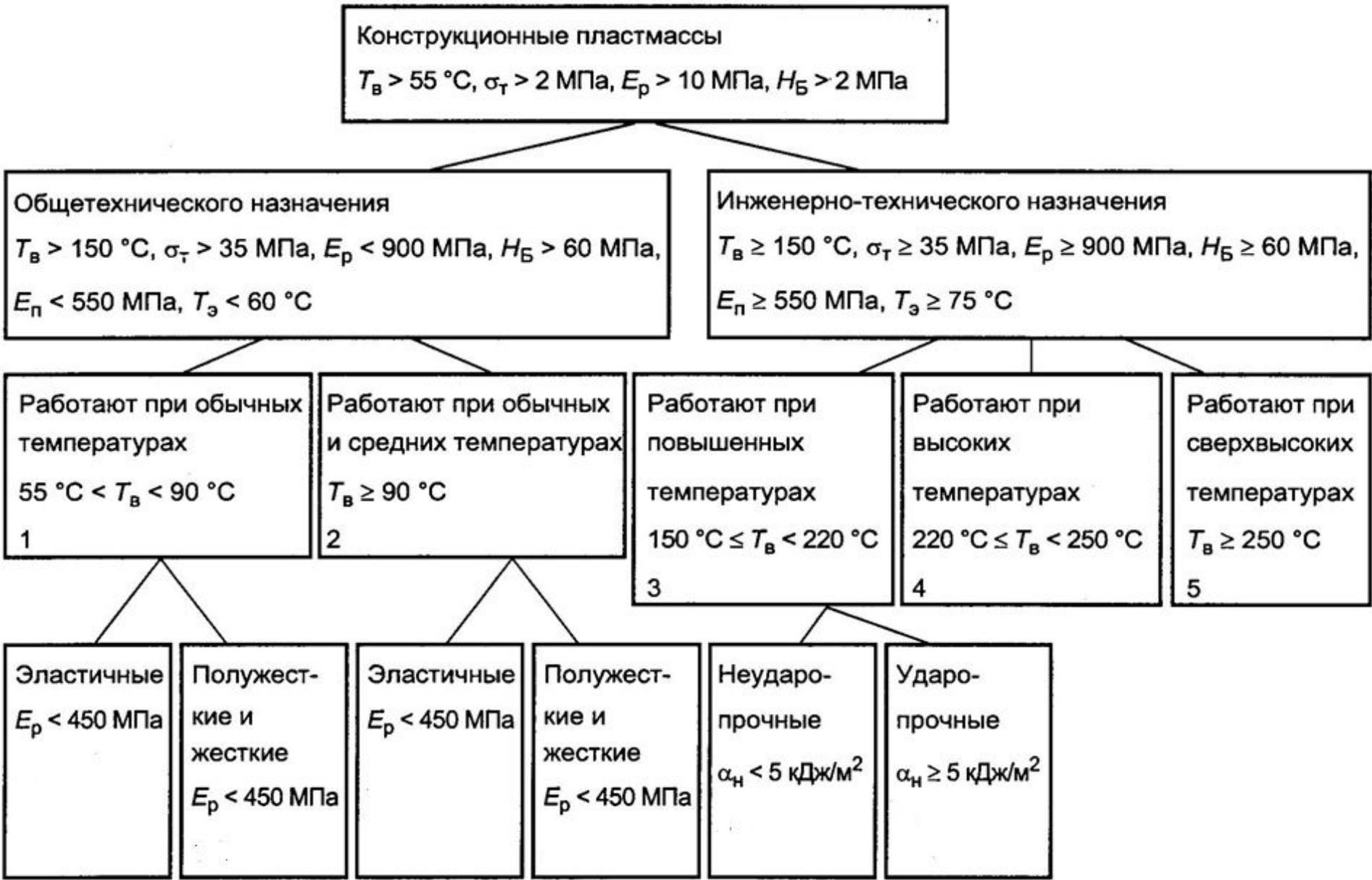
(ПТФЭ, полиимиды, фторкаучуки, композиции на основе ЭС и КС).

Химически стойкие ПМ – для работы в агрессивных средах

(ПО, ПВХ, ПТФЭ, ПБТ, ПЭТФ, полиимиды, композиции на основе КС).

Кроме того, группы водо-, бензо-, маслостойких, атмосферостойких, тропикостойких, грибостойких ПМ.

6.Классификация ПМ по совокупности параметров



Конструкционные пластмассы
 $T_B > 55 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma_T > 2 \text{ МПа}$, $E_p > 10 \text{ МПа}$, $H_B > 2 \text{ МПа}$

Общетехнического назначения
 $T_B > 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma_T > 35 \text{ МПа}$, $E_p < 900 \text{ МПа}$, $H_B > 60 \text{ МПа}$,
 $E_n < 550 \text{ МПа}$, $T_z < 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Инженерно-технического назначения
 $T_B \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma_T \geq 35 \text{ МПа}$, $E_p \geq 900 \text{ МПа}$, $H_B \geq 60 \text{ МПа}$,
 $E_n \geq 550 \text{ МПа}$, $T_z \geq 75 \text{ }^\circ\text{C}$

Работают при обычных температурах
 $55 \text{ }^\circ\text{C} < T_B < 90 \text{ }^\circ\text{C}$
 1

Работают при обычных и средних температурах
 $T_B \geq 90 \text{ }^\circ\text{C}$
 2

Работают при повышенных температурах
 $150 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_B < 220 \text{ }^\circ\text{C}$
 3

Работают при высоких температурах
 $220 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_B < 250 \text{ }^\circ\text{C}$
 4

Работают при сверхвысоких температурах
 $T_B \geq 250 \text{ }^\circ\text{C}$
 5

Эластичные
 $E_p < 450 \text{ МПа}$

Полужесткие и жесткие
 $E_p < 450 \text{ МПа}$

Эластичные
 $E_p < 450 \text{ МПа}$

Полужесткие и жесткие
 $E_p < 450 \text{ МПа}$

Неударопрочные
 $\alpha_n < 5 \text{ кДж/м}^2$

Ударопрочные
 $\alpha_n \geq 5 \text{ кДж/м}^2$

7. Классификация ПМ по объему производства

Крупнотоннажные пластмассы: ПО, ПВХ, ПС и его сополимеры, ПУ, композиции на основе ФФС, ненасыщенных ПЭС, аминокальдегидных смол – 80% от общего объема производства пластмасс.

Крупнотоннажные каучуки – каучуки общего назначения: изопреновые, бутадиеновые, бутадиенстирольные.

Среднетоннажные пластмассы: ПА, этролы, ПЭТФ, ПК, ПФО, ЭС, фурановые смолы.

Среднетоннажные каучуки – хлоропреновые, акрилатные, этиленпропиленовые.

Малотоннажные пластмассы и каучуки – несколько % от объема производства.

- 8. Классификация по составу и типу макроструктуры полимерного материала :

- Полимерный материал (ПМ) = полимер + \sum добавок

- Гомогенная макроструктура: все добавки (стабилизаторы, пластификаторы, красители)

растворены в полимере.

- Гетерогенная макроструктура - композиционные материалы : *добавки нерастворимы в полимере* -

наличие включений

- (наполнители, пигменты, полимерные добавки)

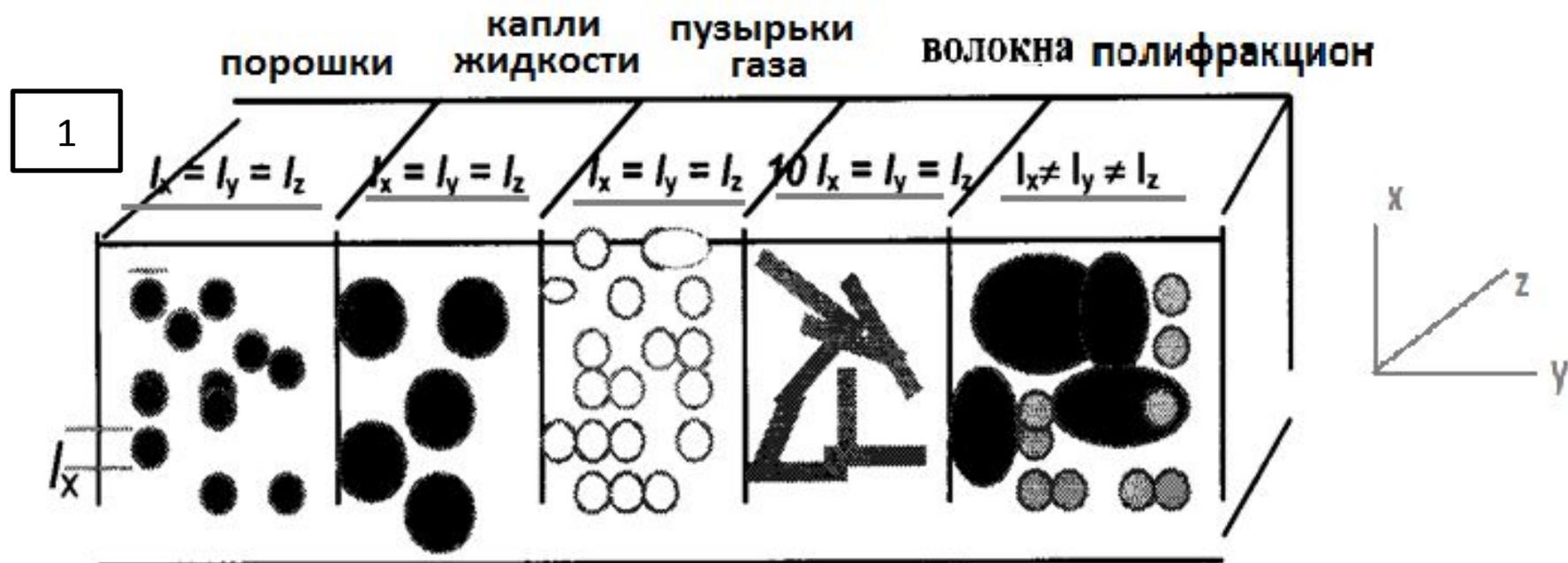
размером

- Гетерогенная

- 1 – дисперсная;
- 2 – армированная в одном направлении;
- 3 – армированная в двух направлениях;
- 4 – армированная в трех направлениях;
- 5 – взаимопроникающая
- 6 - гибридные (комбинированные) типы структур, получаемые путем сочетания основных типов структур, например 1-ого и 2-ого типов.

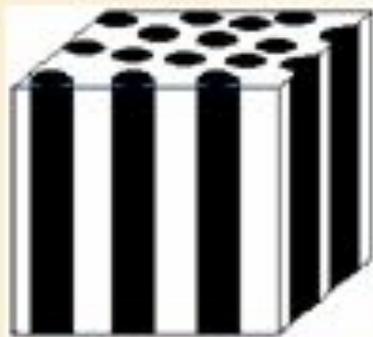
Дисперсная фаза — твёрдая, жидкая, газовая, полифракционная

Дисперсная структура (2^{-я} фаза дискретна в 3-х направлениях)



Типы армированных структур

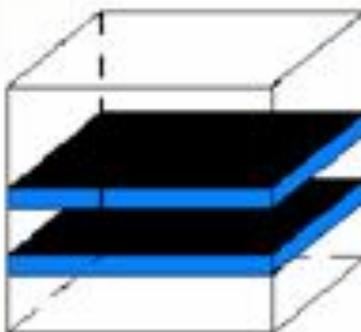
Структура, армированная в 1-м направлении



$$l_x \gg l_y \approx l_z$$

$$\sigma_x \gg \sigma_y \approx \sigma_z$$

Структура, армированная в 2-х направлениях



$$l_x \approx l_y \gg l_z$$

$$\sigma_x \approx \sigma_y \gg \sigma_z$$

Структура, армированная в 3-х направлениях



$$l_x \approx l_y \approx l_z$$

$$\sigma_x \approx \sigma_y \approx \sigma_z$$

3. СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ

МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕР		ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ
ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ	=	ПОЛИМЕР + Σ ДОБАВОК

ДОБАВКИ:

- 1 ЗАМЕДЛЯЮЩИЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
- 2 УЛУЧШАЮЩИЕ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬ
- 3 СНИЖАЮЩИЕ ГОРЮЧЕСТЬ
- 4 ПОВЫШАЮЩИЕ ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
- 5 ПРИДАЮЩИЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

1 ДОБАВКИ ЗАМЕДЛЯЮЩИЕ СТАРЕНИЕ ПМ

Старение полимеров - это сложный комплекс химических и физических процессов, происходящих под влиянием окружающей среды, при переработке ПМ, эксплуатации и хранении, приводящий к необратимым или обратимым изменениям (ухудшению) свойств полимеров (вместо термина "старение" употребляют термин "деструкция" (иногда "деградация")



Процессы физического старения обратимы. Нет разрыва или сшивания полимерных цепей. Это процессы кристаллизации, перекристаллизации или диффузии в полимер растворителей, вызывающие межкристаллитную коррозию и приводят к ухудшению механических свойств полимерных изделий.

Процессы химического старения необратимы. Они приводят к разрыву химических связей, а иногда к сшивке макромолекул, изменению химической структуры, понижению или увеличению молекулярной массы полимера.

Процессы химического старения:

Термическая деструкция (термораспад макромолекул по цепному механизму).

Окислительная деструкция (образование пероксидных радикалов, инициирующих распад цепей).

Как правило ТД и ОД идут одновременно - это ***термоокислительная*** деструкция.

Озонное старение (озон реагирует с двойной связью, возникает промежуточный комплекс, а затем образуется циклическое кислородсодержащее соединение, разлагающееся на пероксидные радикалы)

полимерах под действием УФ ($180 < \lambda < 400\text{нм}$) и видимого света ($400 < \lambda < 800\text{нм}$), если полимер содержит химические связи или хромофорные группы.

Фотодеструкции в этой области подвержены полимеры содержащие **O, N, двойные связи** двойные связи, **ароматические ядра** двойные связи, ароматические ядра, примеси **соединений металлов** двойные связи, ароматические ядра, примеси соединений металлов (например, остатки **катализатора** двойные связи, ароматические ядра, примеси соединений металлов (например, остатки

Радиационная деструкция. Ионизирующее излучение ведет к образованию электрона и положительно заряженной полимерной частицы, которая распадается на радикалы.

Гидролитическая деструкция. Механизм процесса гидролитический, скорость деструкции определяется скоростью диффузии гидролитизирующей среды (вода, растворы кислот, оснований, солей).

Механодеструкция. Образование радикалов под действием механических сил с последующим превращением на воздухе в гидропероксиды.

Биодеструкция. Взаимодействие с бактериями, грибами с протеканием гидролитического ферментативного разложения полимера.

**Стабилизация
полимеров
(снижение
скорости старения
(деструкции))**

**Физические методы
стабилизации (термообработка,
наполнение)**

**Химические методы
стабилизации
(введение химикатов,
активно реагирующих с
радикалами, ионами,
атомами ответственными
за старение ПМ)**

Таблица 1.4. Методы проверки и свойства материала для оценки перерабатываемости и термоокислительной стабильности полимеров

Стабильность при переработке	Длительная термостабильность
<ul style="list-style-type: none"> • Перерабатываемость расплава • Массовая скорость течения расплава (ПТР) • Объемная скорость течения расплава (об. ПТР) • Увеличение крутящего момента • Вязкость <ul style="list-style-type: none"> – Вязкость при низких и высоких усилиях сдвига $[\eta]$ – Вязкость раствора • Динамические модули <ul style="list-style-type: none"> – Модуль накопления – Модуль потерь • ГПХ <ul style="list-style-type: none"> – Молекулярные массы M_w, M_n, M_z, полидисперсность • Цвет (YI) 	<ul style="list-style-type: none"> • Ускоренное старение в печи • Испытания на растяжение <ul style="list-style-type: none"> – Прочность при растяжении – Удлинение при разрыве • Испытания на удар <ul style="list-style-type: none"> – Ударная прочность – Ударная вязкость по Шарпи – Ударная вязкость по Изоду • Оптические свойства <ul style="list-style-type: none"> – Цвет (индекс желтизны, YI) – Блеск – Мутность • Поверхностные свойства <ul style="list-style-type: none"> – Шероховатость поверхности – Образование микротрещин (микроскоп) • Поглощение кислорода • Период индукции по кислороду (OIT) • Карбонильный индекс • ГПХ <ul style="list-style-type: none"> – M_w, M_n, M_z, полидисперсность • Потеря массы (ТГА)

СТАБИЛИЗАТОРЫ (термо-, светостабилизаторы, антиоксиданты, антирады, антиозонаты, фунгициды).

Термостабилизаторы (или ингибиторы) :

- а)** обрывают цепи по реакции с пероксидными радикалами (фенолы, ароматические амины, аминофенолы, гидроксилламины, ароматические многоядерные углеводороды).
- б)** обрывают цепи по реакции с алкильными (R^*) радикалами (хиноны, нитроксильные радикалы, молекулы йода).
- в)** разрушают гидропероксиды, особенно в реакциях автоокисления (сульфиды, дисульфиды, эфиры фосфористой кислоты).

Светостабилизаторы :

- а)** вещества отражающие кванты света - (технический углерод (сажа)),
- б)** поглощающие кванты света (2-гидроксибензофенон),
- в)** тушители возбужденных состояний (2-(2'-гидроксифенил)-бензтиазол).

Антиоксиданты – вещества взаимодействующие с пероксидами и гидроксидами (первичные антиоксиданты – затрудненные фенолы, вторичные – фосфиты, тиоэфиры).

Антирадиационные добавки (антирады) - придают устойчивость к гамма-радиации и др. видам излучений при стерилизации.

Антимикробные добавки, абиотические добавки, биоциды. Повышают устойчивость к действию бактерий (бактерициды), грибков и плесени (фунгициды), обрастанию в воде (альгициды)

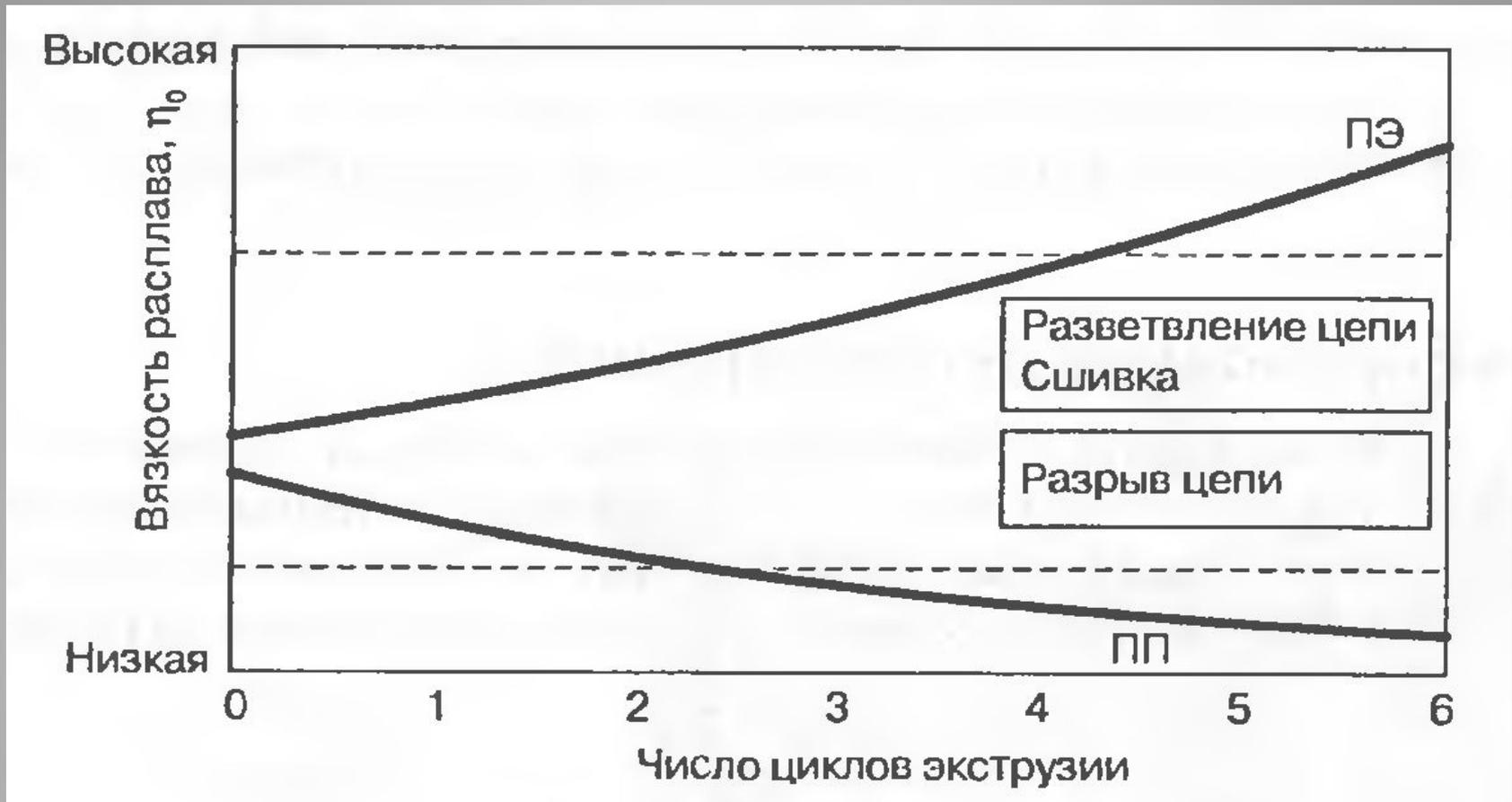


Рис. 1.3. Вязкость расплава при переработке ПП и ПЭ



Зависимость ПТР от температуры экструзии для полиэтилена

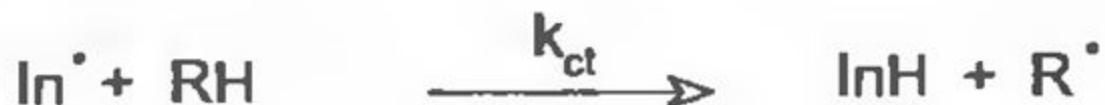
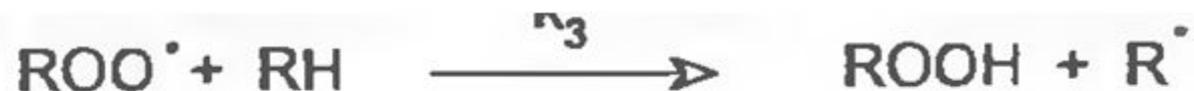
Требования к антиоксидантам:

- эффективная защита полимера в процессе переработки в изделия; от внешних воздействий при эксплуатации;
- потери стабилизатора при переработке должны быть минимальны;
- достаточно высокая ММ (свыше 700 г/моль);
- способность к диффузии в расплаве полимера;
- совместимость, растворимость в твердом полимере;
- низкая летучесть и стойкость к миграции в окружающую среду;
- специальные стабилизаторы для изделий медицинского назначения, игрушек, упаковки пищевых продуктов

Основные механизмы действия антиоксидантов

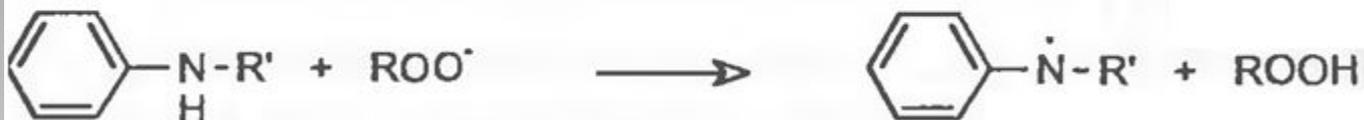
Доноры водорода

Реакции ингибирования с участием доноров водорода



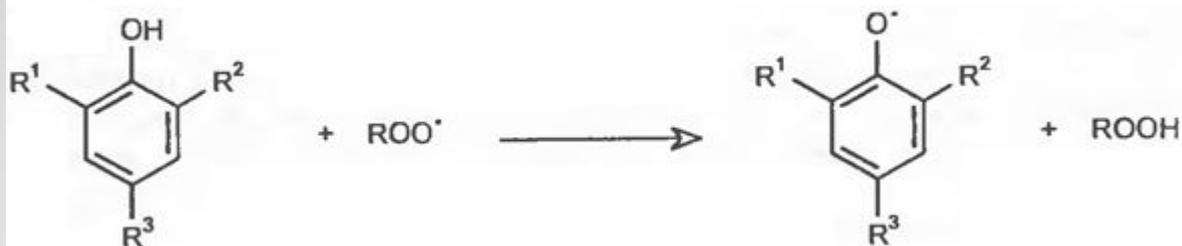
1. Ароматические амины

Ароматические амины в качестве ингибиторов



2. Фенолы

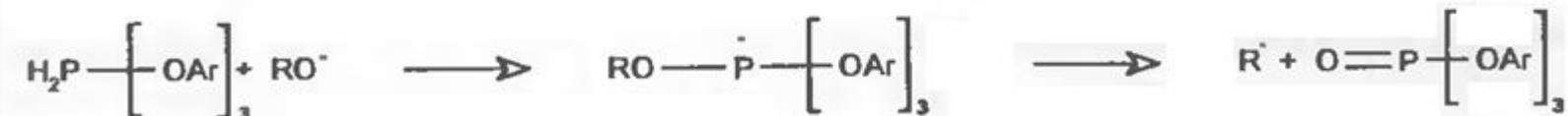
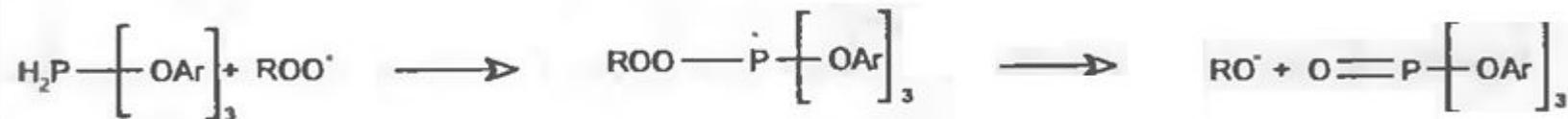
Пространственно затрудненные фенолы в качестве ингибиторов



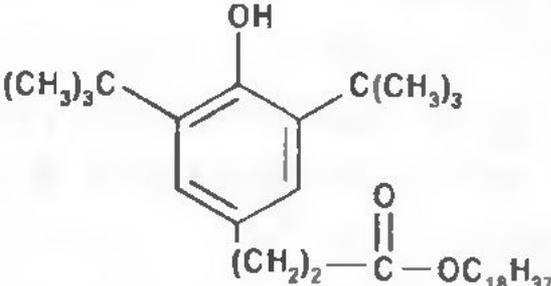
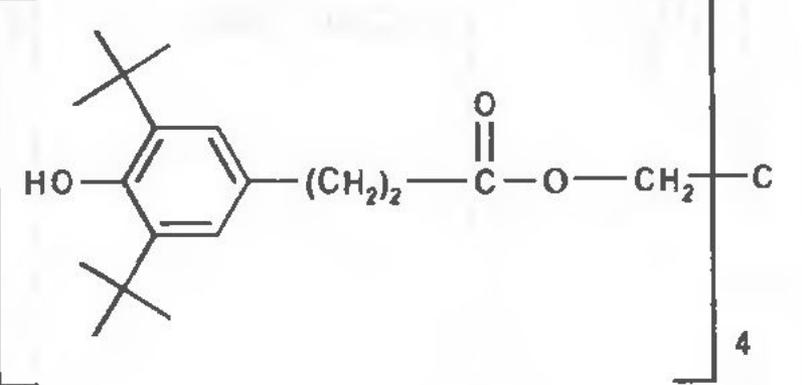
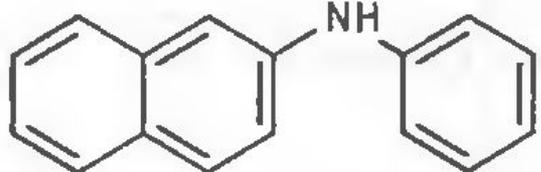
Разрушители гидропероксидов

1. Фосфиты и фосфониты

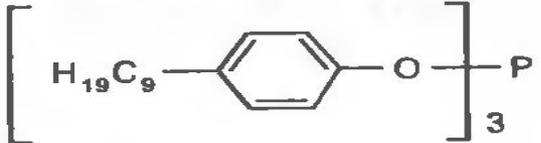
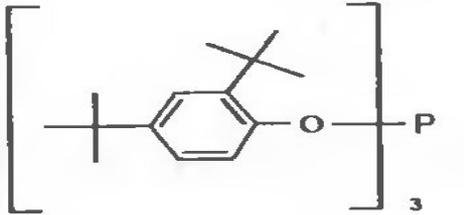
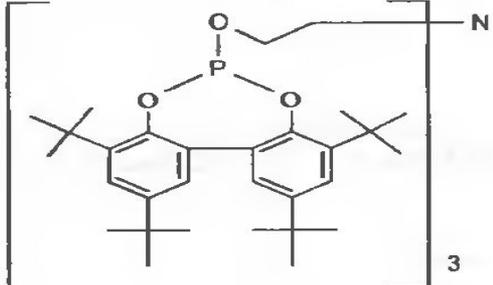
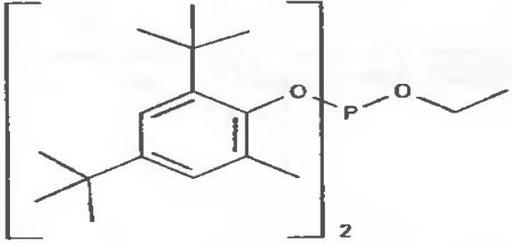
Реакции разложения гидропероксидов с участием соединений трехвалентного фосфора



Первичные антиоксиданты

Обозначение	Структура	CAS-номер	Торговая марка
AO-3		2082-79-3	<i>Irganox 1076</i> <i>Anox PP18</i> <i>Naugard 76</i>
AO-18		6683-19-8	<i>Irganox 1010</i> <i>Anox 20</i> <i>Adekastab AO-60</i>
AO-36		135-88-6	<i>Vulkanox PBN</i>

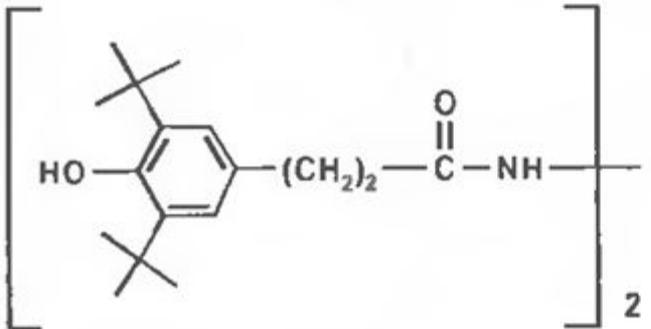
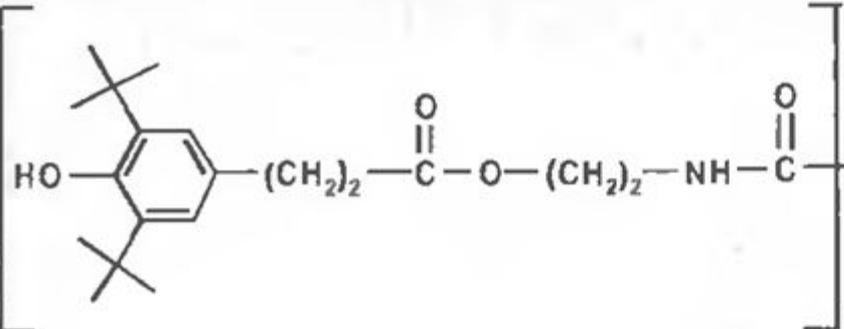
Вторичные антиоксиданты/ фосфиты/ фосфониты

Обозначение	Структура	CAS-номер	Торговая марка	
PS-1		26523-78-4	<i>Irgafos TNPP</i> <i>TNPP</i>	
PS-2		31570-04-4	<i>Irgafos 168</i>	
PS-9		80410-33-9	<i>Irgafos 12</i>	<i>Ciba</i>
PS-10		145650-60-8	<i>Irgafos 38</i>	<i>Ciba</i>

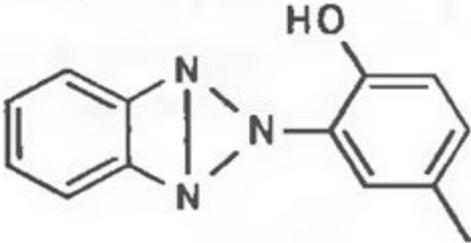
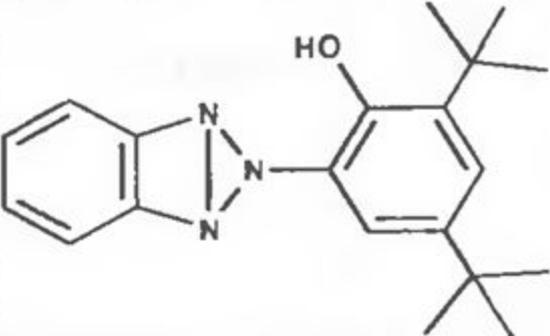
Вторичные антиоксиданты/серосодержащие соединения

Обозначение	Структура	CAS-номер	Торговая марка
TS-1	$\left[\text{H}_{37}\text{C}_{18}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_2 \text{S}$	693-36-7	<i>Irganox PS 802</i> <i>Cyanox STDP</i> <i>Evanstab 18</i> <i>Lowinox DSTDP</i>
TS-2	$\left[\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_2 \text{S}$	123-28-4	<i>Irganox PS 800</i> <i>Cyanox LTDP</i> <i>Evanstab 12</i> <i>Lowinox DLTDP</i>
TS-4	$\left[\text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{S} \right]_2$	2500-88-1	<i>Hostanox SE-10</i>

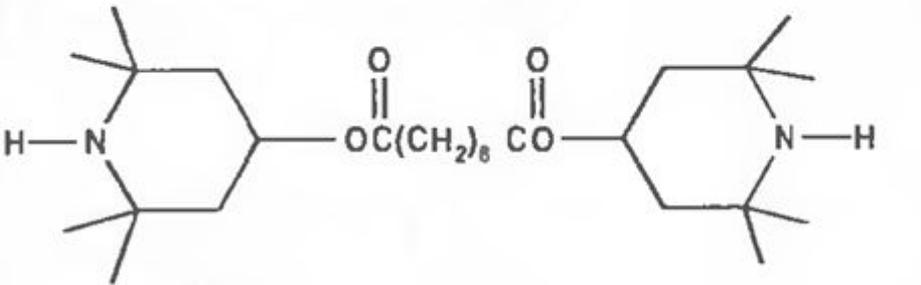
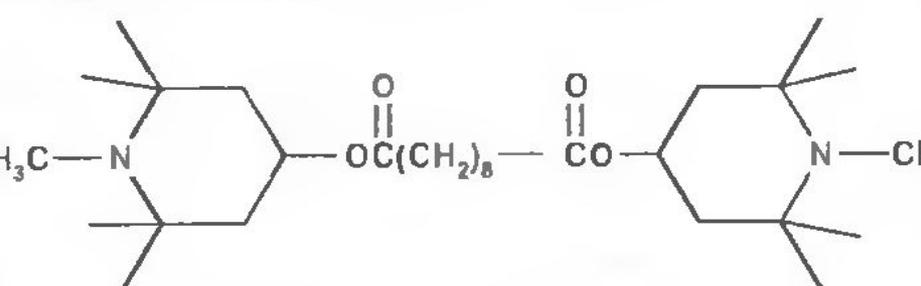
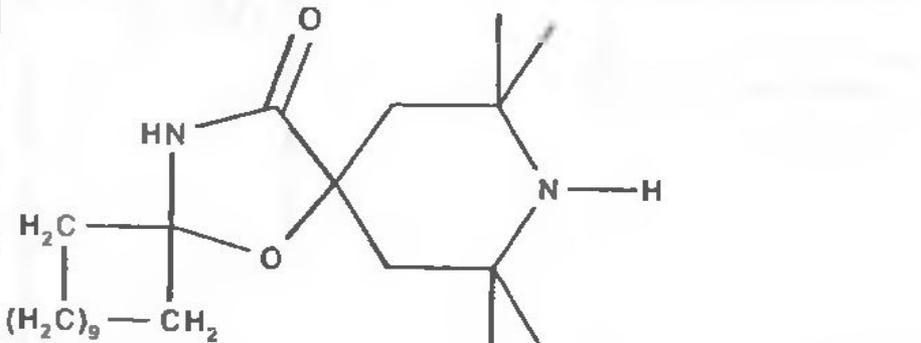
Дезактиваторы металлов

Обозначение	Структура	CAS-номер	Торговая марка
MD-1		32687-78-8	<i>Irganox MD-1024</i>
MD-2		70331-94-1	<i>Naugard XL-1</i>

УФ-абсорберы (UV-Absorbers)

Обозначение	Структура	CAS-номер	Торговая марка
UVA-1	 <p>The structure shows a benzotriazinone ring system connected via its nitrogen atom to a phenyl ring. This phenyl ring has a hydroxyl group (HO) at the 2-position and a tert-butyl group at the 5-position.</p>	2440-22-4	<i>Tinuvin P</i> <i>ADK Stab LA 32</i> <i>Lowilite 55</i> <i>Eversorb 71</i>
UVA-2	 <p>The structure shows a benzotriazinone ring system connected via its nitrogen atom to a phenyl ring. This phenyl ring has a hydroxyl group (HO) at the 2-position and two tert-butyl groups at the 3 and 5 positions.</p>	3846-71-7	<i>Tinuvin 320</i>

Затрудненные аминные стабилизаторы

Обозначение	Структура	CAS-номер	Торговая марка
<i>HA(L)S-1</i>		52829-07-9	<i>Tinuvin 770</i> <i>Lowilite 77</i> <i>Eversorb 90</i>
<i>HA(L)S-8</i>		41556-26-7	<i>Tinuvin 765</i> <i>Lowilite 76</i>
<i>HA(L)S-29</i>		95078-42-5	<i>Hostavin N 20</i>