

**АДАПТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ
НАНОКОМПОЗИТОВ КАК МЕХАНИЗМ УЛУЧШЕНИЯ
ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Машуков Н.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

mnurali@mail.ru

На основе анализа всех стадий эволюции нанокomпозиционного полимерного материала НКПМ – разработка → производство → переработка → эксплуатация → утилизация – сделан ряд заключений эколого-экономического характера. Показано, что разработка и внедрение в эксплуатацию многофункциональных НКПМ (ПЭВП + ультрадисперсная металлическая среда-УДС) с адаптивными автостабилизирующими свойствами (повышенный комплекс исходных свойств и ресурс эксплуатации, обеспечиваемые экологичными высокоэффективными наномодификаторами) дает значительный эколого-экономический выигрыш в сравнении с действующими промышленными марками.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полимерный нанокomпозит, наномодификатор, ультрадисперсная металлическая среда (УДС), физико-химические свойства, адаптивные автостабилизирующие свойства, экспозиция.

**ADAPTIVE PROPERTIES OF THERMOPLASTIC CRYSTALLIZING NANOCOMPOSITES AS
A MECHANISM FOR IMPROVING ECOLOGICAL AND ECONOMIC CHARACTERISTICS**

Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Based on the analysis of all stages of the chain of evolution of a nanocomposite polymeric materials (NPM): development → production → processing → operation → utilization of the material, a number of environmental and economic conclusions have been made. It is shown that the development and commissioning of multifunctional NPM (HDPE + ultrafine metallic medium, UDS) with adaptive auto-stabilizing properties (increased set of initial properties and service life provided by environmentally friendly high-performance nanomodifiers) provides a significant environmental and economic gain in comparison with existing industrial grades.

Keywords: high-density polyethylene (HDPE), polymer nanocomposite, nanomodifier, ultrafine metallic medium (UDS), physicochemical properties, adaptive autostabilizing properties, exposure.

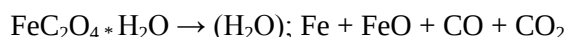
В прошлых публикациях, посвященных разработке нанокomпозиционных полимерных материалов НКПМ на основе ПЭВП, был продемонстрирован ряд положительных эффектов [1]. Априори, считая обретение значительно более высокого уровня свойств положительным явлением, возникает вопрос о том, как отражаются такие трансформации в НКПМ на эколого-экономических характеристиках. Такая постановка вопроса соответствует основному запросу рынка: «цена-качество». Современные тенденции полимерной индустрии демонстрируют ежегодное увеличение производства и потребления пластиков. Такие тенденции влияют на функционирование инфраструктуры жизнедеятельности социума и неизбежно связаны с эколого-экономическими проблемами, возникающими на всех стадиях эволюции полимерного композиционного материала ПКМ: разработка → производство → переработка материала → утилизация. В этой связи актуальность нивелирования эколого-экономических проблем по всей цепочке (вред окружающей среде, непродуманные финансовые затраты и др.), по-прежнему остается острой [2]. Анализ массива научно-прикладных работ, посвященных эколого-экономическим проблемам полимерной индустрии, показывает, что основное внимание уделяется утилизации пластиковых отходов. В то же время, в стремлении к наращиванию объемов производства пластиков с целью извлечения экономической выгоды, во многих случаях из поля зрения производителей выпадает важнейшая экономическая составляющая (выгода) производства ПКМ с повышенным ресурсом жизни [3]. По сути,

накопление огромной массы пластиковых отходов по всему миру является результатом негласного ползучего цикла перепроизводства полимерных материалов и изделий из них и приводит к дополнительным финансовым издержкам потребителей и повышению экологической нагрузки на окружающую среду [2]. В этой связи данная работа направлена на опосредованное исследование эколого-экономических аспектов создания многофункциональных НКПМ (на примере состава (ПЭВП+0,05 % масс. УДС) [3]. Направленная целевая постановка вопроса «цена-качество» при разработке НКПМ может заложить превентивный потенциал, во многом определяющий улучшение эколого-экономической ситуации [1].

Анализ основных эксплуатационных свойств НКПМ, определяющих улучшение эколого-экономической ситуации

Сравнительный анализ динамики изменения механических свойств ПЭВП марки 276-73 и НКПМ (ПЭВП+0,05 % УДС) при длительной экспозиции

Способ стабилизации и модификации полиолефинов УДС с размерами частиц нанодиапозона, например, смесью Fe/FeO, получаемой при термоллизе оксалата железа (II) по реакции [1]:



является перспективным направлением создания многофункциональных НКПМ, обладающих повышенным комплексом свойств, ресурсом жизни и расширенной сферой применения [1, 3] (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные физико-химические свойства НКПМ и ПЭВП марки 276-73 [3]

№ образца	Состав НКПМ	ПТР ⁽¹⁾ , г/(10 мин)	A _p ⁽²⁾ , кДж/м ²	σ _p /σ _т ⁽³⁾ при 100 °С	PN ₂ ×10 ⁻¹⁷⁽⁴⁾ , (моль·м/м ² ·с·Па)
1	2	3	4	5	6
1	ПЭВП 276-73 (ГОСТ 16338-85)	2,6	19,4	0,6	2,70
2	ПЭВП + 0,05 % УДС	0,7	37,4	1,2	0,16

Примечания: 1 – ПТР-показатель текучести расплава; 2 – A_p ударная вязкость по методу Шарпи; 3 – отношение разрывного напряжения σ_p к напряжению текучести σ_т; 4 – проницаемость по O₂.

Данные табл. 1 иллюстрируют значительное повышение механических свойств НКПМ и понижение проницаемости для газов. В работах [1, 3, 4] показано, что наблюдаемые эффекты являются следствием специфического взаимодействия и взаимовлияния между матрицей ПЭВП и УДС. В связи с этим значительный интерес представляет анализ динамики изменения важной интегральной характеристики – ударной вязкости A_p для демонстрации адаптивных свойств НКПМ (см. рис. 1).

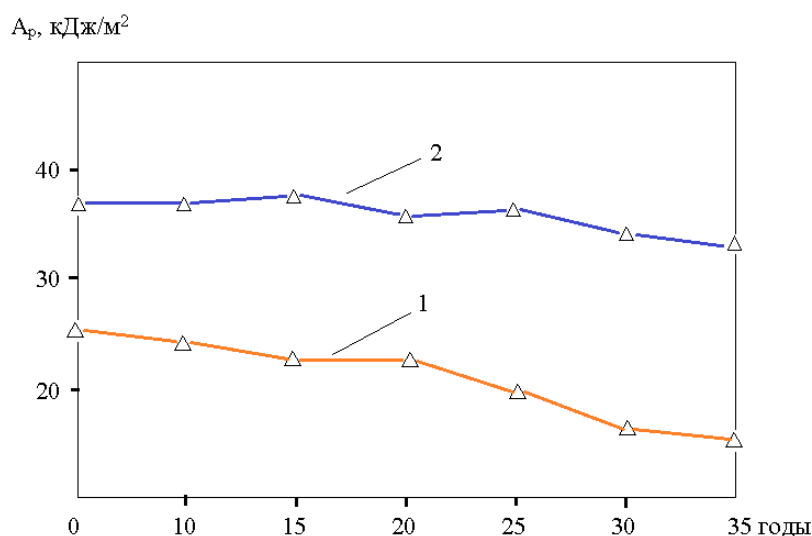


Рис. 1. Динамика изменения ударной вязкости A_p: ПЭВП 276-73 (1); НКПМ (2)

Анализ данных *рис. 1* демонстрирует более продолжительную стабильность A_p (на $\sim 40\text{--}50\%$) в течение всего периода экспозиции для НКПМ по сравнению с ПЭВП 276-73. В работах [3, 4] показано, что потенциал физико-химических свойств матричного ПЭВП значительно повышается в НКПМ за счет усиления аморфной фазы.

Сравнительный анализ динамики изменения реологических свойств ПЭВП 276-73 и НКПМ при длительной экспозиции

Показатель текучести расплава ПТР, как реологическая характеристика термопластов, является одним из основных технологических индикаторов, определяющих выбор метода и режима переработки. Принято считать, что $\text{ПТР} \sim 1/\text{ММ}$, где ММ – молекулярная масса полимера [1]. В связи с этим в работе был проведен анализ динамики изменения ПТР ПЭВП и НКПМ в процессе длительной экспозиции (см. *рис. 2*).

Нахождение значений ПТР в заштрихованной области показывает соответствие нормативным показателям. Результаты исследований, приведенные на *рис. 2* показывают, что ПЭВП 276-73 (образец № 1 из *рис. 2*) в процессе экспозиции повышает значение ПТР и с учетом, что $\text{ПТР} \sim 1/\text{ММ}$ и эффективная вязкость $\eta \sim 1/\text{ПТР}$, можно констатировать понижение ММ и η с потерей нормативных показателей в течение 25 лет. Напротив, НКПМ сохраняет нормативные параметры в течение всего периода экспозиции с последующей перспективой.

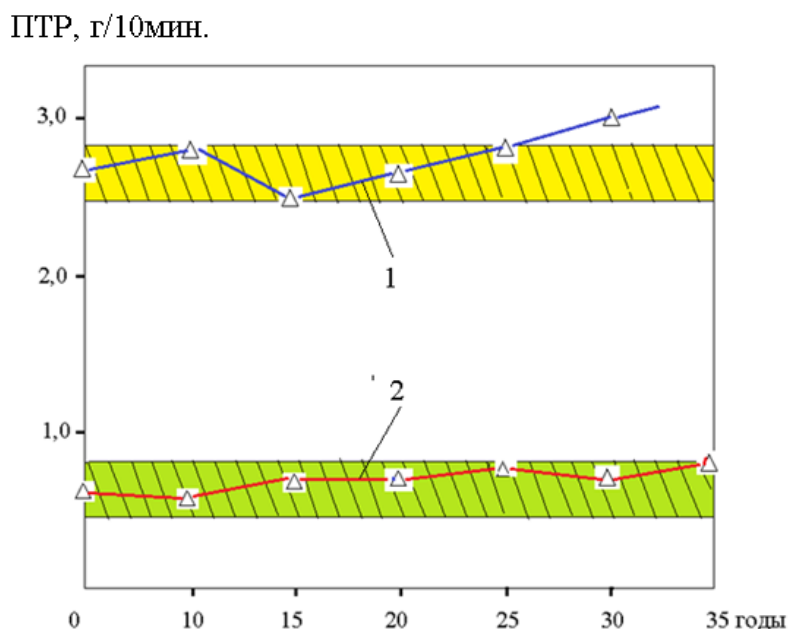


Рис. 2. Динамика изменения значений ПТР: ПЭВП 276-73 (1); НКПМ (2)

Сравнительный анализ динамики индукционного периода окисления ИПО ПЭВП 276-73 и НКПМ при длительной экспозиции

Термо- и фотоокислительная стабильность относится к важнейшим эксплуатационным характеристикам, определяющим сферы и ресурс эксплуатации. Для оценки, контроля и управления динамикой изменения термических характеристик ПКМ в агрессивных средах (например, в термоокислительной) часто возникает проблема поиска и подбора оптимального критерия. Из множества критериев, которые применяются для характеристики стабильности расплавов ПКМ в условиях термоокислительного воздействия, в работе использован индукционный период окисления ИПО [3]. На *рис. 3* приведена типичная кривая ДТА термопласта для определения ИПО.

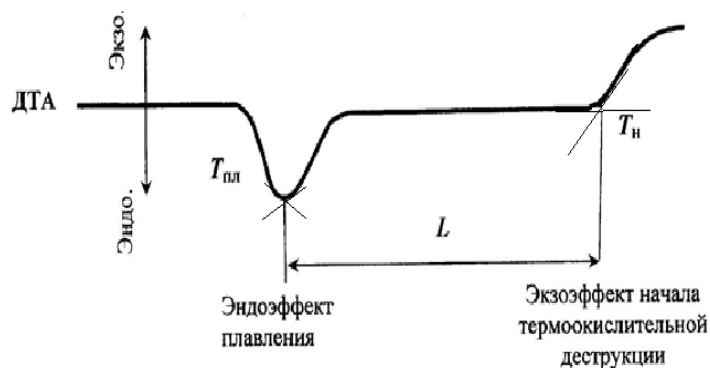


Рис. 3. Фрагмент кривой ДТА, используемый для определения ИПО

Динамику изменения термоокислительной стабильности расплавов ПЭВП 276-73 и НКПМ оценивали по значениям ИПО исходя из данных дифференциально-термического анализа ДТА по формуле:

$$\text{ИПО} = L/V,$$

где L – расстояние от точки пересечения касательных к участку кривой начала экзоэффекта термоокислительной деструкции до прямой, проходящей через пик плавления на кривой ДТА, мм; V – скорость подъема температуры °C/мин (см. табл. 2).

Таблица 2

Термостабильность расплавов ПЭВП276-73 и НКПМ на воздухе, оцениваемая по значениям ИПО

№ образца	Составы ПКМ на основе ПЭВП	Значения ИПО НКПМ и ПЭВП 276-73, мин (ГОСТ Р50838-2009)						
		Время экспозиции ПКМ, годы						
		0	10	15	20	25	30	35
1	ПЭВП 276-73 (ТУ)	36,9	37,1	35,8	36,7	28,4	27,8	26,7
2	НКПМ (ПЭВП+УДС)	47,6	46,4	46,1	45,2	45,8	43,1	43,2

Из данных табл. 2 следует, что в условиях термоокислительной экспозиции расплавов ИПО ПЭВП276-73 и НКПМ демонстрируют различный период экспозиций. Так, ПЭВП276-73 по значениям ИПО выходит за нормативные пределы к 25-ти годам экспозиции (см. табл. 2, образец № 1). В то же время потенциал НКПМ к 35-ти годам еще не исчерпан (см. табл. 2, образец № 2). Определяется этот эффект структурными трансформациями перехода ПЭВП→НКПМ [4].

Сравнительный анализ некоторых эколого-экономических аспектов разработки НКПМ и ПЭВП276-73

Разработка НКПМ дает следующие эффекты.

Экологические аспекты:

- 1) внесение в окружающую среду меньше «плохих» веществ в виде ингредиентов;
- 2) в изучаемых НКПМ базовым агрегатором интеллектуальных адаптивных свойств является инертный наномодификатор УДС [1, 3–5];
- 3) УДС и др. продукты термораспада оксалата железа (II): ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$) являются инертными веществами с высоким уровнем экологической безопасности;
- 4) продукты конверсии УДС в матрице НКПМ в процессе эксплуатации и старения также образуют инертные продукты: $(\text{Fe}; \text{FeO}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$;
- 5) ресурс жизни НКПМ τ в ~1,5 раза выше промышленных ПЭВП (расчет выполнен по уравнению проф. Гладышева-Машукова $\tau = \text{KL}^2[\text{Z}]/\text{D}_0\text{e}^{13^{\lambda_{\text{PM}}}}[\text{O}_2]_0 + \tau'$ [3–5]), соответственно, затраты на утилизацию отходов эквивалентно понижаются;

6) в НКПМ за счет структурно-диффузионных ограничений значительно повышается огнестойкость и уровень экологической безопасности [7];

7) в настоящее время в РФ перерабатывается около 15–20 % образующихся пластиковых отходов, что указывает на избыточное накопление отходов, которое можно было избежать при целевом применении НКПМ;

8) не создана инфраструктура по эффективному сбору и переработке пластиковых отходов различных классов полимеров, что затрудняет сортировку и возможную регенерацию. Применение многоцелевых универсальных НКПМ могло бы существенно сократить затраты на стадии сбора, сортировки и регенерации.

Экономические аспекты

В настоящее время экономические показатели производства являются важнейшим индикатором эффективности производства и конкурентоспособности продукции.

В связи с этим и конфиденциальностью информации производителей о сметах на производство ПЭВП, в работе для проведения сравнительного анализа экономических аспектов разработки ПЭВП и НКПМ сделаны допущения: 1) анализируется экономическая выгода от замены действующего промышленного монофункционального стабилизатора типа *Ирганокс 1010* на многофункциональный УДС; 2) УДС от условного производителя; 3) усредненные рыночные цены на *Ирганокс 1010* и УДС; 4) расчет выполнен для производства 50000 т/год НКПМ.

Текущие цены на компоненты:

1) средняя рыночная цена ПЭВП 276-73 ~ 120 тыс. руб. за 1 т; 2) ориентировочная общая себестоимость ~ 100 тыс. руб.; 3) ориентировочная производственная себестоимость базового варианта ПЭВП 276 (без добавок) – 90 тыс. руб.; 4) ориентировочная цена *Ирганокс 1010* – 1000,0 руб. за 1,0 кг; 5) ориентировочная цена на *железо щавелевокислое (III), 2-водное* марки «Ч» – 600,0 руб. за 1,0 кг.

Расчет затрат на стабилизацию 1 кг ПЭВП 276-73:

затраты на стабилизацию 1кг ПЭВП 276-73 (концентрация Ирганокса 1010 – 0,2 % масс.) составляют 2,0 руб.

Расчет затрат на получение 1 кг НКПМ:

УДС получают по схеме: $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{T; P; \text{среда}} 2\text{H}_2\text{O} + (\text{Fe}/\text{FeO} + \text{CO} + \text{CO}_2)$.

Дальнейший расчет выполнен исходя из состава Fe/FeO=50/50 % масс., определенного мессбауэровской спектроскопией [3]. В текущих ценах на изготовление 1 кг НКПМ расходуется УДС ценой 0,325 руб. Затраты на производство 1,0 кг НКПМ по сравнению с ПЭВП 276-73, обходятся дешевле на 2,0 руб. – 0,325 руб. ~ 1,7 руб. При средней мощности производства в 50 000 т НКПМ экономическая выгода составляет 850,0 млн руб./год. С учетом, что ресурс эксплуатации НКПМ в 1,5 раза выше, чем у ПЭВП 276-73, общий экономический эффект от внедрения НКПМ составит 1,275 млрд руб/год на одном производстве.

Адаптивные автостабилизирующие свойства НКПМ

Адаптивные автостабилизирующие свойства НКПМ проявляются на всех стадиях цепочки: производство → переработка → эксплуатация материала → утилизация: УДС (Fe/FeO) защищает матрицу НКПМ от воздействия внешних факторов, а матрица ПЭВП, в свою очередь, ограничивает доступ «вредных факторов» к УДС и в квазирежиме поддерживает работоспособность УДС [1, 3–7]. Основным агрегатором, обеспечивающим адаптивные автостабилизирующие свойства, является активное взаимодействие и взаимовлияние УДС с матрицей ПЭВП по обратимой схеме [1, 3, 7, 8]: $\text{Fe}^0 \leftrightarrow (\text{FeO}; \text{Fe}_3\text{O}_4; \text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Реализация обратимой схемы происходит в режиме взаимного квазинивелирования (ПЭВП ↔ УДС) факторов внешнего воздействия (температура, кислород, свет, влага, сдвиговые напряжения, и др.) по мере их проявления как в расплаве так и в конденсированном состоянии.

Выводы

Разработка и внедрение в производство многофункциональных НКПМ с повышенным ресурсом эксплуатации и адаптивно-автостабилизирующими свойствами обеспечивают высокий уровень экологической безопасности и экономической целесообразности.

Библиография

1. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Interaction of Iron (III) Oxide Particles with a High-Density Polyethylene Matrix // Polymer Science. Series D. 2023. V. 16, N 2. P. 365–369.

2. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. М.: Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 2018. 87 с.
3. Машуков Н.И. Стабилизация и модификация ПЭВП акцепторами кислорода: дисс... докт. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1991. 422 с.
4. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Kyarov A.A., Bazheva R.Ch. Mechanisms of Formation of Macrodynamic Thermal Properties of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2019. V. 12, N 3. P. 305-310.
5. Помогайло А.Д. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. Общие характеристики. М.: Наука, 2015. 496 с.
6. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Мир, 1988. 287 с.
7. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Kharaeva R.A. The Effect of «Double» Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2020. V. 13, N 2. P. 201–205.
8. Mashukov N.I., Altueva A.M., Danilova-Volkovskaya G.M., Shustov G.B. The Magneto-Dimensional Transformation Properties of the Ultradispersed Metallic Media as a Mechanism for Managing the Macrodynamic Features of Crystallizing Thermoplastic Nanocomposite // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 292–299.