

Исследование смесей на основе полиэтилена и полилактида с добавкой вторичного полимерного сырья

Investigation of mixtures based on polyethylene and polylactide with the addition of secondary polymer raw materials

М.В. ПОДЗОРОВА

M.V. PODZOROVA

ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова», Москва, Россия

The Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia

mariapdz@mail.ru

В процессе эксплуатации полимерные материалы подвергаются воздействию различных агрессивных факторов, таких как свет, тепло, кислород, давление и другие. Окислительные процессы могут оказывать негативное воздействие на свойства смесей. Деструкция при термоокислении является важным фактором, влияющим на материал в процессе формования, химической переработки и утилизации отходов. Анализ влияния вторичного полиэтилена низкой плотности на поведение смеси полиэтилен–полилактид в процессе термоокислительной деструкции показал, что добавка ускоряет начало окисления, как при 80°C, так и при 90°C. Методом ДСК установлено, что после процесса термоокисления пик стеклования полилактида в смеси становится маловыраженным, а также происходит повышение теплофизических характеристик компонентов смеси 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, вторичный полиэтилен, полилактид, смеси полимеров, структура, свойства, термоокислительная деструкция

During operation, polymeric materials are exposed to various aggressive factors, such as light, heat, oxygen, pressure and others. Oxidation processes can have a negative impact on the properties of blends. Degradation by thermal oxidation are important factors affecting the material during molding, chemical processing and disposal consideration. Analysis of the effect of secondary low density polyethylene on the behavior of polyethylene-polylactide blends during thermooxidative degradation showed that the additive accelerates the onset of oxidation both at 80°C and at 90°C. It was found by DSC method that after the thermo-oxidation process the glass transition peak of polylactide in the mixture becomes faint, and also the thermophysical characteristics of 30 PLA/60 LDPE/10 LDPEsec mixture components increase.

Keywords: low-density polyethylene, secondary polyethylene, polylactide, polymer blends, structure, properties, thermo-oxidative degradation

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-46-49

Введение

За последние годы мировая химическая, и в том числе полимерная, промышленность претерпела значительные изменения, связанные с геополитическими вызовами, изменениями на рынке и технологическими достижениями, которые изменили динамику производства и торговли. В России полимерный сектор пережил как рост, так и спад, что было отмечено значительным сдвигом в сторону внутреннего потребления и сокращением экспорта из-за международных санкций. Анализ тенденций производства ключевых полимеров, таких как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), в период с 2021 по 2023 год подчеркивает стратегический поворот от европейских рынков к азиатским и внутренним рынкам и оценивает их общее влияние на показатели отрасли [1].

В 2023 году полиэтилен и полипропилен стали драйверами роста российской пластмассовой промышленности: общее производство увеличилось на 3,7% по сравнению с 2022 годом, хотя все еще на 3,4% ниже уровня 2021 года. Производство ПЭ выросло на 1,4% в годовом исчислении, достигнув 3,5 млн тонн, в то время как объемы производства полипропилена также выросли, ориентируясь на внутренний спрос. Объемы выпуска других групп полимеров, таких как полиамиды и полистирол, продолжали снижаться, в основном из-за сокращения экспорта, особенно в ЕС [1].

Производство полиэтилена, крупнейший сегмент по объему, продемонстрировал значительный рост внутреннего рынка в 2023 году, при этом российские производители заменили импорт, поскольку санкции сократили зарубежные поставки. К 2023 году потребление достигло 2,8 млн тонн, а доля импортного ПЭ снизилась

с 27% до 16%. Основными импортерами были Китай и Южная Корея, причем Китай значительно увеличил свою долю [2].

На сегодняшний день в упаковочной промышленности значительную долю занимает полиэтиленовая пленка, что обусловлено ее технологическими свойствами. Индустрия гибкой упаковки использует полиэтилен низкой плотности в качестве одного из наиболее часто используемых полимеров из-за его низкой стоимости, легкого веса и превосходных барьерных свойств. Механическая переработка отходов пленки открывает возможности для решения проблем экологии, однако ее применение по-прежнему ограничено из-за проблем со сбором, сортировкой и переработкой [3–6]. К сожалению, использованные пластиковые пленки накапливаются в окружающей среде, что во многом приводит к загрязнению или в дальнейшем к образованию микропластика [7].

В связи с этим особый интерес представляют биоразлагаемые полимеры и полимерные материалы. Благодаря нацеленности мирового сообщества на устойчивое развитие и экологически чистые материалы, биоразлагаемые полимеры считаются одними из лучших заменителей традиционных пластмасс, получаемых из нефтепродуктов [8]. Среди большинства природных и синтетических биополимеров наибольшее внимание уделяется полилактиду (ПЛА). В основном полилактид импортируется в Россию. ПЛА обладает определенной хрупкостью, что порой ограничивает использование данного биополимера в чистом виде [9]. Также важно отметить, что полилактид, как и большинство современных биоразлагаемых полимеров, более дорогой, чем традиционные синтетические полимеры.

Поэтому в современных реалиях развития тенденций в области экономики замкнутого цикла особый интерес стали представлять вторичные полимерные ресурсы. Их добавка в основной материал позволит снизить экологическую нагрузку. Основной проблемой является сложность в определении стандартных характеристик для таких вторичных полимеров. Ярко данная проблема может проявиться в процессе получения нового материала, так как могут играть определенную роль термоокислительные процессы.

В работе [10] было предложено обрабатывать полимерные отходы полиэтилена низкой плотности термоокислительным способом перед биodeградацией. Авторы установили, что в бактериальных колбах с выделенным *Achromobacter denitrificans* из компоста ПЭНП наблюдалось снижение массы примерно на 6,5%, а также появление 112,32 мг/л внеклеточного белка.

Термоокислительная деструкция ПЭ и ПЛА является важным фактором, влияющим на обработку в расплаве, формирование, химическую переработку и утилизацию материалов, содержащих ПЛА, по истечении срока службы. Говоря про термоокисление полилактида, в работе [11] авторы отмечают, что его термоокислительное разложение при нормальной температуре обработки (около 200°C) происходит по механизму случайных цепных разрывов, определяющих значительный уровень деструкции и приводящих к образованию продуктов разложения.

Термоокисление полиэтилена приводит к изменениям химической структуры с образованием продуктов окисления, наблюдаемых с применением инфракрасной спектроскопии [12, 13]. Деструкция полимеров происходит в основном за счет реакций фотоокисления и термоокисления [14], вызывает разрыв цепи, образование карбонильных (C=O) и винильных (CH₂=CH) групп и изменение кристалличности полимера. Понимание реакционных процессов для новых полимерных систем пока не полное, поскольку включает в себя сложную комбинацию сдвиговых и экстенсинальных потоков, а также высоких температур и давлений.

Целью данного исследования является изучение влияния вторичного полиэтилена низкой плотности на процесс термоокислительной деструкции смесей на основе полиэтилена низкой плотности и полилактида.

Объекты и методы

Пленочный образец изготавливался на основе композиции, полученной с использованием полиэтилена низкой плотности (марка 15803-020, ОАО «НефтеХимСэфилен», Россия), с молекулярной массой 2,0·10⁵ г/моль, плотностью 0,919 г/см³ и показателем текучести расплава 1,5–2,0 г/10 мин. В качестве добавки вторичного полимера выбран промышленный вторичный полиэтилен низкой плотности (ПЭНПвт) той же марки в виде гранул, предоставленный предприятием по переработке полимерных отходов.

В качестве второго компонента смеси использовался полилактид (ПЛА) (марка 4032D, Nature Works (США)), 1,7·10⁵ г/моль, с плотностью 1,24 г/см³ и показателем текучести расплава (ПТР) = 3–4 г/10 мин.

Пленочный материал для исследования содержал не менее 30 масс.% ПЛА и 10 масс.% ПЭНПвт. Составы смесей: 30 ПЛА/70 ПЭНП, 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт.

Пленочный материал на основе смеси получали на лабораторных вальцах (UBL-6175-BL, Китай). Вальцевание в воздушной среде в течение не более 7 минут при температуре валков 170 ± 5°C, разница в температуре на валках составляла 10°C, скорости вращения 8 об. в минуту, зазор между валками составлял 1 мм. Вначале замешивался полилактид, после его расплавления добавлялся полиэтилен исходный и вторичный до полного перемешивания компонентов смеси. Пленочные образцы смесей толщиной 120–140 мкм получали на лабораторном гидравлическом ручном термopессе РПА-12 Биолент (Россия) при температуре 170 ± 5°C при давлении 50 МПа в течение двух минут с использованием целлофановой подложки. После прессования образцы подвергались закалке в воде при температуре (15 ± 2)°C с целью уменьшения размеров кристаллитов в образце.

Анализ температуры плавления и степени кристалличности проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин и массе образца (5 ± 0,1) мг.

Величину степени кристалличности $\chi_{кр}$ образцов рассчитывали по формуле (1):

$$\chi_{кр} (\%) = 100 \times \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^*, \quad (1)$$

где $\chi_{кр}$ – степень кристалличности, $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, определенная экспериментально; $\Delta H_{пл}^*$ – теплота плавления идеального кристалла ПЛА: $\Delta H_{пл}^* = 93,1$ Дж/г [15]; ПЭНП: $\Delta H_{пл}^* = 293$ Дж/г [16].

Инфракрасные спектры пленочных образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lumos Bruker (Германия) при $T = (23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в диапазоне волновых чисел $4000 \leq \nu \leq 600$ см⁻¹ в отраженном свете методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Влияние кислорода на полимерные материалы изучали на лабораторной манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления КОН. Давление кислорода составляло 300 мм рт. ст. Температура исследования 80°C и 90°C.

Результаты и обсуждение

Известно, что в процессе обработки и утилизации полимерные материалы подвергаются воздействию многих факторов, таких как свет, тепло, механические воздействия и химические реагенты. Кислород является одним из наиболее агрессивных факторов. Термическое окисление – это одновременное воздействие температуры и кислорода. Скорость термоокислительной деструкции полимеров обычно выше, чем при их термическом разрушении. В процессе могут возникать перекрестные реакции, что усложняет эксперимент, поэтому в настоящее время изучается окисление гетерофазных систем. Что касается твердофазного термического окисления, то этот процесс осложняется низкой сегментальной подвижностью в полимерах. Это означает, что перенос свободной валентности может быть затруднен [15].

В процессе анализа теплофизических свойств при первом нагревании компонентов материала 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт установлено, что температура плавления ПЛА, ПЭНП и ПЭНПвт составляет соответственно 165,3°C, 105,1°C и 109,4°C (рис. 1).

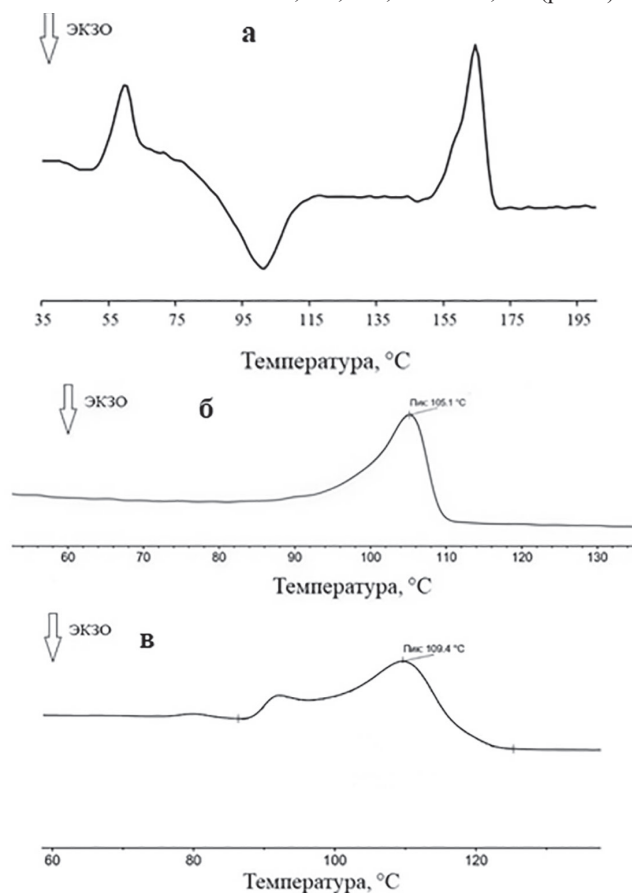


Рис. 1. Термограмма плавления полилактида (а), полиэтилена низкой плотности (б), вторичного полиэтилена низкой плотности (в).

При этом отмечается, что у вторичного полиэтилена на термограмме плавления появляется «плечо», что отражает изменение кристаллической структуры. Появляются дефектные кристаллиты

с меньшей температурой плавления и высокоплавкая фракция, температура плавления которой несколько выше исходного образца. Отмечается повышение температуры плавления на 4°C и степени кристалличности у образца ПЭНПвт на 3% в сравнении с образцом первичного полиэтилена.

Анализ характеристических полос образца вторичного полиэтилена методом ИК-спектроскопии показал наличие пика 1715 см⁻¹, который проявляется в результате окисления ПЭ и соответствует валентным колебаниям карбонильной группы C=O. Накопление данных групп может отражаться на эксплуатационных свойствах материала, а также стимулировать процесс ускоренного окисления [6, 10].

В процессе анализа термоокислительной деструкции при 80°C и 90°C, которые ниже температур плавления всех компонентов смеси, процесс окисления проходил в твердой фазе. Также установлено, что для смесей, содержащих вторичный полиэтилен, наблюдается более короткий период индукции (рис. 2).

Изменение надмолекулярной структуры вторичного полиэтилена, повышенное содержание радикалов приводят к значительному сокращению времени до начала окисления. Как было показано ранее в работах [17, 18] на примере эффективной энергии активации процесса термоокислительной деструкции, у чистых полимеров она в целом выше, чем в смесях, а также эффективная энергия активации для вторичного полиэтилена ниже, чем у первичного, практически в 1,5 раза. Чем ниже эффективная энергия активации, тем быстрее идут окислительные процессы. При этом у полилактида период индукции при исследуемых температурах гораздо выше, чем у полиэтилена.

При рассмотрении данных для смеси ПЛА/ПЭНП выявлено, что при температуре 90°C необходимо около 50 часов для поглощения 0,1 моль/кг кислорода, а при 80°C – порядка 100 часов. Добавка 10 масс.% вторичного полиэтилена ускоряет процесс, снижая время поглощения кислорода до той же концентрации практически в 1,5 раза.

Деструкция полимера важна не только с точки зрения долговечности в течение срока его использования, но и с точки зрения периода после эксплуатации, когда она доминирует над возможностью переработки или утилизации материала. Как было отмечено выше, при переработке полиэтиленовых пленок, изделий, когда полимер подвергается воздействию высокой температуры и скорости сдвига, происходит термомеханическая деструкция из-за разрыва цепи и окисления [6]. Эти реакции могут разрушать длинные полимерные цепи, снижая среднюю молекулярную массу и создавая более равномерное молекулярно-массовое распределение. Кроме того, свободные радикалы, образующиеся в процессе, могут вызывать разветвление, что влияет на молекулярную массу полимерных материалов и структуру цепей. Действительно, разветвление увеличивает сложность молекулярной структуры полимера и изменяет его физические и механические свойства.

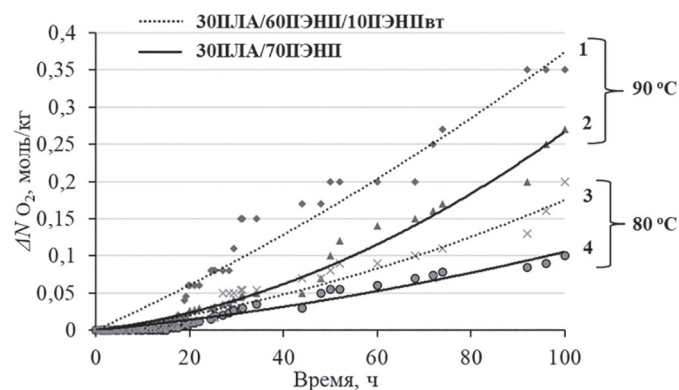


Рис. 2. Кинетические кривые окисления композиций ПЛА/ПЭНП и ПЛА/ПЭНП/ПЭНПвт при 90°C (1, 2) и 80°C (3, 4): 1 – 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт, 2 – 30 ПЛА/70 ПЭНП, 3 – 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт, 4 – 30 ПЛА/70 ПЭНП.

При изучении процесса кристаллизации и теплофизических свойств образцов после термоокислительной деструкции определены температуры плавления и степени кристалличности окисленных образцов (рис. 3).

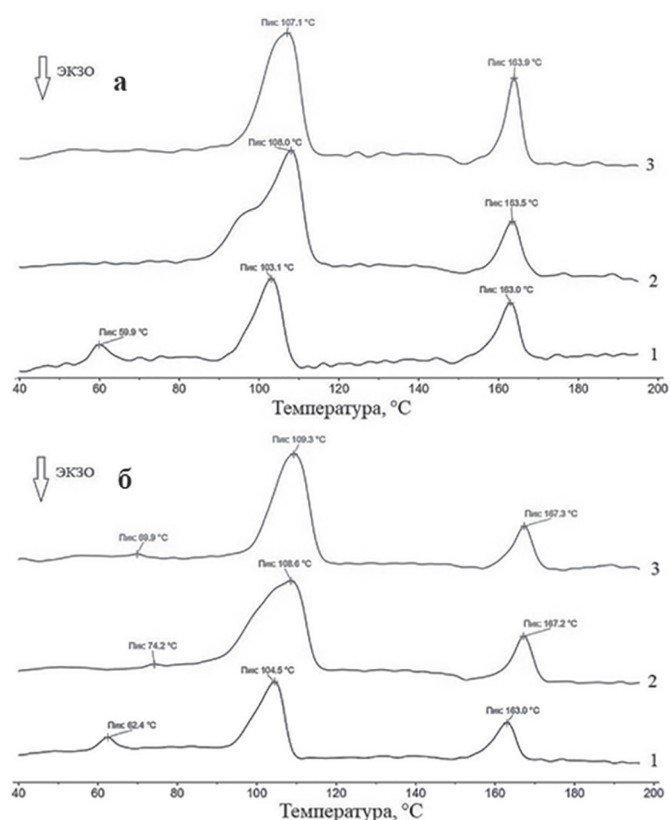


Рис. 3. Термограммы смесей 30 ПЛА / 70 ПЭНП (а) и 30 ПЛА/60 ПЭНП/10 ПЭНПвт (б) до и после термоокислительной деструкции (1 – исходная пленка, 2 – после выдержки при 80°C в течение 500 часов, 3 – после выдержки при 90°C в течение 500 часов).

Влияние термоокислительной деструкции оказывает влияние на процесс кристаллизации, на термограммах отмечается исчезновение пика стеклования ПЛА, также происходит увеличение температуры плавления компонентов на 3–4°C. В процессе термоокисления у ПЛА сначала происходит деструкция надмолекулярной структуры, образуется более упорядоченная структура кристаллических ламелей полилактида, затем он включается в процесс окисления. В связи с этим ПЛА имеет более длительный период индукции, чем вторичный полиэтилен. Также происходит изменение формы пика плавления полиэтилена, он становится шире, что говорит о наличии дефектных кристаллитов.

Выводы

По результатам проведенных исследований влияния добавки вторичного полиэтилена низкой плотности на свойства смеси полиэтилен – полилактид в процессе термоокислительной деструкции при 80°C и 90°C можно сделать вывод, что, во-первых, реакционная способность ПЛА гораздо ниже, чем ПЭНП и ПЭНПвт, во-вторых, добавка даже 10 масс.% вторичного полиэтилена изменяет теплофизические характеристики компонентов смеси и ускоряет процесс окисления. Также по данным испытаний методом ДСК отмечается изменение положения пика стеклования ПЛА: он либо исчезает, либо смещается в область высоких температур. Также происходит увеличение температуры плавления и степени кристалличности компонентов смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.

Автор заявляет об отсутствии потенциальных конфликтов интересов в отношении исследований, авторства и публикации статьи.

Литература

1. Промышленное производство в России. 2023: Стат. сб. [Электронный ресурс] // Росстат. М.: 2023. 259 с. URL: <https://rosstat.gov.ru> (дата обращения 20.02.2024).
2. Рынки сбыта российских базовых полимеров 2023. Часть I: внутреннее потребление [Электронный ресурс] // Rupec. 30.01.2024. URL: <https://rupec.ru/articles/52783> (дата обращения 20.02.2024).

3. Getor R.Y., Mishra N., Ramudhin A. The role of technological innovation in plastic production within a circular economy frame work // *Resources, Conservation and Recycling*. 2020. V. 163. P. 105094. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105094>.
4. Strangl M., Lok B., Breunig P., Ortner E., Buettner A. The challenge of deodorizing post-consumer polypropylene packaging: screening of the effect of washing, color-sorting and heat exposure // *Resources, Conservation and Recycling*. 2021. V.164. P. 1051. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105143>.
5. Dai L., Zhou N., Lv Y., Cheng Y., Wang Y., Liu Y., Cobb K., Chen P., Lei H., Ruan R. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: a state-of-the-art review // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022. V. 93. P. 101021 <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101021>.
6. Gao P., Krantz J., Ferki O., Nieduzak Z., Perry S., Sobkowicz M.J., Masato D. Thermo-mechanical recycling via ultrahigh-speed extrusion of film-grade recycled LDPE and injection molding // *Sustainable Materials and Technologies*. 2023. V. 38. P. e00719. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00719>.
7. Martínez-Romo A., González-Mota R., Soto-Bernal J.J., Rosales-Candelas I. Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation // *Journal of Spectroscopy*. 2015. V. 2015(10). P. 1–6. <https://doi.org/10.1155/2015/586>.
8. Uwamungu J. Y., Wang Y., Shi G. et al. Microplastic contamination in soil agro-ecosystems: A review // *Environment Advances*. 2022. V. 9. P. 100273. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100273>.
9. Kawashima N., Yagi T., Kojima K. How do bioplastics and fossil-based plastics play in a circular economy // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2019. V. 304. P. 1900383. <https://doi.org/10.1002/mame.201900383>.
10. Rad M. M., Moghimi H., Azin E. Biodegradation of thermo-oxidative pretreated low-density polyethylene (LDPE) and polyvinyl chloride (PVC) microplastics by *Achromobacter denitrificans* Ebl13 // *Marine Pollution Bulletin*. 2022. V. 181. P. 113830. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113830>.
11. Cuadri A.A., J.E. Martín-Alfonso Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties // *Polymer Degradation and Stability*. 2018. V. 150. P. 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.011>.
12. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А. Механические характеристики композиций на основе полиэтилена и полилактида при воздействии агрессивных факторов окружающей среды // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. №6. С. 2–10. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2022-0-6-2-10>.
13. Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V. Thermal and thermooxidative degradation of blends based on polylactide and polyethylene // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. T. 2020. N10. C. 1182–1185. <https://doi.org/10.1134/S0036029520100213>.
14. Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V. Kinetic patterns for thermal oxidation of binary and ternary blends based on polylactide and polyethylene // *Russian Chemical Bulletin*. 2021. T. 70. N9. C. 1791–1797. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3284-2>.
15. Gardette M., Perthue A., Gardette J.L., Janecska T., Foldes E., Pukanszky B., Therias S. Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. V. 98. P. 2383–2390. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017>.
16. Mofokeng J.P., Luyt A.S. Morphology and thermal degradation studies of meltmixed poly(lactic acid) (PLA)/poly(ε-caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler // *Polymer Testing*. 2015. V. 45. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.05.007>.
17. Tertyshnaya Yu.V., Podzorova M.V., Monakhova T.V., Popov A.A. Solid-Phase Thermal Oxidation of Polyethylene–Polylactide Blends // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2019. T. 13, N2. P. 354–361. <https://doi.org/10.1134/S1990793119020106>.
18. Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V. Kinetic patterns for thermal oxidation of binary and ternary blends based on polylactide and polyethylene // *Russian Chemical Bulletin*. 2021. T. 70, N9. C. 1791–1797. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3284-2>.