УДК 678.5-1

Особенности вспенивания расплавов смесей полиэтилена и полипропилена

Features of foaming of melts of mixtures of polyethylene and polypropylene

А.В. МАРКОВ, А. МИЛАД

A.V. MARKOV, ALI MILAD

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

markovan@bk.ru

Одним из перспективных направлений вторичной переработки полиэтилена и полипропилена является изготовление теплоизоляционных, звукоизоляционных, упаковочных пеноматериалов. Данная работа посвящена исследованию технологии процесса их вспенивания.

Проведены исследования кинетики вспенивания расплавов смесей линейного полиэтилена низкой плотности и блоксополимера пропилена и этилена различного состава азодикарбонамидом. Полученные экспериментальные результаты математически обработаны с использованием предложенной экспоненциальной модели этого процесса, позволившей количественно оценить кинетику вспенивания расплавов.

Для оценки влияния вязкости смесей на скорость вспенивания проведены реологические исследования и определены наибольшие ньютоновские вязкости расплавов смесей. В широком диапазоне температур и составов наблюдается закономерный («асимптотический») характер обобщенной зависимости скорости вспенивания смесей от вязкости их расплавов.

Показано, что повышенная формоустойчивость вспененных смесей и их пористой структуры обусловлена появлением при их охлаждении армирующей фазы полипропилена с более высокой температурой кристаллизации во вспенивающемся расплаве полимера с более низкой температурой кристаллизации.

Ключевые слова: вспенивание, азодикарбонамид, смеси полиэтилена и полипропилена

One of the promising areas of recycling polyethylene and polypropylene is the production of foam materials for heat-insulation, sound-insulation, and packaging. This work focuses on the study of the technology of their foaming process.

The authors conducted research on the kinetics of foaming of molten mixtures of linear low-density polyethylene and block copolymer of propylene and ethylene of various compositions using azodicarbonamide. The obtained experimental results were mathematically processed using the proposed exponential model of this process, which allowed for a quantitative assessment of the kinetics of melt foaming.

Rheological studies were conducted to assess the effect of the viscosity of mixtures on the rate of foaming, and the highest Newtonian viscosities of the mixtures' melts were determined. In a wide range of temperatures and compositions, a regular ("asymptotic") pattern of the generalized dependence of the foaming rate of mixtures on the viscosity of their melts was observed. It is shown that the increased shape stability of foamed mixtures and their porous structure is due to the appearance during their cooling of a reinforcing polypropylene phase with a higher crystallization temperature in a foaming polymer melt with a lower crystallization temperature.

Keywords: foaming, azodicarbonamide, polyethylene and polypropylene blends

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-44-47

Введение

В настоящее время появление новых видов катализаторов и развитие технологии синтеза олефинов привело к появлению новых видов полиолефинов с различной структурой и свойствами. Среди них наиболее крупнотоннажными являются: сополимеры этилена с альфа-олефинами (линейные полиэтилены низкой, средней и высокой плотности) и сополимеры пропилена с этиленом (блочные и рандом-полипропилены), бимодальные сополимеры, сополимеры олефинов с циклоолефинами и различными полярными мономерами. Объемы производства этих новых сополимеров с регулируемыми в широких пределах свойствами стабильно растут за счет вытеснения других типов полимеров и их смесей, может возникнуть мысль о скорой замене полимерных смесей новыми сополимерами. Однако нельзя забывать о том, что с ростом объемов производства и потребления этих полиолефинов растет и количество их отходов. Полиэтилены и полипропилены в настоящее время составляют более половины всех полимерных отходов, и эффективная вторичная переработка их смесей является не только экологической, но и важной экономической задачей.

Одним из перспективных направлений вторичной переработки таких смесей является изготовление теплоизоляционных, звукоизоляционных, упаковочных пеноматериалов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются сополимеры полиолефинов:
- линейный полиэтилен низкой плотности Sabic 318BE (далее ЛПЭ – стабилизированный сополимер этилена с бутеном (SABIC Petrochemicals BV, Нидерланды)) с плотностью 918 кг/м^3 и показателем текучести расплава 2,8 г/10 мин (при 190°С и нагрузке 2,16 кг);
- полипропилен Бален 02015 (далее ППБ – стабилизированный блоксополимер пропилена и этилена (ПАО «Уфаоргсинтез», Россия) с плотностью 900 кг/м^3 и показателем текучести расплава 1,45 г/10 мин (при 230°С и нагрузке 2,16 кг).

В качестве вспенивающего агента использовали порофор азодикарбонамид (АДК) марки Azobul (Arkema, Франция) с температурой начала эффективного разложения в интервале от 180°С до 190°С. Это позволило проводить изготовление смесей ПЭ с ППБ без разложения порофора при температуре 165–170°С. Содержание АДК во всех композициях составляло 1 масс.%, что минимизировало влияние экзотермической реакции разложения порофора на кинетику вспенивания. Так как объем образцов при вспенивании изменяется, далее составы смесей указываются в массовых процентах. Содержание ППБ в смесях с ЛПЭ составляло: 0, 40, 70, 85, 100%. Композиции получали на лабораторных вальцах ВК-6 (диаметр валков – 20, число оборотов валков в минуту – 50).

Дилатометрические исследования и исследования кинетики вспенивания беспрессовым методом проводили на приборе ИИРТ-2, предназначенном для определения показателя текучести расплавов термопластов в соответствии с ГОСТ 11645-2021, снабженном устройством для регистрации вертикального перемещения штока, как описано в работе [1].

В ходе процессов увеличения объема образцов непрерывно фиксировали значения вертикального перемещения штока (h). Приращение объема образца (V) рассчитывали по формуле (1):

$$V = \pi h D^2/4, \quad (1)$$

где V – измеренное приращение объема (м^3) образца в текущий момент времени τ (с) при заданных температуре (T, К) и давлении (P, Па); D – внутренний диаметр цилиндрического рабочего канала прибора (м).

При анализе результатов вспенивания объемы V, измеренные при различных температурах и давлениях, пересчитывали в V_o при нормальных условия (P_o = 0,1 Па и T_o = 298 К):

$$V_o = V\frac{T_o P}{P_o T}, \quad (2)$$

где V_o – приращение объема (м^3) таблетки за счет вспенивания при выделении газа, приведенное к нормальным условиям.

Кратность вспенивания образца при нормальных условиях рассчитывали по формуле (3):

$$k_o = \frac{V_{обр}+V_o}{V_{обр}} = 1 + \frac{V_o}{V_{обр}}, \quad (3)$$

где k_o – кратность вспенивания образца при нормальных условиях; $V_{обр}$ – исходный объем образца при нормальных условиях (м^3), плотность 900–918 кг/м^3.

Реологические испытания проводили с использованием капиллярного вискозиметра ИИРТ 2, предназначенного для определения ПТР расплавов полимеров. Эффективную вязкость расплавов (η, Па·с) рассчитывали исходя из объемного расхода расплава полимера как отношение напряжения к скорости сдвига [1]. Испытания проводили в интервале скоростей сдвига (γ˙) от 0,1 с$^{-1}$ до 10 с$^{-1}$ до достижения значений наибольшей ньютоновской вязкости (η_0, Па·с) на кривой течения.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а и 1б приведены в качестве примера кинетические кривые вспенивания азодикарбонамидом (АДК) при различных температурах расплавов исходных сополимеров – линейного полиэтилена низкой плотности и блочного полипропилена. Характер зависимостей остальных смесевых композиций аналогичен. Далее приведены характеристики вспенивания всех смесей.

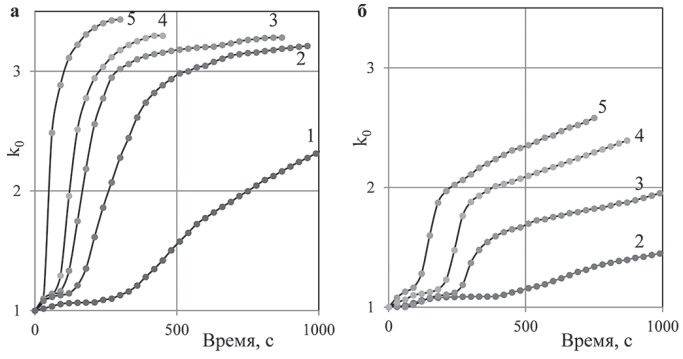

Рис. 1. Зависимости изменения кратностей вспенивания исходных полимеров (а – ЛПЭ и б – ППБ) от времени вспенивания при различных температурах: *1* – 175°С, *2* – 190°С, *3* – 200°С, *4* – 210°С, *5* – 220°С.

На обоих рисунках кинетические кривые имеют S-образный характер. После минутного прогрева образца и плавления композиции наступает стабильный индукционный период, время которого уменьшается при увеличении температуры вспенивания. Его продолжительность определяется продолжительностью индукционного периода вспенивающего агента (АДК) и мало изменяется с изменением содержания в смесях соотношения полиолефинов в отличие от некоторых других полимеров [2, 3].

Начало следующей стадии «химического вспенивания» связано с началом разложения АДК и логарифмическим ростом количества и размеров пузырьков в расплаве. Ее продолжительность также снижается при повышении температуры вспенивания. Форма кинетических кривых на этом участке качественно аналогична форме кинетических кривых газовыделения при разложении АДК [4].

Вспенивание заканчивается стадией медленного «физического вспенивания», преимущественно обусловленного увеличением размеров пузырьков вследствие постепенного выравнивания давления в них с атмосферным давлением. Граница между второй и третьей стадиями условна.

На рис. 1а на кинетических кривых вспенивания ЛПЭ, кроме кривой, соответствующей вспениванию при температуре 175°С, которая ниже эффективной температуры разложения АДК при отсутствии ускорителей и некоторых других добавок [2], реализуются все описанные выше стадии процесса вспенивания. Аналогично себя ведут смеси с содержанием ППБ менее 70%. Максимальные k_o, достигаемые на последней стадии вспенивания этих смесей, близки к ожидаемым расчетным кратностям k_m, которые соответствуют максимальным приведенным объемам выделяющихся газов (V_m) при стандартном газовом числе АДК, равном, в зависимости от температуры, от 220 до 225 мл/г [4].

Результаты вспенивания расплава ППБ (рис. 1б) указывают на незавершенность этого процесса не только при низких (близких к температуре начала его плавления), но и при достаточно высоких температурах. Скорость пенообразования при этом падает, что связано с повышенной вязкостью расплава ППБ (ПТР = 1,45 при 230°С), заметно замедляющей рост пузырьков [1]. Однако с увеличением содержания низковязкого ЛПЭ ниже 70% вязкости расплавов смесей заметно снижаются, и их максимальные кратности k_o приближаются к расчетным значениям.

Математическое описание кинетики вспенивания (изменения объема V_o за время τ) было рассмотрено нами ранее [1, 4]. Геометрически кривые вспенивания на второй стадии, как и кривые газовыделения при разложении АДК, могут быть описаны экспоненциальным уравнением (4):

$$\frac{V_o}{V_m} = (1\text{-}\exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_f})) = (1\text{-}\exp(-f_\tau(\tau - \tau_i))), \quad (4)$$

где V_o – приведенный к нормальным условиям объем газов (мл), выделившийся за время τ (с); V_m – максимальный объем газа V_o, зависящийся от содержания и газового числа порофора; τ_i – время (с) индукционного периода вспенивания, зависящее от периода индукции разложения порофора; (τ – τ_i) – это время вспенивания (с) на второй стадии за счет роста пузырьков; τ_f – котангенс угла наклона прямой предлагаемой экспоненциальной модели (с), f_τ – параметр, пропорциональный скорости вспенивания.

На рис. 2 приведены обработанные с использованием предлагаемого уравнения (4) экспериментальные результаты исследования кинетики вспенивания смесей ЛПЭ и ППБ.

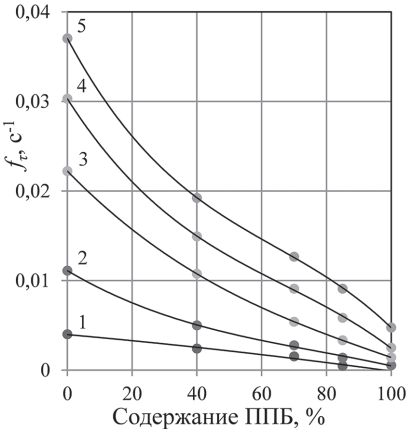

Рис. 2. Влияние содержания ППБ в расплавах смесей ЛПЭ и ППБ на параметры скорости их вспенивания (f_τ) при различных температурах: *1* – 175°С, *2* – 190°С, *3* – 200°С, *4* – 210°С, *5* – 220°С.

Величины параметров скорости вспенивания изменяются в широких пределах, уменьшаясь с ростом содержания высоковязкого ППБ и падая практически до нуля при температуре, близкой к температуре его плавления. Ранее было показано [1], что изменение скорости вспенивания при снижении температуры связано с увеличением вязкости вспениваемых расплавов. В данном исследовании вязкость вспениваемых расплавов изменяется не только с изменением температуры, но и с изменением их состава.

На рисунках 3а и 3б в качестве примера приведены кривые течения при различных температурах расплавов исходных сополимеров: линейного полиэтилена низкой плотности и блочного поли-

пропилена. Характер зависимостей для остальных смесевых композиций аналогичен характеру зависимостей, приведенных на этих рисунках. Далее приведены реологические характеристики всех смесей. Вязкости расплавов ППБ на порядок превосходят вязкости расплавов ЛПЭ, это позволило варьировать вязкости их смесей в широких пределах. Несмотря на более заметное проявление аномалии вязкости у расплавов ППБ, для всех композиций удалось определить наибольшие ньютоновские вязкости (η_0). Ранее было показано [1], что между скоростями вспенивания расплавов полиэтиленов и их η_0 существует количественная связь.

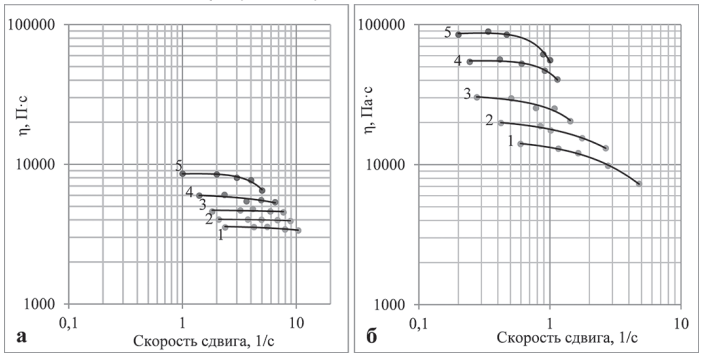

Рис. 3. Кривые течения исходных полимеров (а – ЛПЭ и б – ППБ) при различных температурах: *1* – 175°С, *2* – 190°С, *3* – 200°С, *4* – 210°С, *5* – 220°С.

На рис. 4 приведены общие результаты реологических исследований. Следует отметить резкий рост вязкости расплава ППБ при низких температурах. На основании этих данных были рассчитаны энергии активации вязкого течения ($E_{вт}$) расплавов смесей.

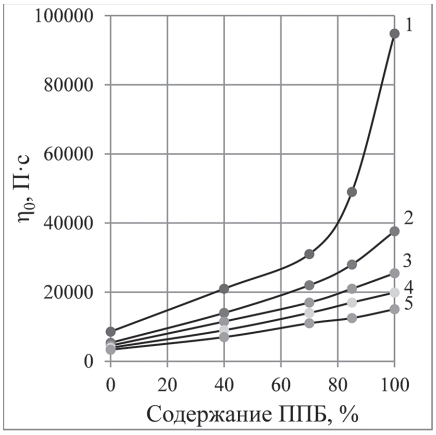

Рис. 4. Влияние содержания ППБ в расплавах смесей ЛПЭ и ППБ на их наибольшие ньютоновские вязкости (η_0) при различных температурах: *1* – 175°С, *2* – 190°С, *3* – 200°С, *4* – 210°С, *5* – 220°С.

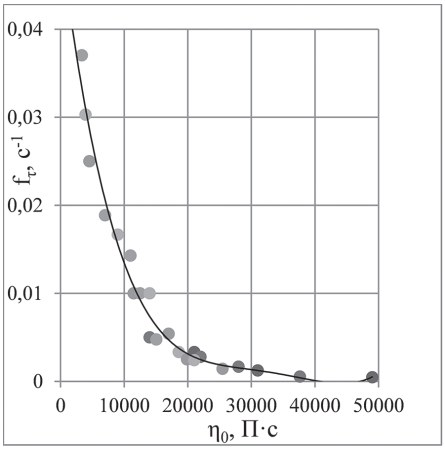

Рис. 5. Обобщенная зависимость коэффициентов вспенивания (f_τ) от величин наибольших ньютоновских вязкостей (η_0) при различных температурах и составах смесей ЛПЭ и ППБ.

Оказалось, что для ЛПЭ и смесей с содержанием ППБ менее 70% величина $E_{вт}$ изменяется незначительно в диапазоне значений от 35 до 37 кДж/моль. Это характерно для расплава полиэтилена низкой плотности. Так как смеси полиэтилена и полипропилена двухфазны, это свидетельствует о преимущественном влиянии на течение таких смесей непрерывной фазы менее вязкого расплава ЛПЭ. С увеличением содержания ППБ его расплав становится непрерывной фазой смесей, $E_{вт}$ начинает постепенно расти и достигает значения 55 кДж/моль для расплава полипропилена. А при температуре 175°С, близкой к температуре плавления ППБ, нарушается линейность этих зависимостей в аррениусовских координатах ($\ln\eta_0 - T^{-1}$, K^{-1}), используемых для расчета энергии активации.

Для уточнения характера влияния вязкости на скорость вспенивания расплавов смесей все результаты экспериментов, представленные на рис. 2 и 4, были объединены на рис. 5.

Важно отметить, что скорости вспенивания изменялись не только за счет изменения температуры, но и за счет изменения составов смесей. В широком диапазоне этих параметров на рис. 5, как и ранее в нашей работе [1], наблюдается закономерный спадающий («асимптотический») характер обобщенной зависимости скорости вспенивания смесей от вязкости их расплавов.

Представленные выше результаты исследования процесса вспенивания смесевых композиций свидетельствуют об общем механизме влияния на скорость вспенивания расплавов температуры и составов исследуемых смесей. Однако есть и особенности поведения смесей при вспенивании, обусловленные различием температур кристаллизации полиэтилена и полипропилена. На рис. 6 приведены фотографии вспененных при 210°С образцов смесей, выдавленных из цилиндрического канала прибора ИИРТ, и их пористых структур.

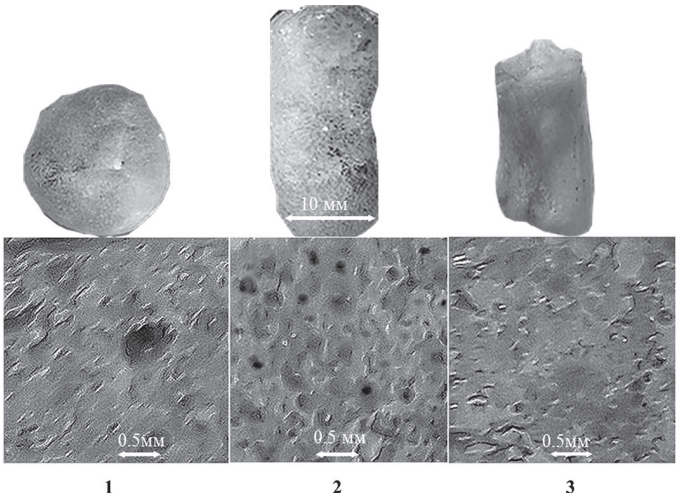

Рис. 6. Фотографии вспененных при 210°С образцов (масса каждого 2 г), выдавленных из цилиндрического канала прибора ИИРТ, и их поперечных срезов. Содержание ППБ в образцах: *1* – 0%, *2* – 70%, *3* – 100%.

Можно отметить, что способность сохранять заданную форму (формоустойчивость) у вспененной смесевой композиции (образец 2) оказалась выше, чем у вспененных исходных полиолефинов (образцы 1 и 3). Аналогичный положительный эффект зафиксирован ранее при термоформовании смесей ПЭ и ПП [5]. Смесевой образец 2 хорошо сохранил форму цилиндрического канала, а образцы 1 и 3 ее не сохранили. Этот вывод касается и формоустойчивости пористой структуры вспененных образцов. Структура низковязкого ЛПЭ неоднородна. В процессе его вспенивания возникли отдельные более крупные пузырьки (образец 1). Для устранения этих дефектов и повышения формоустойчивости пены необходимо сшивание ЛПЭ по завершении вспенивания. В высоковязком ППБ (образец 3) низкие кратности вспенивания не позволили сформироваться полноценной пористой структуре. Структура вспененного смесевого образца 2, благодаря повышенной формоустойчивости пузырьков, наиболее однородна. Для уточнения причины этого были проведены дилатометрические исследования процессов кристаллизации при охлаждении образцов смесей (рис. 7).

Можно сделать вывод о том, что при охлаждении с момента начала кристаллизации ППБ при температуре около 170°С в расплаве смеси появляются элементы отвердевшей полипропиленовой фазы. Объем твердой фазы ППБ в расправе полиэтилена быстро увеличивается с увеличением температуры до значения, существенно превышающего температуру кристаллизации ЛПЭ. Поэтому за счет наличия расплава ЛПЭ вспенивание смеси может продолжаться до температуры около 100°С. Это способствует опти-

мизации условий процесса вспенивания и формированию в пеноматериале однородной закрытопористой структуры. Ранее [6] было показано, что в расплавах полиэтилена и полипропилена в широком диапазоне составов формируется трехмерная пространственная сетка волокон ПП. Пример такой двухфазной структуры представлен на рис. 8.

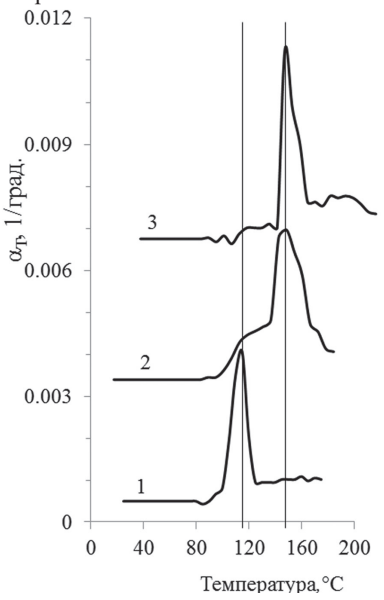

Рис. 7. Дилатометрические зависимости коэффициентов термического расширения (α_T) от температуры при кристаллизации смесей ЛПЭ и ППБ с различным содержанием ППБ: *1* – 0%, *2* – 70%, *3* – 100%.

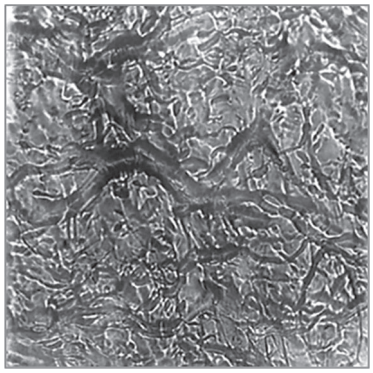

Рис. 8. Микрофотография поверхности в отраженном свете (×250) биоксиально растянутой при 130°С плёнки из смеси ПЭ с 50% ПП [6].

Образец смесевой пленки разогрели до температуры 130°С (ниже температуры плавления ПП, но выше температуры плавления ПЭНП) и растянули одновременно в двух перпендикулярных направлениях. В результате смесевая пленка стала тонкой и шероховатой из-за выхода на поверхность жестких элементов фазы ПП в виде волокон, образующих пространственную сетку. Именно эта сетка армирующих волокон, аналогично сшиванию полимеров, повышает формоустойчивость образцов смесевых пеноматериалов, исследованных в нашей работе.

Заключение

Проведены исследования кинетики вспенивания расплавов смесей полиэтилена и полипропилена различного состава азодикарбонамидом. Полученные экспериментальные результаты математически обработаны с использованием предложенной экспоненциальной модели этого процесса, позволившей количественно оценить скорости вспенивания расплавов.

Для оценки влияния вязкости смесей на скорость вспенивания проведены реологические исследования и определены наибольшие ньютоновские вязкости расплавов смесей в широких диапазонах температур и составов.

Показано, что в широком диапазоне температур и составов наблюдается закономерный асимптотический характер обобщенной зависимости скорости вспенивания от вязкости расплавов.

Проведены дилатометрические исследования, которые показали, что повышенная формоустойчивость образцов вспененных смесей и их пористой структуры обусловлена кристаллизацией ППБ в расплаве ЛПЭ при охлаждении и появлением во вспенивающемся расплаве смеси твердой армирующей фазы ПП. Фаза ЛПЭ обеспечивает условия для вспенивания смеси, а фаза ППБ – формоустойчивость пены.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с научно-исследовательской инициативной темой 195-ИТХТ.

Вклад авторов

А.В. Марков – разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи;
Милад Али – изучение свойств образцов, обработка и анализ полученных результатов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Марков А.В., Али М., Воронова К.Д., Масалова Ю.В. Влияние вязкости расплавов полиэтиленов на кинетику их вспенивания азодикарбонамидом // Пластические массы. 2023. №7–8, С. 37–40. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-7-8-37-40.
2. Марков А.В., Тахсин А. Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинихлоридных композиций // Вестник МИТХТ, 2014. Т. 9. №3. С. 79–85. EDN SGLJZZ.
3. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких ПВХ композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8, №6. С. 99–102. EDN: RVLYQZ.
4. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Токарева Е.В. Влияние про-цесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций // Пластические массы. 2020. №9–10, С. 35–39. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-9-10-35-39.
5. Марков А.В., Кулезнев В.Н. Особенности вакуумного формования пленок из смесей полиэтилена и полипропилена // Пластические массы. 2007. №5. С. 46–48. EDN: IAJJGR.
6. Марков А.В., Кулезнев В.Н. Формирование фазовой структуры и ее влияние на свойства ориентированных пленок из смесей полипропилена и полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, №4. С. 651–658.