

Влияние различных модификаторов на свойства вторичного полиэтилена, подходы к рециклингу пластмасс

Influence of various modifiers on the properties of recycled polyethylene, approaches to plastic recycling

М.Д. РАГУШИНА^{1, 2}, В.В. БИТТ¹, Е.В. КАЛУГИНА¹

M.D. RAGUSHINA^{1, 2}, V.V. BITT¹, E.V. KALUGINA¹

¹ ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «РТУ МИРЭА», Москва, Россия

¹ POLYPLASTIC Group, Moscow, Russia

² MIREA — Russian Technological University

Kalugina@polyplastic.ru

В статье представлены результаты исследовательской работы, проведенной специалистами ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК» по модификации вторичных полиэтиленов малыми добавками различной химической природы. Приведены результаты оценки вязкости и физико-механических свойств полученных материалов, а также реологические кривые. Приведены данные по введению антиоксидантов во вторичные материалы для повышения термостабильности после рециклинга. Показано, что применение выбранных модификаторов позволяет повышать или понижать вязкость материала, при этом прочностные свойства практически неизменны. Показана возможность рециклинга сшитых полиэтиленов, приведены данные по вязкости и физико-механическим свойствам полученного регранулята, которые близки к свойствам экструзионных марок.

Ключевые слова: модификаторы вязкости, вторичный полиэтилен, рециклинг PEX-a

The article presents the results of the research carried out by the specialists of POLYPLASTIC Group LLC on the modification of recycled polyethylene with small amount of various chemical additives. The results of the evaluation of the viscosity, physical and mechanical properties of the obtained materials, as well as rheological curves, are presented. Data on the introduction of antioxidants into recycled materials to improve thermal stability after recycling are presented. The use of this modifiers makes it possible to increase or decrease the viscosity of the material, while the strength properties are practically unchanged. The possibility of cross-linked polyethylene recycling is shown, data on the viscosity and physical and mechanical properties of the obtained granulate are given, which are close to the properties of extrusion grades.

Keywords: viscosity modifiers, recycled polyethylene, PEX-a recycling

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-42-45

Законодательство в промышленно развитых странах включает требования, касающиеся снижения отходов и их переработки (рециклинга) для всех категорий материалов. Особое внимание уделяется упаковочным материалам, материалам для автомобилестроения, электроники и строительства. Например, предполагается, что повторное использование и/или рециклинг после утилизации транспортного средства должен составлять до 85–90 масс.% автомобиля. Вторичные пластики в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, должны соответствовать тем же требованиям, что и исходный первичный материал, т.е. миграция примесей должна быть минимальна. Это подразумевает, что должна быть известна предыстория вторички, либо материал должен быть специально очищен в технологическом процессе переработки. Оказалось, что процессы высокотемпературной очистки расплава полимера бутылок из ПЭТ или ПЭВП позволяют удалить примеси в такой степени, что материалы можно вновь использовать для пищевой упаковки [1]. Рассмотрим основные различия между первичными и вторичными материалами.

Отличие свойств данных материалов обусловлено множеством факторов. Предварительная деструкция за счет старения/окисления приводит к химическим изменениям (содержание карбоильных групп, гидропероксидов, концентрация двойных связей, центры инициирования для дальнейшего окисления), к изменению молекулярной массы (деструкция, разветвление, сшивка), к изменению реологии расплава и механических свойств, переменности состава.

Так как вторичное сырье является смесью, то его свойства также зависят от типа/сорта входящих полимеров, метода синтеза/катализатора, несовместимости (разделения фаз), входящих добавок, предварительной деструкции и переменности состава.

На свойства вторичного сырья также влияет наличие посторонних инородных примесей, в качестве которых выступают: другие полимеры, следы металлов (катализируют автоокисление!), контактная среда, неорганические примеси, органические примеси и продукты их разложения (чернила, краски, адгезивы и др.) [2].

Неоднородность по составу и остаточные примеси во вторичке есть всегда, даже если материал был тщательно рассортирован, сепарирован и очищен [3–5].

Очевидно, что уже на первом сроке эксплуатации материалов в изделиях в полимерах протекают различные деструкционные реакции в результате механохимических, химических, фотоокислительных процессов. В результате в макромолекуле образуются дефектные фрагменты: алкильные, алкоксильные, алкил- и ацилпероксидные и другие группы. В полиолефинах деструкционные реакции окисления протекают по классическому радикально-цепному механизму через образование гидропероксидов. В результате деструкции происходит разветвление и сшивание макромолекул. Реакции диспропорционирования и деполимеризации приводят к образованию низкомолекулярных продуктов. При деструкции поликонденсационных полимеров (полиэфиров, полиамидов и др.) молекулярная масса в основном снижается за счет гидролитических реакций.

Структурная неоднородность повышается с увеличением срока эксплуатации материалов в изделиях и обычно зависит от условий эксплуатации. Окисленные олефиновые структуры, образованные в результате длительной эксплуатации, например, деталей из ПЭ или ПП, с большей вероятностью подвержены деструкционным реакциям, чем исходный первичный полимер [5]. Кроме того, следует учитывать, что смешение вторички с первичным полимером при рециклинге может привести к инициированию деструкционных реакций в первичном полимере.

Кроме того, следует учитывать, что вторичные материалы, даже в случае тщательной очистки и отмытки, всегда содержат микропримеси и другие инородные материалы. Источниками этих микропримесей могут быть в том числе и продукты превращения антиоксидантов, введенных в первичный полимер. Например, в результате реакции фенольных антиоксидантов с гидропероксидами образуются окрашенные продукты реакции хиноидного типа, а в результате реакции гидропероксидов и фосфитов образуются фосфаты. Соли – продукты превращения HALS (пространственно затрудненных аминов) – не растворимы в полимерах и могут выступать в качестве нуклеаторов в кристаллизующихся полимерах и/или оказывать влияние на реологию расплава. Обычно израсходование стабилизаторов приводит к недостаточной защите полимера при вторичном применении.

Даже в первичных полимерах примеси остатков катализаторов могут оказывать негативное действие на качество готового продукта и поведение материала при переработке и эксплуатации в изделиях [5]. Особенно это проявляется при вторичной переработке смесей полимеров разных марок, как показано авторами на примере ПЭ. Негативное влияние также могут оказывать металлические примеси из наполнителей, антипиренов, пигментов, а также загрязняющих сред, контактирующих с полимером при эксплуатации. Часто эти продукты являются крайне вредными для полимера из-за термической нестабильности, приводят к снижению механических свойств.

Крайне негативно влияет на качество вторички загрязнение инородными полимерами, т.к. большинство полимеров несовместимы. Например, примеси ПВХ в полиолефинах снижают их термостабильность, и наоборот, примеси ПЭ в бутылочных марках ПВХ затрудняют его переработку в изделия и т. п.

Работая со вторичкой, нужно понимать, что исходные первичные полимеры всегда содержат различные добавки. При этом во вторичных материалах эти добавки при взаимодействии между собой могут проявлять совершенно противоположные эффекты – синергизма и антагонизма.

Улучшения качества вторичных материалов можно добиться путем повторной (дополнительной) стабилизации или специальной модификации [1, 6]. Подходы к стабилизации вторички принципиально не отличаются от стабилизации первичного материала и должны учитывать условия эксплуатации конечного продукта. Основная разница заключается только в увеличении дозировок добавок и соотношении синергических смесей, например, фенол/фосфит. В специально разработанных смесях для рециклинга обычно преобладает содержание вторичного антиоксиданта. Опыт вторичной переработки различных видов изделий представлен в табл. 1 [2].

Таблица 1. Справочные данные: исследование материалов и их повторной стабилизации.

Тип полимерного материала	Источник – изделие	Новое применение
ПП	Пленки	Пленки
ПП	Ящики	Ящики, трубы
ПЭНП/ЛПЭНП	Пленки	Пленки, трубы
ПЭВП	Ящики	Ящики
ПЭВП	Контейнеры	Контейнеры
ПЭВП	Мусорные баки	Мусорные баки
ПЭВП	Бутылки	Мусорные баки
Смеси пластмасс	Упаковка	Профили

По данным авторов, на примере смесей ПЭНП/ПЭВП (70%/30%) [2] без добавления стабилизаторов длительная термостабильность

трубы при 110°C составила 52 дня, а с комплексной системой из фенола/фосфита и HALS – 97 дней, дополнительная добавка антацида увеличила стойкость к старению до 116 суток.

Анализ научно-технической информации показывает, что практически все термопласты можно подвергать многократному рециклингу при грамотном подборе малых добавок для торможения деструкционных процессов. Важно понимать, для какого вида изделия следует использовать вторичный регранулят. Ниже приведем несколько примеров изменения свойств вторички путем модификации малыми добавками.

При введении модификаторов вязкости различной химической природы можно заметно понизить или повысить ПТР регранулята ПЭВП. На примере регранулята (канистры/флаконы), различающегося ПТР, показано влияние добавки МВ-1 (производные бисмалеимида) на вязкость и физико-механические свойства композиции.

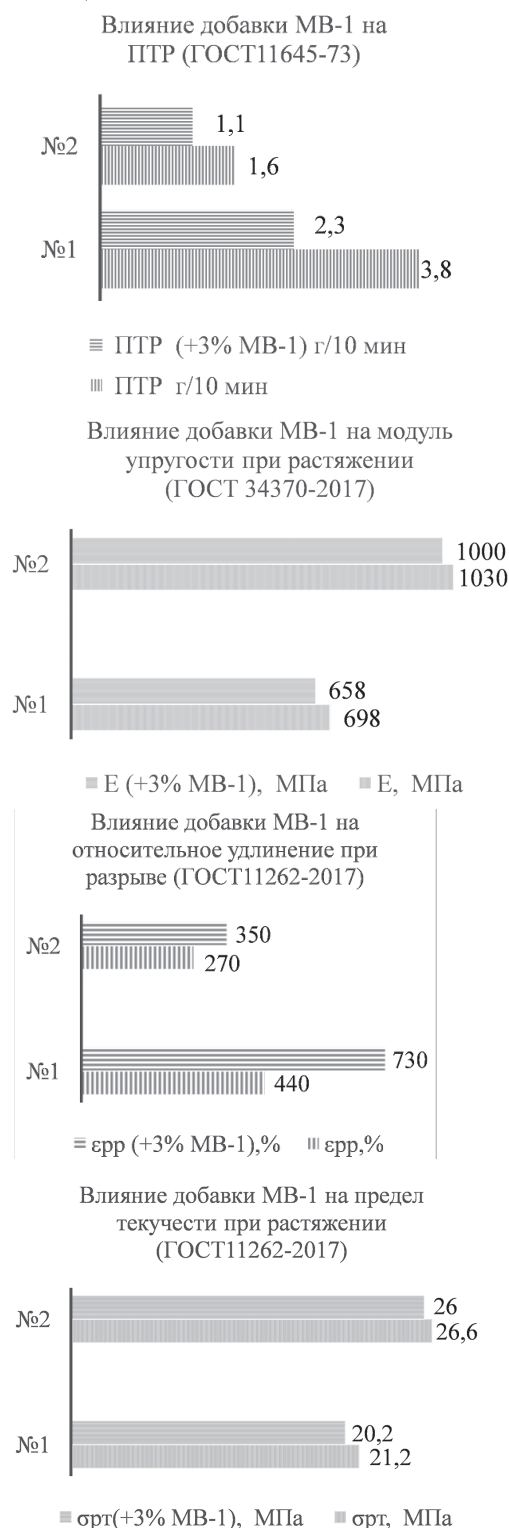
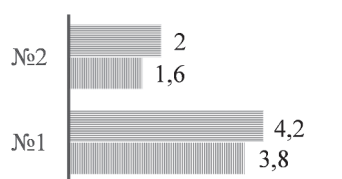


Рис. 1. Влияние добавки МВ-1 на вязкость и физико-механические свойства регранулятов ПЭВП (№1 и №2, различающихся ПТР).

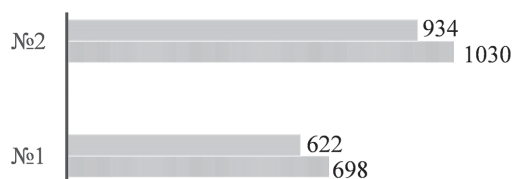
Таблица 2. Свойства композиций на основе РЕХ-а.

	ПТР _{5мин} /ПТР _{20мин} (при 250°С, 5 кг, 2 мм, г/10 мин)	Физико-механические свойства				
		Предел текучести при растяжении (МПа) / Относительное удлинение при пределе текучести (%)	Прочность при растяжении (МПа) / Относительное удлинение при разрыве (%)	Изгибающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Ударная вязкость по Шарпи с надрезом, кДж/м ²
		—				
ПЭВП	1,67/1,49 = 1,12	29/8,5	18/56	21	862	15
(50/50) ПЭВП/РЕХ-а	0,42/0,40 = 1,05	33/11	20/34	20	851	19
(40/60) ПЭВП/РЕХ-а	0,51/0,45 = 1,13	31/10	18/40	21	861	18
(30/70) ПЭВП/РЕХ-а	0,40/0,34 = 1,18	32/10	18/36	20	818	19
(10/90) ПЭВП/РЕХ-а	0,21/0,18 = 1,17	31/11	19/34	20	810	29
РЕХ-а (100)	0,16/0,15 = 1,07	34/12	20/31	19	760	21

Влияние добавки МВ-2 на
ПТР (ГОСТ11645-73)

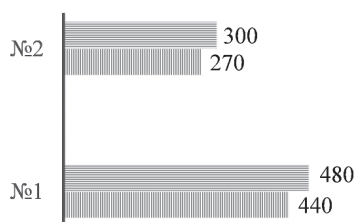
■ ПТР (+5% МВ-2) г/10 мин

■ ПТР г/10 мин

Влияние добавки МВ-2 на модуль
упругости при растяжении (ГОСТ
34370-2017)

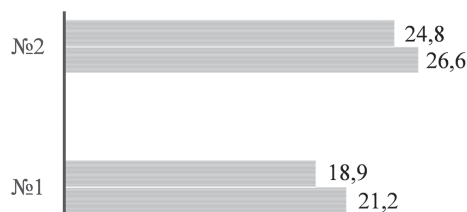
■ Е (+5% МВ-2), МПа

■ Е, МПа

Влияние добавки МВ-2 на
относительное удлинение при
разрыве (ГОСТ11262-2017)

■ εpp (+5% МВ-2), %

■ εpp, %

Влияние добавки МВ-2 на предел
текучести при растяжении
(ГОСТ11262-2017)

■ σрт (+5% МВ-2), МПа

■ σрт, МПа

Рис. 2. Влияние добавки МВ-2 на вязкость и физико-механические свойства регранулятов ПЭВП (№1 и №2, различающихся ПТР).

Важно отметить, что добавка одновременно с понижением ПТР заметно увеличивает эластичность композиции, практически не изменяя прочностные свойства.

На рис. 2 представлен пример действия модификатора вязкости другой химической природы – МВ-2 (полиолефиновый эластомер) – на свойства тех же регранулятов ПЭВП.

Добавка полиолефинового эластомера эластифицирует расплав, повышая ПТР, но не оказывает заметного влияния на прочностные свойства регранулята.

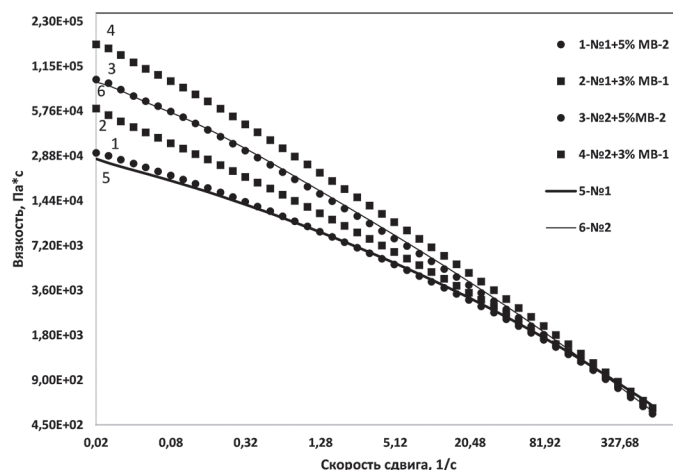


Рис. 3. Кривые течения немодифицированного и модифицированного регранулятов ПЭВП (№1 и №2, различающихся ПТР).

Судя по характеру реологических кривых (рис. 3), заметный эффект действия добавки, повышающей вязкость расплава, наблюдается при низких скоростях сдвига (0,02–1,28 с⁻¹), реализуемых, например, при экструзии трубы. При более высоких скоростях сдвига действие добавок нивелируется.

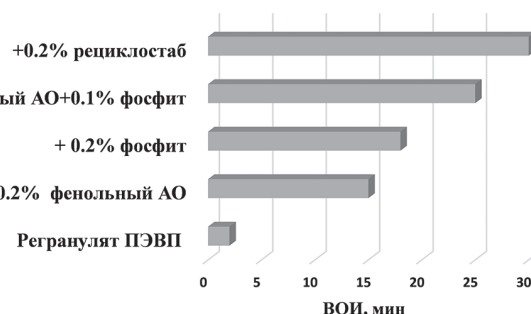
Время окислительной индукции регранулята ПЭВП без
дополнительной стабилизации и с добавками различных
антиоксидантов

Рис. 4. Влияние добавок различных антиоксидантов на термостабильность регранулята №2 ПЭВП.

Как было сказано выше, практически любая вторичка при рециклинге требует повышения термостабильности. На рис. 4 представлены данные оценки термостабильности по времени окислительной индукции регранулята №2 ПЭВП (ПТР=1,6 г/10 мин) без

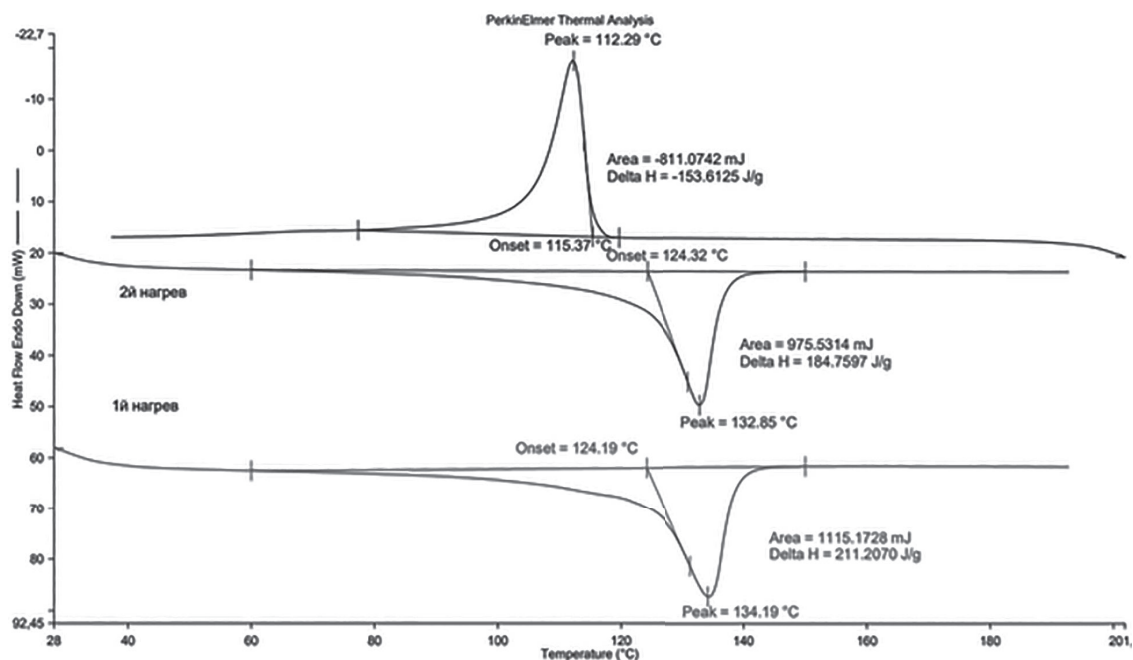


Рис. 5. ДСК РЕХа.

дополнительной стабилизации и с добавками различных антиоксидантов.

Приведенные результаты показывают эффективность различных стабилизирующих добавок при рециклинге ПЭВП.

Бытует ошибочное мнение о невозможности рециклинга сшитых ПЭ, например, РЕХа. Судя по данным ДСК (рис. 5), при нагревании в диапазоне температур 60–150 °C РЕХа характеризуется широким пиком плавления (температура плавления по пику 132 °C), при охлаждении полимер кристаллизуется в диапазоне температур 77–120 °C (пик кристаллизации при 112 °C), при повторном нагреве плавление и кристаллизация происходят в том же температурном интервале, и так многократно...

Поэтому дробленку РЕХа можно экструдировать так же, как и другие термопласты. В табл. 2 представлены характеристики композиций, полученных методом компаундирования 100% дробленки РЕХа и смеси дробленки РЕХа с ПЭВП.

Время окислительной индукции композиций составило 15–20 мин при 200 °C.

Опытными работами показана возможность вторичной переработки сшитого ПЭ РЕХ-а. Полученный из него регранулят имеет свойства, близкие к материалам экструзионных марок. Полученный регранулят нельзя использовать для изготовления трубы, но целесообразно применять в неответственных изделиях товарно-бытового назначения, как и большинство рециклизованных полимеров.

Литература

1. А.В. Фомцов. Новые эффективные термостабилизаторы вторичного ПЭТ /Полимерные материалы (2021), декабрь, №12, с. 24–25.
2. Х. Цвайфель, Р.Д. Майер, М. Шиллер. Добавки к полимерам. Справочник. СПб.: Профессия, 2010.
3. Хаген Ханель, Ахим Рот. Обеспечение термостабильности пластика в его «второй жизни» /Полимерные материалы / (2021) октябрь/Kunststoffe (2021), с. 2–5.
4. Б.В. Набер. Старый пластик и море. Проблемы производства, потребления и рециклинга пластмасс. Часть 2 /Полимерные материалы/ (2021) февраль №2, с. 30–37.
5. Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986, 256 с.
6. И.Х. Мингалимов. Новые возможности вторичной переработки пластмасс /Полимерные материалы (2021) май, с. 38–42.