УДК 678.023.001.2(075)

Проблемы переработки полистирольных пластиков из отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО)

Problems of recycling polystyrene plastics from waste electronic and electrical equipment (WEEE)

Е.А. РОМАХОВА[1], О.И. АБРАМУШКИНА[2], М.А. ШАФЕЕВ[3]

E.A. ROMAKHOVA[1], O.I. ABRAMUSHKINA[2], M.A. SHAFEEV[3]

[1] Московский политехнический университет, Москва, Россия

[2] «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

[3] ООО «ПК «Экопласт», Москва, Россия

[1] Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

[2] "MIREA – Russian Technological University" (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

[3] PC Ekoplast LLC, Moscow, Russia

abramushkina@mail.ru

Проблема восстановления жизненного цикла полимеров на примере отходов электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО) состоит в тщательном разделении полимеров по видам и повышении механических характеристик полимеров после их старения. Показано, что при выделении полистирольных пластиков на основе ударопрочного полистирола в состав материала входят также полиолефины, в частности, наполненный полипропилен. На этом основании была выбрана модельная система, содержащая ударопрочный полистирол и наполненный мелом полипропилен. Исследовано влияние модифицирующих добавок, таких как СЭБС, малеинизированные полистирол и полипропилен, на физико-механические характеристики ударопрочного полистирола (УПС), в том числе в присутствии наполненного полипропилена. Определено влияние состава композиции на её термостабильность, а также термостабильность промышленных партий вторичного ударопрочного полистирола (вУПС) из ОЭЭО. В результате на примере модельной системы показаны пути возможной модификации вУПС из ОЭЭО с целью получения товарного продукта с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: вторичный УПС, модификация, отходы электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО), термостабильность

The problem of restoring the life cycle of polymers using the example of waste electronic and electrical equipment (WEEE) consists in carefully separating polymers by type and increasing the mechanical characteristics of polymers after their aging. It is shown that when separating polystyrene plastics based on impact-resistant polystyrene, the material also includes polyolefins, in particular, filled polypropylene. On this basis, a model system containing high-impact polystyrene and chalk-filled polypropylene was chosen. The effect of modifying additives such as SEBS, maleinated polystyrene and polypropylene on the physical and mechanical characteristics of impact-resistant polystyrene, including in the presence of filled polypropylene, has been studied. The influence of the composition of the composition on its thermal stability, as well as the thermal stability of industrial batches of secondary impact-resistant polystyrene from the WEEE has also been determined. As a result, using the example of a model system, ways of possible modification of the high-impact polystyrene from WEEE are shown in order to obtain a commercial product with improved characteristics.

Keywords: recycling HIPS, modification, waste electronic and electrical equipment (WEEE), thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-02-49-52

В настоящее время в мире накопилось огромное количество твердых отходов, и это воспринимается как серьезный вызов окружающей среде. Одной из групп твердых отходов являются отходы электронного и электротехнического оборудования (ОЭЭО), мировой объем таких отходов составляет 57 млн т в год, из них 30% составляют пластики. В состав ОЭЭО входит вышедшая из употребления бытовая и оргтехника, производимая из ценных конструкционных полимерных материалов. Возвращать такие полимеры в цикл переработки является важной задачей. В России объем таких отходов составляет 1,6 млн т ежегодно [1].

Одним из основных выделяемых из ОЭЭО полимеров является ударопрочный полистирол, содержание УПС в пластиках из ОЭЭО составляет 25% по массе. Известно, что УПС в процессе эксплуатации и старения теряет свои потребительские качества. В первую очередь ухудшаются такие свойства, как ударостойкость, деформируемость, термостабильность [2]. Для повышения ударной вязкости вторичных полимерных материалов часто применяют эластифицирующие добавки типа СЭБС, СБС и других стирольных термоэластопластов [3]. Однако применение СБС может быть ограничено температурой его переработки [4], в частности, при использовании в качестве модификатора полистирольных пластиков, температура переработки которых составляет 210–240°С.

Целью данной работы является изучение возможности модификации ударопрочного полистирола с целью повышения механических характеристик и термостабильности системы на модельной смеси, содержащей, помимо ударопрочного полистирола, добавки полиолефинов.

На опыте переработки таких отходов на Заводе «ЭкоПласт», входящем в корпорацию «Экополис», было выявлено, что содержание полиолефинов, в частности, полипропилена или сополимеров и композитов на его основе с минеральными наполнителями, составляет до 15 масс.%. Основное разделение поли-

меров по видам проводят методом флотации [5]. Метод заключается в прохождении измельченного полимера через каскад ванн с растворами различной плотности, в которых одни виды пластика всплывают, а другие оседают на дно ванны. Таким образом последовательно из общей массы выделяются три самые часто используемые при производстве электроники вида пластика: АБС-пластик, полистирол и полипропилен. Попадание ПП компонента в полистирольную матрицу связано с близкими плотностями ударопрочного полистирола и композитов на основе ПП с содержанием минеральных наполнителей более 20 масс.%. Поэтому при указанном методе разделения отходов ОЭЭО по видам полимеров чистота выделенного полимера составляет 96–98%, что может привести к получению некачественного продукта, поскольку добавка другого полимера, как правило, несовместимого с основным полимером, ухудшает не только деформационно-прочностные свойства, но и внешний вид изделий из него, а также может повлиять на общую термостабильность системы. Как следствие, часто требуется модификация вторичных полимерных материалов. Методы модификации полимерных материалов подробно изложены в работе [6].

Объектами исследования служили промышленные партии вторичного полистирола (вУПС), произведенные ООО «ПК «Экопласт» (партии 151, 224, 296 и 391). Сравнительные испытания проводили на модельных композициях, содержащих первичный ударопрочный полистирол (УПС) марки Polyrex PH-88 (Тайвань), полипропилен, наполненный 20 масс.% мела (н-ПП), модифицирующие добавки СЭБС марки Ensoft SO-300-35A-D2-000-R2 (Турция), малеинизированный ПС марки GS SMA 700 (м-ПС) (Турция), малеинизированный ПП марки Bondyram 1001 (м-ПП) (Китай).

Исследование проводили на модельной композиции на основе ударопрочного полистирола, содержащей от 5 до 15 масс.% н-ПП. Содержание модификаторов в композициях также варьировали от 5 до 15 масс.%. Смешение компонентов и грануляцию проводили на экструдере BUSS модели PCS 30 (Duss AG, Швейцария) при скорости вращения шнека 500 об/мин. Образцы для испытаний получали методом прессования на гидравлическом прессе модели GT-7014-H30C (Gotech, Германия) при температуре 210°C с дальнейшей механической вырубкой образцов из пластин для механических испытаний.

В исследовании применяли методы капиллярной вискозиметрии, испытание пластмасс на растяжение по ГОСТ 11262–2017 (образец тип 2) и ударную вязкость по Шарпи по ГОСТ 4647–2015. Состав промышленных композиций вторичного УПС (вУПС), произведенного ООО «ПК «Экопласт», определяли методом ДСК по ГОСТ Р 55134–2012 с использованием прибора NETZSCH DSC 214 Polyma (Германия). Установлено, что промышленные марки вторичного ударопрочного полистирола в своем составе содержали ПП. На рис. 1 приведена кривая ДСК партии 224.

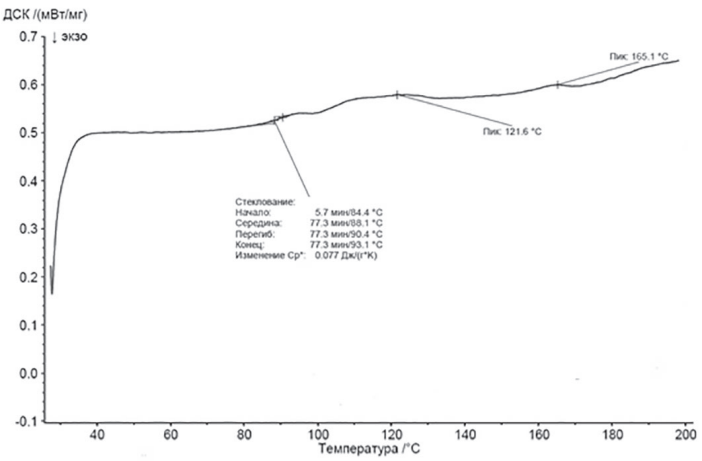

Рис. 1. Кривая ДСК образца вторичного УПС (партия 224).

На ДСК-кривых образцов остальных трех партий также проявляются данные пики. В табл. 1 приведены данные по кривым ДСК для проанализированных партий вторичного ударопрочного полистирола.

Таблица 1. Температурные переходы в партиях вторичного УПС.

Номер партии вУПС	Температура стеклования (1 перегиб)	Температура плавления (1 пик)	Температура плавления (2 пик)
151	107,1	127,8	164,9
224	88,1	121,6	165,1
296	101,1	127,5	164,5
391	98,1	126,5	164,3

Пик плавления около 164–165°C соответствует ПП компоненту, пики плавления 121–127°C – этиленовому компоненту в сополимерах ПП, температура стеклования 88–107°C – полистирольному компоненту композиций разного состава.

Определение термостабильности партий вторичного УПС реологическим методом на приборе ИИРТ при 240°C и нагрузке 2,16 кг при выдержке в камере ИИРТа в течение 5, 10, 15, 20 и 30 мин. показало, что с увеличением времени выдержки полимера его вязкость снижается, т.е. происходит процесс термодеструкции (рис. 2). Время термостабильности оценивали по изменению коэффициента термостабильности *K* (соотношение вязкостей при выдержке от 5 до 30 мин). За критерий принимали изменение *K* не более, чем на 15%.

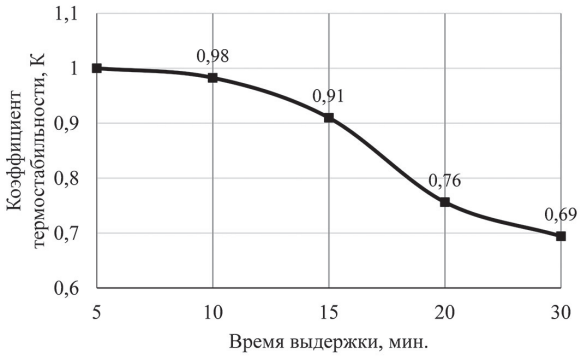

Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности *K* от времени выдержки для вторичного УПС партии 224 при температуре 240°C.

Сравнение данных для вторичного и первичного УПС показало, что время термостабильности вторичного УПС существенно ниже (табл. 2). При этом при воздействии температуры происходит процесс структурирования (повышение вязкости композиции).

Таблица 2. Коэффициент термостабильности *K* и время термостабильности $\tau_т$ первичного ударопрочного полистирола (УПС) и вторичного (вУПС) при температуре 240°C, нагрузке 2,16 кг (время испытания 30 мин.).

Параметр	УПС	вУПС п.151	вУПС п. 224	вУПС п. 269	вУПС п. 391**
K	0,95*	0,85	0,85	0,85	0,85
Время термостабильности $\tau_т$, мин.	стабилен	20 мин	17 мин.	15 мин.	27 мин

*Значение *K* после 30 мин. выдержки при температуре испытания
**Композиция дополнительно стабилизирована при грануляции

Таблица 3. Характеристики некоторых партий вторичного УПС.

Номер партии в УПС	ПТР, г/10 мин.	Ударная вязкость, а, кДж/м^2	Предел текучести при растяжении, $\sigma_т$, МПа
151	5,2	24,5	18,8
224	4,6	8,7	18,7
296	5,5	14,2	16,4
391	5,1	18,9	17,5

Из данных таблицы 2 видно, что первичный УПС при температуре 240°C сохраняет свои вязкостные свойства в течение 30 мин., тогда как время термостабильности для вторичного УПС из ОЭЭО (партии 151, 224 и 269) составляет менее 20 мин. Переработка такого материала методом литья под давлением критична, поскольку время термостабильности для литьевых термопластов должно быть не менее 20 мин [7].

В табл. 3 приведены физико-механические характеристики испытанных партий вторичного УПС.

Состав модельных систем для изучения влияния модифицирующих добавок на свойства ударопрочного полистирола приведен в табл. 4.

Таблица 4. Составы модельных композиций на основе первичного УПС.

№ композиции	Состав композиции, масс. %
1	УПС + 5 масс.% н-ПП
2	УПС + 10 масс.% н-ПП
3	УПС + 15 масс.% н-ПП
4	УПС + 5 масс.% СЭБС
5	УПС + 10 масс.% СЭБС
6	УПС + 15 масс.% СЭБС
7	УПС + 5 масс. % н-ПП +5 масс.% СЭБС
8	УПС + 5 масс. % н-ПП+ 5 масс.% м-ПС
9	УПС + 5 масс. % н-ПП+ 5 масс.% м-ПП

Прежде всего, изучили влияние содержания н-ПП в композиции с УПС на механические характеристики образцов. Результаты испытаний представлены на рис. 3. Показано, что с увеличением содержания н-ПП в композиции ударная вязкость несколько повышается, тогда как предел текучести при растяжении постепенно снижается. Изменение этих показателей не превышает 20% от показателей первичного УПС.

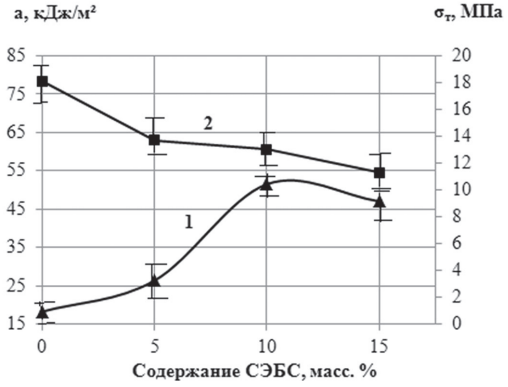

Рис. 3. Зависимость ударной вязкости (*1*) и предела текучести при растяжении (*2*) модифицированного УПС от содержания н-ПП в композиции.

В процессе старения ударопрочного полистирола протекают процессы, приводящие к снижению ударной вязкости и прочности полимера. Поэтому рекомендуется модифицировать вторичный УПС добавками, прежде всего, повышающими ударостойкость материала.

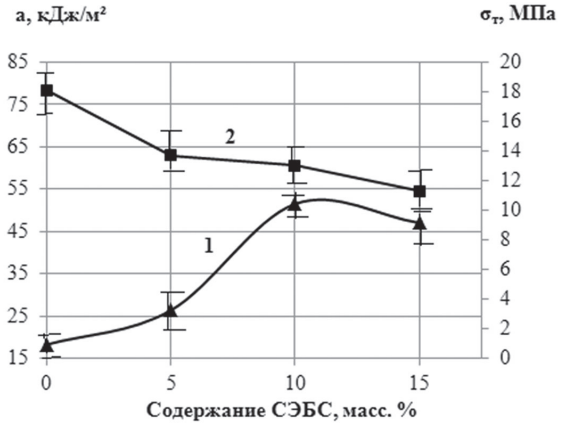

Рис. 4. Зависимость ударной вязкости (*1*) и предела текучести при растяжении (*2*) УПС от содержания СЭБС в композиции.

Известно, что для повышения ударостойкости полистирольных пластиков вводят эластифицирующие добавки, например, сополимеры стирола с полибутадиеном [6, 8]. В случае отходов из ОЭЭО, которые содержат небольшое количество полиолефинов, в частности ПП или ПЭ, в том числе наполненных минеральными наполнителями, в качестве эластифицирующей добавки в данной работе применяли тройной сополимер стирол-этилен-бутадиен (СЭБС). Влияние содержания СЭБС на свойства композиций представлено на рис. 4.

Из рисунка 4 видно, что с увеличением содержания СЭБС в композиции существенно (более, чем в 3 раза) увеличилась ударная вязкость, тогда как предел текучести при растяжении снизился примерно в 1,4 раза. Таким образом, в интервале 5–10 масс.% СЭБС можно повысить ударостойкость композиций на основе первичного УПС при снижении предела текучести при растяжении примерно на 20–26%.

На основании представленных данных выявлена тенденция изменения механических характеристик первичного УПС в присутствии добавок н-ПП и СЭБС.

Представляло интерес изучить совместное влияние модификаторов на механические свойства композиции первичного УПС с 5 масс.% н-ПП. На рис. 5 представлены результаты испытаний композиций.

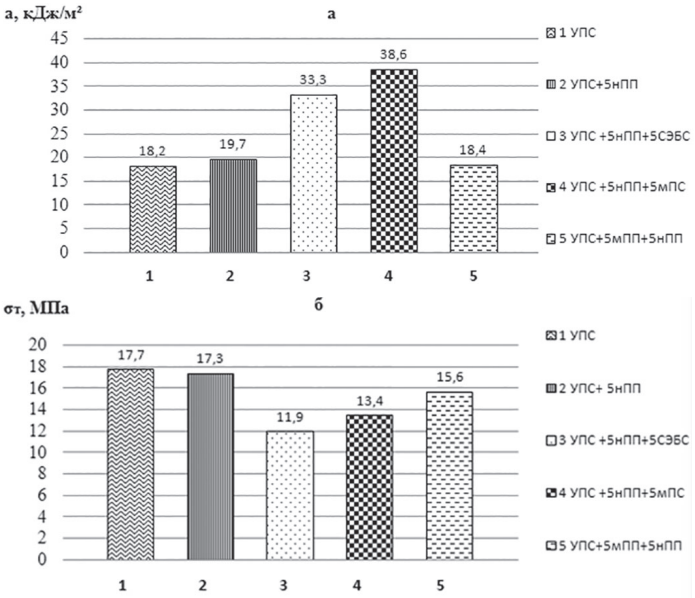

Рис. 5. Изменение ударной вязкости (а) и предела текучести при растяжении (б) от состава композиции УПС + 5 масс. % н-ПП.

Из рисунка видно, что введение 5 масс.% СЭБС в композицию (УПС + 5 масс.% н-ПП) способствует повышению ударной вязкости (в 1,7 раза), но одновременно снижает предел текучести при растяжении композиции (примерно на 30%). Влияние м-ПС в композиции УПС с н-ПП оказалось более существенным: при значительном повышении ударной вязкости (примерно в 2 раза) предел текучести композиции снизился в меньшей степени (на 23%). В то же время введение малеинизированного ПП в качестве совмещающей добавки УПС и наполненного ПП оказало обратное действие: ударная вязкость и предел текучести снизились в композиции, содержащей 5 масс.% н-ПП.

Таблица 5. Коэффициент термостабильности композиций модельной системы на основе УПС.

Параметр	УПС	УПС + 5% СЭБС	УПС + 5% н-ПП + 5% СЭБС	УПС + 5% н-ПП + 5% м-ПС
K	0,95*	1,12*	1,05*	1,07*
Время термостабильности $\tau_т$, мин.	стабилен	стабилен	стабилен	стабилен

* Коэффициент термостабильности через 30 мин. выдержки

Изучение влияния модифицирующих добавок на технологическую термостабильность композиций модельной системы показало, что введение СЭБС в количестве 5 масс.% приводит к некоторому снижению термостабильности системы. Однако в условиях эксперимента композиция остается термостабильной в течение 30 минут выдержки при температуре 240°С. Следует отметить, что в присутствии наполненного ПП в ударопрочном полистироле введение модифицирующих добавок в меньшей степени влияет на технологическую термостабильность композиций. В табл. 5

представлены результаты определения термостабильности композиций модельной системы на основе первичного УПС с модифицирующими добавками.

Сравнение свойств вторичного УПС (табл. 2) и модифицированного 5 масс.% н-ПП первичного УПС показывает, что добавки малеинизированного ПС и СЭБС обеспечивают повышение ударной вязкости композиций в 1,7–2 раза при снижении предела текучести при растяжении примерно на 20–30%.

Следует отметить, что разные промышленные партии вторичного УПС существенно отличаются по ударной вязкости. Поэтому введение добавок, как повышающих ударную вязкость композиций, так и стабилизирующих, необходимо для улучшения комплекса свойств материала.

Наблюдаемая тенденция изменения свойств модельной системы при введении модификаторов позволяет искать пути повышения механических характеристик вторичных полистирольных пластиков в зависимости от требований к материалу.

Показано, что использование небольших концентраций эластифицирующих и совмещающих добавок при модификации вторичного УПС из полимерной составляющей ОЭЭО, включающего наполненный мелом ПП, является эффективным путем улучшения его свойств.

Литература

1. Шафеев М.А. Переработка отходов электронного и электротехнического оборудования // Пластикс: индустрия переработки пластмасс. 2022. N 8(225). С. 16–20.
2. Переработка смешанных отходов [Электронный ресурс]: URL: https://plastinfo.ru/information/articles/165 (дата обращения: 27.03.2024)].
3. Thakur S., Verma A., Sharma B., Chaudhary J., Tamulevicius S., Thakur V.K. Recent developments in recycling of polystyrene based plastics. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry (2018). Doi: 10.1016/j.cogsc.2018.03.011
4. Термоэластопласты (ТЭП): современный полимерный материал [Электронный ресурс]: URL: https://rusplast.com/articles/23669 (дата обращения: 09.04.2024).
5. Laurens Delva Mechanical recycling for dummies [Electronic resource] URL:https://www.ugent.be/ea/match/cpmt/en/research/topics/circular-plastics/mechanicalrecyclingfordummiesv2.pdf (дата обращения: 27.03.2024).
6. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. и др. Эффективный подход к созданию современных композиционных материалов // Полимерные материалы. 2008. N3. С. 4–14.
7. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. Л.: Химия, 1983. 288 с.
8. Friction and Wear Behaviors of HIPS/SBS Polymer Blends [Electronic resource] URL: https://www.researchgate.net/publication/282107442_Friction_and_Wear_Behaviors_of_HIPSSBS_Polymer_Blends (дата обращения: 15.04.2024).