

## Реологични изследвания на модифициран полиетилен с оглед възможностите за вторичната му преработка

Маргарита Филипова

**Abstract:** *Were conducted rheological studies of modified polyethylene low density immediately after aging. Evaluated the possibility of recycling the chambers.*

**Key words:** *polythene, composites, recycling*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Непрестанно растящите количества полимерни отпадъци са едно от най-сериозните предизвикателства пред съвременното общество. Новите технологии на производство позволяват създаването на все по-качествени пластмасови материали. Те притежават ниска плътност, здравина, водо- корозионно- и химическа устойчивост, електроизолационни свойства, а в някои случаи и добра термоустойчивост. Проблемите са свързани не само с големия им обем, но и с тяхната нееднородност и неспособност за разграждане в околната среда, защото не са биоразградими и застрашават живите организми и компонентите на околната среда.

Рециклирането е метод за оползотворяване на отпадъците полимерните изделия отново в производствения цикъл. Например в Германия годишно се рециклират около 600 хил. t пластмаси. Пластмасовите отпадъци могат да бъдат механично рециклирани, при което новите изделия се произвеждат от отпадъци от пластмаси. При химическото рециклиране с осъществява разграждане на пластмасата до нискомолекулни въглеводороди. Това е начин пластмасите да заменят природния суров петрол или въглища при производството на метанол или стомана. Прилага се редукиционен процес на възстановяване на кислорода от желязната руда. При температура от 2 000 °С пластмасите се превръщат във въглерод и водород, които превръщат желязната руда в чугун или стомана. Това е свързано със спестяването на ценни ресурси като газ, нефт или въглища в основните производствени процеси.

Рециклираните пластмаси служат за производство на фибровлакна, текстилни изделия, дрехи, канализационни тръби, настилки, опаковки, подови настилки и подметки на обувки, саксии и др. Освен това производството на тези изделия от рециклирани пластмаси, вместо от изходни мономери може да спести от 80 до 95% от енергията за производство.

Сред полимерните отпадъци у нас значителен дял се пада на полиетиленовите материали, които са едни от най-употребяваните.

Най-перспективният начин за оползотворяване на полиетиленовите отпадъци е повторната им преработка. [1]. Три до петкратната обработка оказва незначително влияние върху свойствата на получаваните изделия. Понижаването на здравината е забележимо едва след шест – до десетократна обработка..

Целта на настоящата разработка е да изследват някои реологични свойства на модифициран полиетилен, които имат значение за оценяване на възможността за рециклиране на тези полимерни продукти. Еластифицирането на полиетилена подобрява голяма част от якостните му показатели [2,3]. Реологичните свойства имат най-голямо значение при оценката за възможността за вторично преработване на полиетиленовите смеси, защото всички най-важни процеси протичат в разтопено състояние. Освен икономическа изгода този процес има съществен принос към съхраняването на природната среда.

## МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Използвани са:

- полиетилен висока плътност (ПЕВП), марка "Булен" с индекс на стопилката 2.41g/10min. Като еластомерни модификатори са използвани бутадиенстиренов каучук, марка "Булекс –1500", 1,4-полицисизопренов каучук, етилен-пропилен-диенов каучук, бутадиен нитрилен каучук и 1,4полицис-бутадиенов;

- полиетилен ниска плътност (ПЕНП), марка "Ропотен" произведен в "Нефтохим" АД – Бургас, съгласно БДС 10086 – 82, чрез полимеризация на етилен в автоклавни реактори при високо налягане и средна температура в присъствие на инициатори – органични пероксиди. Дебелината на фолийните материали е от 0,05 до 0,12 mm;

-технологични отпадъци (скрап) от производството на фолийни опаковъчни материали, предоставен от „Асенова Крепост“ АД, Асеновград:

Като еластомерни модификатори са използвани бутадиенстиренов каучук, марка "Булекс –1500", 1,4-полицисизопренов каучук, етилен-пропилен-диенов каучук, бутадиен нитрилен каучук и 1,4полицис-бутадиенов. Съдържането на еластомерните модификатори е 12,5 мас. %.

Облъчването е извършено на въздух с кобалтов източник <sup>60</sup>Co с дози от 50 до 250 kGy и мощност на дозата 50 и 150 Gy/hr.

Пробите, подложени на естествено стареене, са оставени в естествени условия в продължение на 6 години..

Реологичните индекси са определяни при натоварване 5 kg, съгласно ISOTK-64. Използван е капиларен вискозиметър със стандартна дюза – диаметър 2 mm, при стандартни условия (налягане и температура) за времето от 10 минути по формулата:

$$I = \frac{m \cdot 10}{t}, g/10 \text{ min} \quad (1)$$

където m е масата на изтеклата стопилка за определено време, g;

t – времето за изтичане на масата m, min.

Диференциалният термичен анализ е проведен с използването на дериватограф модел ОД-102 в температурния интервал 0-750<sup>0</sup>С във въздушна среда, като температурата линейно се повишава със скорост 2<sup>0</sup>С/min.

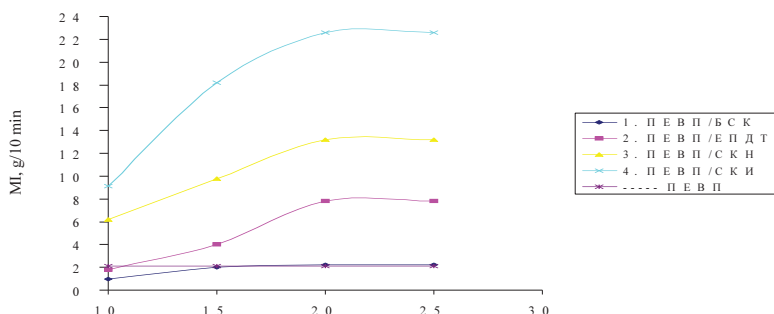
## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За охарактеризиране преработваемостта на изследваните композиции са определени съответните реологични индекси (табл. 1) в температурен интервал 170 - 190<sup>0</sup>С, който съответства на най-често използвания температурен режим на екструдирани и леене под налягане ПЕВП [1].

Таблица1. Реологични индекси на стопилка на ПЕВП и ЕПЕ

T, °C	ПЕВП пред и /след стареене	ПЕВП/БСК преди/сле д стареене	ПЕВП/ЕПДТ преди/след стареене	ПЕВП/СКИ преди/сле д стареене	ПЕВП/СКН преди/сле д стареене
	RI, g/10 min	RI, g/10 min	RI, g/10 min	RI, g/10 min	RI, g/10 min
170	1,39	1,51/1,38	2,86/2,64	9,66/9,33	8,99
180	1,65	1,74/1,66	5,63/5,38	13,73/13,5	10,77
190	2,16	2,67/2,53	7,96/7,72	24,32/24,1	13,10

Стойностите на индекса на стопилката зависят от времето на предварително пластициране на еластомерите, което е указание за облекчена преработваемост на еластифицираните състави, свързано и с по-нисък разход на електроенергия (фиг.1).



Фиг. 1. Реологични индекси за ЕПЕ от времето на пластициране

Диференциалният термичен анализ, проведен в температурния интервал 0–750<sup>0</sup> С показва наличието само на един ендотермичен пик, който отговаря на интервала на топене на кристалната фаза и четири екзотермични пика, които свидетелстват за протичане на окислителни процеси, табл. 2.

Таблица 2. Температура на топене и термоустойчивост на ПЕВП и ЕПЕ преди и след стареене

състав	ΔH		Tt, °C	
	изх. смес	вторич. смес	изх. смес	вторич. смес
ПЕВП	0,057	0,011	161	160
ПЕВП/БСК	0,056	0,004	158	120
ПЕВП/ЕПДТ	0,052	0,008	156	144
ПЕВП/СКИ	0,054	0,009	160	153
ПЕВП/СКН	0,033	0,009	160	160

От данните в таблицата се вижда, че еластомерите почти не променят температурата на топене на изходния ПЕВП. Успоредно с това намалява и енталпийният фактор ΔH, който е по-нисък при всички еластифицирани състави, преди и след стареене.

Установено е, че добавените модификатори, както и при свежата изходна смес, затруднява кристализационните процеси, в резултат на което понижават температурите на топене и кристализация в термопласта. Вторичните полиетиленови смеси показват освен пиковите, характерни за ПЕВП, допълнителни пикове, което се обяснява с протичането на различни деградационни процеси и неефективно сортиране или присъствие на примеси.

Наблюдава се изместване на пиковите на топене на полиетилена към по-ниските температури. Добавянето на модификатор води до омрежване, което намалява в известна степен деструкцията на смесите, тъй като пиковите на

модифицираните смеси са изместени в по-малка степен към по-ниските температури.

Когато се обсъжда влиянието на облъчването върху температурата на топене може да се приеме, че топенето в необлъчената проба започва при условията на термодинамично фазово равновесие, т.е. когато свободната енергия на Gibbs за кристалната фаза се изравни с тази на аморфната (табл.3)

Таблица 3. Температура на топене и термоустойчивост на облъчени ПЕВП и ЕПЕ преди и след стареене

състав	ΔH		T <sub>т</sub> , °C	
	изх. смес	вторич. смес	изх. смес	вторич. смес
ПЕВП	0,057	0,011	190	178
ПЕВП/БСК	0,056	0,003	120	114
ПЕВП/ЕПДТ	0,052	0,007	180	174
ПЕВП/СКИ	0,054	0,009	160	154
ПЕВП/СКН	0,033	0,009	160	156

При облъчване с дози до 100 кGу радиационните дефекти се съсредоточват предимно в аморфните области и това допринася за изменение на енергийното им съдържание, т.е. на енталпията им повече, отколкото за изменение броя на връзките или възможните конформации на молекулите и степените им на свобода – т.е. на ентропията.

При облъчване с дози над 100 кGу се наблюдават промени в структурата на кристалните области, защото γ-квантите получават енергия, достатъчна за атакуване на тези области [5]. Облъчването с високоенергетични лъчения винаги има топлинен ефект поради взаимодействието на вторичните електрони с полимерните молекули и протичането на процеси на съшиване и деструкция, които са екзотермични.

Изключение прави само сместа ПЕВП/ЕПДТ, при която се отчита, както повишаване на температурата на топене, така и нарастване на ентропийния фактор след облъчване. Това потвърждава протичането на допълнителна кристализация на аморфната фаза и намаляване вътрешната дефектност на надмолекулните образувания. Възможно е формирането на съвместни кристални образувания от двата сродни по структура полимера.

Еластомерните модификатори влияят и върху активиращата енергия на вискозното течение и ефективния вискозитет на необлъчените и облъчени състави.

Известно е, че температурната зависимост на вискозитета се описва най-точно с експоненциалната формула на Френкел-Ейринг-Арениус [2]

$$\eta = A.e^{\frac{U}{RT}} \quad (2)$$

където  $U$  е свободната активираща енергия на вискозно течение;

-  $R$  – газовата константа;

-  $T$  – абсолютната температура.

Логаритмичният вид на това уравнение е:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{U}{RT} \quad (3)$$

В табл. 4 са дадени изчислените стойности на ефективния вискозитет и активиращата енергия на вискозно течение за ПЕВП и ЕПЕ при различни температури:

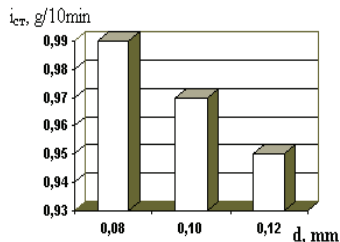
Таблица 4. Ефективен вискозитет и активираща енергия на вискозно течение за ПЕВП и ЕПЕ

Композиция	Т, °C	ln $\eta_{\text{еф}}$ , Pa.s		E, kJ/mol K	
		необлъчени преди /след стареене	облъчени преди /след стареене	необлъчени преди /след стареене	облъчени преди /след стареене
ПЕВП	17 0	9,8/9,9	9,9/10,1	23,8/19,04	24,0/19,0
ПЕВП/БСК		9,7/9,9	9,8/9,9	23,6/19,01	23,8/19,0
ПЕВП/ЕПДТ		9,0/9,1	9,2/9,4	22,0/17,91	22,4/17,9
ПЕВП/СКИ		7,9/8,0	8,2/8,4	19,2/15,1	19,9/15,9
ПЕВП/СКН		8,1	8,1/8,3	19,4/15,4	19,7/15,7
ПЕВП	18 0	9,6/9,8	9,7/9,9	23,4/18,72	23,6/18,5
ПЕВП/БСК		9,5/9,7	9,6/9,7	23,2/18,70	25,1/20,0
ПЕВП/ЕПДТ		8,4/8,6	8,7/8,8	20,4/15,4	21,1/16,8
ПЕВП/СКИ		7,5/7,6	8,0/8,2	18,3/14,64	19,4/15,3
ПЕВП/СКН		7,8/7,8	8,0/8,2	18,9/14,80	19,6/15,5
ПЕВП	19 0	9,3/9,4	9,5/9,7	22,7/18,0	23,1/18,6
ПЕВП/БСК		9,1/9,3	9,1/9,3	23,1/18,70	24,2/19,2
ПЕВП/ЕПДТ		8,1/8,3	8,6/8,8	19,7/15,6	20,8/15,9
ПЕВП/СКИ		6,9/7,3	7,0/7,2	16,8/13,44	17,1/13,6
ПЕВП/СКН		7,6/7,8	8,1/8,3	18,5/14,7	19,7/15,5

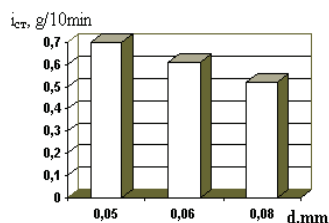
Активиращата енергия на вискозното течение зависи в голяма степен от гъвкавостта на макроверигите и факторите, които влияят върху нея. При всички еластифицирани състави се установяват понижени стойности на активиращата енергия на вискозното течение и на ефективния вискозитет в сравнение с изходния ПЕВП. Това показва, че и при трите изследвани температури се понижават потенциалните бариери за осъществяване на процеса течение.

Образуваната под действие на облъчването пространствена мрежа в еластифицираните състави също оказва съществено влияние на техните реологични свойства: понижават се стойностите на ефективния вискозитет и нараства активиращата енергия на вискозно течение, което показва необходимостта от допълнително количество енергия за разрушаване на пространствената мрежа. При съставите подложени на стареене тези стойности активиращата енергия на вискозно течение се понижава средно с 20%, а ефективният вискозитет слабо нараства.

За фолийните материали от полиетилен ниска плътност са определени индексите на стопилка ( фиг. 2 и 3.)



Фиг.2. Индекс на стопилка на фолио от ПЕНП.



Фиг.3. Индекс на стопилка на фолио от ПЕНП – регенерат.

Индексите на стопилка имат по – високи стойности за първичния ПЕНП. Освен това индекса на стопилка е най – голям за фолийните материали с най – малка дебелина. Ако се приеме индекса на стопилка като характеристика за преработваемостта и течливостта на полимерния материал става ясно, че икономически е по – изгодно да се преработва първичен ПЕНП. На практика обаче, преработката на регенерата от различни полиетиленови отпадъци е много ефективна, когато се извършва в затворен производствен цикъл. Такава понастоящем е практиката в много предприятия, преработващи полиетиленови отпадъци.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвана е течливостта на еластомерните композити при различни температури. При еластифицираните композити са понижени енергетичните бариери за осъществяване на процеса течене. При облъчване в композитите се формира пространствена мрежа, която изисква допълнителна енергия за разрушаването ѝ.

Еластифицираният полиетилен висока плътност може да се преработва по същите методи , както ПЕВП , като е препоръчително γ-облъчването се извършва след формване на изделията.

При облъчените композитни състави, претърпели стареене, активиращата енергия на високното течене се понижава и тези състави по-лесно могат да се подложат на рециклиране.

Преработката на вторични фолийни материали от ПЕНП може да бъде ефективна, когато се провежда в затворен цикъл.

Структурните промени, протекли в рециклираните композити ги правят негодни за употреба както в първоначалното им приложение, но има възможност продуктите на вторичната преработка да се използват по друго предназначение.

Изследваните полиетиленови състави могат да бъдат успешно подложени на вторична преработка. Рециклирането на пластмасови изделия е начин за съхраняване на ценни суровини и материали и включването им отново в

производството. За достигане на високи нива на рециклиране и оползотворяване на различните пластмаси трябва да се стимулира разделното събиране на тези материали, а депонирането да се превърне само в краен вариант за обезвреждане.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

[1] Хусаинов С.И. , А.Д.Левинзон, Реологичные свойства композицией на основе каучуков и ПЭ, Тез.докл. 15 Всес. Симп. по реологию,Одеса,1990, с.103

[2] Filipova M. q S. Vasileva, Elastification of polyolefins with butadienstyrene and polyisoprene elastomer, Filipova M., Journal of the University of Chemical Tehnology and Metallurgy, XXXVII,I (2002), p.65 – 72

[3] E.Terlemesian, I.Borovanska, S. Vasileva, “ Influence of compounding with elastomers on the mechanical properties of polyethylene/ polypropylene blends”, 5<sup>th</sup> Central European Conference Plastic Recycling and Recovery, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wroslaw, 2006; October 18-20, 173-177

[4] Натов М.А., Преработка на пластмасите, София,Техника,1976,с.153

[5] Свойства модифициранного эластомерами  $\gamma$  – облученного полиэтилена высокой плотности, Филопова М.,М. Харалампиев, Пластические массы, №4, 2001, с.18 - 20

#### **За контакти:**

доц. д-р Маргарита Филипова, Катедра “Екология и опазване на околната среда”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888418, e-mail: mfilipova@uni-ruse.bg

**Докладът е рецензиран.**