

УДК 620.197.03

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ
З ПОКРАЩЕНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИНазаренко В. В.¹, Березненко Н. М.¹, Новак Д. С.¹, Скрипник С. П.²¹ Київський національний університет технологій та дизайну² Чернігівський національний технологічний університет

Мета. Розробити та дослідити композиції на основі вторинного поліетилену з покращеними оптичними властивостями.

Методика. Використано метод модифікації полімерних композиційних матеріалів шляхом введення добавок.

Результати. В статті описано вплив введеного оптичного відбілювача на реологічні властивості композиції. Розглянуто природу і характер взаємодії агломерату з концентратом модифікуючої добавки. Показано, що модифіковані зразки мають кращу білизну (яскравість) і при цьому не втрачають своїх фізико – механічних показників.

Наукова новизна. Досліджено вплив складу і кількості модифікуючої добавки на колірну характеристику зразків вторинного поліетилену. Це дозволяє регулювати характер кольору (білизни) у вторинному матеріалі і дає можливість одержати матеріал з необхідним спектром властивостей.

Практична значимість. На основі літературного аналізу та практичних досліджень запропоновано заходи для отримання композицій на основі вторинного поліетилену з покращеними оптичними властивостями

Ключові слова. поліетилен, оптичні відбілювачі, модифікуючі добавки

Одним з найбільш відчутних результатів антропогенної діяльності є утворення відходів, серед яких відходи пластмас займають особливе місце в силу своїх унікальних властивостей. Значне забруднення навколишнього середовища відходами, що містять полімерні матеріали, обумовлено постійним зростанням асортименту та кількості виробів з цих матеріалів, що робить проблему утилізації відходів однією з найактуальніших у світі.

Повторне використання побутових і промислових відходів (рециклінг) дозволяє не тільки запобігти забрудненню навколишнього середовища, але і дає можливість знизити собівартість готової продукції за рахунок використання більш дешевої вторинної сировини, зменшити витрати первинних полімерів, зберегти природні ресурси (нафту, газ), які використовують при синтезі полімерів.

Найбільш крупнотонажним видом полімерних відходів являються відходи ПЕ (поліетилену). Це передусім відходи плівки та погонажних виробів. Існують різні методи утилізації вторинної ПЕ сировини, із яких найбільш перспективним являється їх

повторне плавлення і переробка в агломерат або гранулят. Для отримання продукції з потрібним спектром властивостей необхідна модифікація вторинних полімерів з метою покращення експлуатаційних характеристик: зовнішнього виду, оптичних показників, термостабільності. Це дозволить значно розширити область використання вторинних полімерних ресурсів на основі ПЕ.

Постановка завдання

Методи модифікації вторинних ПЕ можна розділити на хімічні (зшивання, введення різних добавок) і фізико-хімічні (введення органічних і мінеральних наповнювачів). Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки. Тому при виборі методу необхідний комплексний підхід з урахуванням техніко-економічних, соціальних та екологічних факторів.

В останні роки особливо актуальною є модифікація різних властивостей вторинних ПЕ шляхом введення добавок, які забезпечують отримання композиційного матеріалу з заданими властивостями. Це дозволяє покращити технологічні і експлуатаційні показники готового продукту, знизити собівартість виробу на його основі, вирішити проблему утилізації полімерних відходів [1].

Зміна властивостей вторинного ПЕ при переробці однорідних полімерів – відносно проста задача, якщо їх структура зберіглася і ні під час виготовлення, ні під час первинного використання не було значної деструкції [2]. Зрозуміло, що процес деструкції, наслідком якого можуть бути структурні та морфологічні зміни, викликані зменшенням молекулярної маси, утворенням розгалужень, інших хімічних груп і т. п., призводить до суттєвого погіршення фізичних властивостей.

Якщо вторинні матеріали, які зберегли свої властивості, можуть бути використані в тих же цілях, що і первинні полімери, то спектр застосування вторинних матеріалів значно звужується. Тому при механічній повторній переробці однорідних полімерів завдання полягає в тому, щоб уникнути подальшої деструкції в ході технологічного процесу, тобто запобігти погіршенню властивостей кінцевого матеріалу. Цього можна досягти правильним вибором обладнання для переробки, умов переробки і введенням стабілізаторів та модифікуючих добавок [3].

Результати досліджень

Механічна переробка ПЕ займає важливу позицію в індустрії вторинної переробки, оскільки основна частка вторинної продукції припадає на поліетилен, а відносна легкість їх збору обумовлює просту і економічність. Головним джерелом

вторинного ПЕ є ємності для рідин і пакувальна плівка, елементи виробів побутового призначення, крім того, збільшується обсяг вторинної переробки тари з-під автомобільного палива. В цих випадках молекулярна маса виробів з ПЕ залишається досить високою, тому що деструкція, яка відбувається в цьому матеріалі, при короткостроковому впливу температури незначна [4]. А значить, властивості вторинно переробленого матеріалу близькі до вихідного полімеру. У табл. 1 наведено порівняння фізико-механічних властивостей зразків поліетилену, отриманих з перероблених пляшок і зразків з первинного полімеру. З наведених даних видно, що більшість властивостей не мають суттєвих відмінностей.

Як зазначалося вище, це результат відсутності істотної деструкції, хоча деяка зміна будови все ж, можливо, мала місце під час вторинної переробки; на це вказує розширення молекулярно-масового розподілу. На збільшення жорсткості вторинного матеріалу вказує те, що значно зменшується відносне видовження при розриві і зростає модуль пружності зразків.

Таблиця 1

Порівняння властивостей первинного та вторинного поліетилену

Властивості	Вихідний ПЕ	Вторинно перероблений ПЕ
Модуль пружності при розтягу, МПа	596	640
Міцність при розтягу, МПа	33,7	34,2
Відносне видовження при розриві, %	69,7	36,9
Ударна міцність, Н	135	120
Молекулярна маса	236100	238600
Полідисперсність	7,47	7,94

Відмінності, які видно з даної таблиці, можуть бути результатом невеликих змін у структурі та морфології, на що вказує, наприклад, розширення молекулярно-масового розподілу. Зокрема, при переробці розплаву ПЕ можуть відбуватися як розриви ланцюгів (зі зменшенням молекулярної маси), так і розгалуження (зі збільшенням молекулярної маси).

Повторно перероблені полімери витримують два-три цикли переробки, і в кожному з них плавлення викликає додаткову деструкцію матеріалу. Крім того, збільшення кількості вдруге перероблених полімерів і використання сумішей з вдруге перероблених і первинних матеріалів веде до того, що значна частка рекуперованих

пластиків переробляється знову і знову. Це означає, що властивості таких багаторазово перероблених полімерних матеріалів постійно змінюються зі збільшенням числа циклів переробки в бік їх погіршення. Наприклад, в табл. 2 показані зміни деяких властивостей зразка з ПЕ після 15 циклів вторинної переробки методом лиття під тиском [5].

Із представлених даних можна зробити висновок, що зміни механічних властивостей відносно невеликі, хоча показник текучості розплаву зменшується значно. Останню обставину можна пояснити сильною залежністю в'язкості від молекулярної маси і це означає, що оброблюваність матеріалу істотно змінилася. Зміна характеристик у відсотковому відношенні наведена в табл. 2.

Таблиця 2

Зміна характеристик у відсотковому відношенні

Властивості	Зміна властивостей, %
Модуль пружності	-8,2
Границя текучості	-3,0
Видовження	-20,7
Ударна в'язкість (по Шарпі)	+12
Показник течії розплаву	-60,5

Аналіз даних таблиці показує, що властивості вторинного ПЕ залежать не тільки від зміни властивостей утилізованих продуктів, але і від характеру і числа циклів переробки. Надійним шляхом рішення проблеми створення якісних полімерних матеріалів і виробів із вторинного ПЕ являється модифікація, мета якої екранування функціональних груп, активних центрів старіння хімічними або фізико – хімічними методами, і створення однорідного по структурі матеріалу з заданими властивостями.

Створення композиційних матеріалів має дві мети: по-перше, здешевлення матеріалів, які одержують з первинних та вторинних полімерів, по – друге, надання даним матеріалам бажаного комплексу властивостей, у тому числі підвищеної міцності при розтягуванні, стабільності, прозорості, теплостійкості, пластичності, електричних властивостей, красивого зовнішнього вигляду і т.д. [6].

Необхідно з самого початку звернути увагу на те, що в одній композиції ніколи не вдається досягнути всіх вказаних позитивних властивостей. Більше того, надання системі тих чи інших властивостей часто супроводжується і появою негативних явищ, наприклад ускладнень таких як збільшення або зменшення в'язкості композиції, що

різко ускладнює її переробку в виробі, небажано змінює деякі показники фізико – механічних властивостей системи.

Основним фактором, який визначає технологічні і експлуатаційні властивості суміші полімерів є їх поєднання. Поєднання в термодинамічному відношенні – це здатність двох компонентів утворювати однофазні системи. Поєднання в експлуатаційному (технологічному) відношенні - це здатність двох полімерів, хоча і нерозчинних один в одному, утворювати суміші, які зберігають свою структуру і властивості протягом часу, який визначається технологічною чи експлуатаційною необхідністю. Необхідно відмітити, що остаточний вплив на зміну структури і властивостей вторинних поліолефінів здійснює окислювальна та термоокиснювальна деструкція.

Виходячи з цього модифікуючі добавки, які входять в склад композиції повинні відповідати наступним вимогам: мати здатність поєднуватися з полімером, або диспергуватися в ньому і створювати однорідну по властивостях композицію, добре змочуватися розчином або розплавом полімеру, забезпечувати стабільність властивостей при зберіганні, переробці, експлуатації матеріалів.

При введенні модифікуючої добавки в вигляді рідини (модифікація із розчину) в полімерну композицію використовують полімер в порошкоподібному стані. При цьому готова суміш набуває вигляду гранул за рахунок коагуляції частинок порошку рідиною. При даному виді змішування проводять попереднє змішування на високошвидкісному вихровому змішувачі та готову суміш пластикують в екструдері.

При модифікації із розплаву модифікуючу попередньо гомогенізовану суміш вводять безпосередньо в екструдер. Даний вид змішування забезпечує високу якість змішування [7]. Однак даний процес не знайшов широкого застосування через великі матеріальні затрати, які необхідно виконати для забезпечення даного виду змішування.

Просте змішування набуло найбільшої популярності завдяки простоті конструкцій та забезпечення належної якості змішування. Даним видом змішування полімерів змішують найрізноманітніші гранульовані та порошкоподібні матеріали. Вихідною сировиною є гранули або крихта. Попереднє змішування відбувається в змішувачах барабанного або закритого типу з наступною гомогенізацією в екструдері.

Оптичні відбілювачі це флуоресцентні відбілюючі речовини. Відбілювачі оптичні – безбарвні, або слабозабарвлені органічні сполуки, що володіють здатністю поглинати УФ складову сонячного світла (300-400 нм) і перетворювати отриману енергію у видиме

світло, переважно в блакитну або фіолетову частину спектра (400-500 нм), що збільшує оптичний ефект білизни матеріалу.

Дія оптичних відбілювачів, а саме сонгноксу 1010 базується на тому, що випромінюване ними світло компенсує недолік синіх променів у світлі, що відображається матеріалом (в цьому їх корінна відмінність від хімічних підбілювачів, напр. ClO_2 , H_2O_2). На відміну від підсинювання ультрамарином ("синькою"), при якому зменшення жовтизни відбувається через часткове поглинання світла в жовто-червоній області спектру (однак при цьому знижується яскравість), при відбілюванні відбілювачами оптичними завдяки флуоресценції різко збільшується інтенсивність відбиваного світла в фіолетово-синій частині спектра. Висока білизна і яскравість досягаються обробкою матеріалу відбілювачами оптичними в кількості 0,001-0,1% від його маси і особливо проявляються при денному світлі і УФ освітленні [8].

Збільшення ефективності процесу переробки досягається передусім оптимізацією технологічних параметрів формування виробів: збільшенням числа обертів черв'яка, підвищенням температури по зонах екструзійного обладнання. Це забезпечує кращу гомогенізацію розплаву, скорочує тривалість цієї стадії, підвищує продуктивність екструзійного агрегату. Однак при цьому збільшується небезпека механічної і термоокиснювальної деструкції полімеру, що переробляється. Оптичні відбілювачі необхідно додавати на стадії попереднього змішування. Якщо змішувальне обладнання відсутнє, то оптичні добавки дозуються безпосередньо в зону завантаження за допомогою дозуючого шнека у кількості до 2 % від загальної маси композиції. Також до суміші додаються допоміжні матеріали (ультрамарин та діоксид титану) для посилення дії оптичного відбілювача та термостабілізатор для покращення термостабільності вторинної сировини.

Найбільш доступним способом кількісної оцінки кольорних характеристик аналізованих зразків є система R, G, B. Дослідження проводилося методом визначення відтінку кожного зразку в цій системі координат, тобто системи червоного (R), зеленого (G) то синього (B) кольорів. Згідно даної класифікації відтінків кожна складова системи кодується в діапазоні від 0 до 255 в різних просторах кольорів. Комбінація коду R.0, G.0, B.0, утворює ідеально чорний колір, комбінація коду R.255, G.255, B.255, утворює ідеально білий колір. В роботі визначено кодові комбінації відтінків усіх досліджуваних зразків.

Встановлено, що відтінки досліджуваних зразків мають наступне кодове відображення:

Немодифікований вторинний ПЕ: R- 145, G- 139, B: 127

Вторинний ПЕ + 1 % модифікуючої добавки: R- 173, G- 155, B- 151.

Вторинний ПЕ + 2 % модифікуючої добавки: R- 197, G- 180, B- 176.

Отже, для зразків з модифікуючою добавкою спостерігається збільшення розсіювання в червоною, зеленою і синіх областях спектра R, G, B.

Для кількісної оцінки даних кодових колірних характеристик зразків використовується коефіцієнт яскравості, що дає можливість опосередковано визначити ступінь білизни матеріалу.

Яскравість (або коефіцієнт яскравості) – світлова характеристика тіл. Це відношення сили світла, що випромінюється поверхнею в одиницю тілесного кута до площі її проекції в площині, перпендикулярній напрямку спостереження. У відсотковому співвідношенні до вихідного (немодифікованого) зразка спостерігається динаміка покращення яскравості [9].

Висновки

Вивчено композиції на основі агломерату вторинного ПЕ модифікованого концентратом оптичного відбілювача. Описано вплив введеного модифікатора на реологічні властивості композиції. Розглянуто природа і характер взаємодії агломерату з концентратом модифікуючої добавки, які визначають комплекс властивостей отриманої композиції. Показано, що модифіковані зразки мають кращу білизну (яскравість) і при цьому не втрачають своїх фізико – механічних показників.

Список використаних джерел

1. Пахаренко В. А. Переработка полимерных композиционных материалов. К.: Воля, 2006. – 243 с.
2. Дж. Уайт, Д. Чойд. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. К.: Профессия, 2006. – 96 с.
3. Гуль В. Е, Акутин М. С. Основы переработки пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 400 с.
4. Шварц О., Эбелинг Ф. В., Фурт Б. Переработка пластмасс. Санкт-Петербург, 2005. – 55 с.

References

1. Pakhareno, V.A. (2006). *Pererabotka polimernykh kompozitsionnykh materialov [Processing of polymer composite materials]* Kyiv: Volia. [in Russian].
2. Dzh. Uayt & D. Choyd (2006). *Polietilen, polipropilen i drugie poliolefiny [Polyethylene, polypropylene and other polyolefins]* Kyiv: Professia. [in Russian].
3. Gul, V.Ye & Akutin, M.S. (1985). *Osnovy pererabotki plastmass [Basics of plastics processing]* Moscow. [in Russian].
4. Shvarts, O., Ebeling, F.V. & Furt, B. (2005). *Pererabotka plastmass*

5. Суберляк О. В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. / Суберляк О. В., Баштанник П. І. – Київ.: 2006. – 270 с.
6. Джон Шайер. Рециклінг пластмасс: наука, технології, практика. Санкт-Петербург, 2012. – 210 с.
7. Кербер М. Л. Физические и химические процессы при переработке полимеров. / Кербер М. Л., Буканов А. М., Вольфсон С. И., Горбунова И. Ю., Кандырин Л. Б., Сирота А. Г. // Санкт – Петербург, 2013. – 240 с.
8. Максанова Л. А. Полимерные соединения и их применение / Максанова Л. А., Аюрова О. Ж. // Улан-Удэ. 2005. – 463 с.
9. Савчук А. П. Композиційний матеріал на основі вторинного поліетилену високого тиску з покращеними оптичними властивостями / Савчук А. П., Шаповал О. В., Пахаренко В. О., Березненко Н. М., Савченко Б. М. // Вісник КНУТД. – №2(76). – 2014. – С. 17-24.
- [Processing of plastics] Sankt-Peterburg [in Russian].
5. Suberliak, O.V. & Bashtannyk, P.I. (2006). *Tekhnolohiia pererobky polimernykh ta kompozytsiinykh materialiv* [Technologiya pererobki polimernih ta compositesichnikh materialiv] Kyiv. [in Ukrainian].
6. Dzhon Shayer. (2012). *Retsikling plastmass: nauka, tekhnologii, praktika* [Recycling of plastics: science, technology, practice] Sankt-Peterburg. [in Russian].
7. Kerber, M.L., Bukanov, A.M., Volfson, S.I., Gorbunova, I.Yu., Kandyrin, L.B. & Sirota, A.G. (2013). *Fizicheskie i khimicheskie protsessy pri pererabotke polimerov* [Physical and chemical processes in the processing of polymers] Sankt – Peterburg. [in Russian].
8. Maksanova, L.A. & Ayurova, O.Zh. (2005). *Polimernye soedineniya i ikh primenenie*. [Polymeric compounds and their application] Ulan-Ude. [in Russian].
9. Savchuk, A.P., Shapoval, O.V., Pakharenyk, V.O., Bereznenko, N.M., Savchenko, B.M. (2014). *Kompozytsiinyi material na osnovi vtorynnoho polietylenу vysokoho tysku z pokrashchenymy optychnymy vlastyvostyamy* [Composite material on the basis of the second half-letter of the high clamp with the painted optical authorities] *Visnyk KNUTD*. - *Bulletin KNUTD*, 2 (76). [in Ukrainian].

Nazarenko Viktoriya

nazarenko.viktoriya2018@gmail.com

*Kyiv National University of
Technologies and Design*

Novak Dmitriy

novak.knutd@gmail.com

*Kyiv National University of
Technologies and Design*

Bereznenko Natalia

nmbereznenko@gmail.com

*Kyiv National University of
Technologies and Design*

Skrypnyk Sofiya

fishkina@i.ua

*Chernigov National
Technological University*

Исследование композиций на основе вторичного полиэтилена с улучшенными свойствами

Назаренко В. В.¹, Березненко Н. М.¹, Новак Д. С.¹, Скрипник С. П.²

¹ Киевский национальный университет технологий и дизайна

² Черниговский национальный технологический университет

Цель. Разработать и исследовать композиции на основе вторичного полиэтилена с улучшенными оптическими свойствами.

Методика. Использован метод модификации полимерных композиционных материалов путем введения добавок.

Результаты. В статье описано влияние введенного оптического отбеливателя на реологические свойства композиции. Рассмотрены природа и характер взаимодействия агломерата с концентратом модифицирующей добавки. Показано, что модифицированные образцы имеют лучшую белизну (яркость) и при этом не теряют своих физико - механических показателей.

Научная новизна. Исследовано влияние состава и количества модифицирующей добавки на цветовую характеристику образцов вторичного полиэтилена. Это позволяет регулировать характер цвета (белизны) во вторичном материале и дает возможность получить материал с необходимым спектром свойств.

Практическая значимость. На основе литературного анализа и практических исследований предложены меры для получения композиций на основе вторичного полиэтилена с улучшенными оптическими свойствами.

Ключевые слова: полиэтилен, оптические отбеливатели, модифицирующие добавки

Investigation of compositions based on secondary polyethylene with improved properties

Nazarenko V. V.¹, Bereznenko N. M.¹, Novak D. S.¹, Skripnik S. P.²

¹ Kiev National University of Technology and Design

² Chernigov National Technological University

Purpose. Develop and investigate compositions based on secondary polyethylene with improved optical properties.

Methodology. A method for the modification of polymeric composite materials by the addition of additives has been used.

Findings. The article describes the effect of the introduced optical brightener on the rheological properties of the composition. The nature and nature of the interaction of the agglomerate with the concentrate of the modifying additive are considered. It is shown that the modified samples have better linen (brightness) and do not lose their physical and mechanical parameters.

Originality. The influence of the composition and the amount of the modifying additive on the color characteristics of the samples of secondary polyethylene was studied. This allows you to regulate the color (whiteness) in the secondary material and makes it possible to obtain a material with the necessary spectrum of properties.

Practical value. On the basis of the literature analysis and practical research, measures are proposed for obtaining compositions based on secondary polyethylene with improved optical properties.

Keywords: polyethylene, optical brighteners, modifying additives