





МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Федеральное государственное бюджетное учреждение «РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «РОССИЙСКИЙ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (РОСБИОТЕХ)»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

Акционерное общество «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова»

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по результатам научно-исследовательских работ

«Исследование технологических, физико-химических и эксплуатационных свойств полимерных материалов различной химической природы при многократной переработке»

на основании договора № 30/05 от 05 марта 2024 г.

Организация-получатель заключения:

Фонд содействия развитию химической промышленности Адрес: 117218, ГОРОД МОСКВА, УЛИЦА БОЛЬШАЯ ЧЕРЁМУШКИНСКАЯ, 34

Руководители Работ от организаций-исполнителей

Директор ЦКП «Перспективные упаковочные решения

и технологии рециклинга» Директор ИСПМ РАН

Директор ИФХЭ РАН

Первый заместитель генерального директора

АО «Институт пластмасс им. А.Н. Петрова»

Кирш И.А.

Пономаренко С.А.

Буряк А.К.

Андреева Т.И.

Москва 2024

ФГБОУ ВО «РОСБИОТЕХ»

Проректор по научной работе

Руководитель проекта, д.х.н., проф., зав. каф. «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза», директор ЦКП «Перспективные упаковочные решения и технологии рециклинга»

Исполнители:

к.т.н., доц., доц. каф. «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза», ст.н.сотр. лаб. композитных материалов ЦКП «Перспективные упаковочные решения и технологии рециклинга»

К.т.н., доц., доц. каф. «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза»

К.т.н., доц., доц. каф. «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза»

Д.х.н., проф., проф. каф. «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза»

К.т.н., доц. каф. «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза»

К.т.н., ст.н.сотр. ЦКП «Перспективные упаковочные решения и технологии рециклинга»

К.т.н., доц. каф. «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза»

Ст. преп. каф. «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза»

Ассист. каф, «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза»

Ефремова Г.И. подпись

Кирш И.А.

подпись

Банникова О.А.

подпись

Губанова М.И.

подпись

Филинская Ю.А.

Эн ану подпись

Чалых Т.И.

подпись

Безнаева О.В.

fpacuoln подпись

Краснова И.С.

подпись

Шмакова Н.С.

льер

Тверитникова И.С.

подпись

Альхаир А.

Директор НОЦ «Промышлен-Кралечкин Д.С. ный дизайн» подпись Инженер каф. «Промышленный Аросева А.Г. дизайн, технология упаковки и подпись экспертиза» Инженер каф. «Промышленный Зима С.А. дизайн, технология упаковки и подпись экспертиза» Зав. лаб. современного промышленного дизайна и маркетинга ЦКП «Перспективные упакоподпись Кац О.В. вочные решения и технологии рециклинга» Лаборант ЦКП «Перспективные подпись упаковочные решения и техно-Баталова В.В. логии рециклинга» Техник лаб. композитных мате-Михрячев О.И. риалов ЦКП «Перспективные подпись упаковочные решения и технологии рециклинга» Лаборант Детского технопарка Островская В.Д. «Superfood Технологии» подпись Аспирант каф. «Промышлен-Вейберов А. ный дизайн, технология упаподпись ковки и экспертиза» ИСПМ РАН Руководитель проекта, директор, Пономаренко С.А. д.х.н., член-корр. РАН подпись Исполнитель: Мл.н.сотр. лаб. №4 твердотельных Иванов П.Л. химических реакций подпись ИФХЭ РАН Руководитель проекта, директор, Буряк А.К. д.х.н., член-корр. РАН, проф. подпись

Шапагин А.В.

Исполнители:

К.х.н., зав. лаб. структурно-морфо-

логических исследований

К.х.н., ст.н.сотр. лаборатории структурно-морфологических исследований

Подпись

Хасбиуллин Р.Р.

АО «Институт пластмасс»

Руководитель проекта, первый заместитель генерального директора

Исполнители:

К.х.н., директор НИИПМ



Андреева Т.И.

Прудскова Т.Н.

Сокращения и обозначения

- ПС полистирол;
- ПВХ поливинилхлорид;
- ПЭНД (НDPE) полиэтилен низкого давления
- ПЭВД (LDPE) полиэтилен высокого давления
- ПП полипропилен
- ПТР показатель текучести расплава
- σ_p разрушающее напряжение
- ϵ_{p} относительного удлинение при разрыве
- ММ молекулярная масса
- Т_{пл} температура плавления

Технологические свойства	Свойства полимера, которые определяют возможность
полимеров	его переработки в изделия различными технологиями
	(экструзия, литьё под давлением, каландрование, тер-
	моформование и пр.)
	К технологическим свойствам относятся:
	• показатель текучести расплава
	• температура плавления
	• плотность
Эксплуатационные свойства	Свойства полимера, которые определяют способность
полимеров	готового изделия осуществлять свою функцию в соот-
	ветствии с его назначением.
	К эксплуатационным свойствам относятся:
	• относительное удлинение при разрыве
	• разрушающее напряжение при растяжении
	• предел текучести (предел вынужденной эла-
	стичности)
	• индекс желтизны
Свойства, определяющие сте-	Свойства полимеров, которые демонстрируют степень
пень деструкции	деструкции
	• индекс содержания кислородсодержащих групп
	• молекулярная масса

Наименование по-	Определение показателя
казателя	
Показатель текуче-	Масса полимера, вытекающего под давлением стандартного груза
сти расплава (ПТР)	через капилляр стандартного диаметра за 10 минут. Определяет
	способность полимера к вязкому течению. Измеряется в г/10 мин.
Предел текучести	Напряжение, при котором в материале начинают интенсивно
(предел вынужден-	накапливаться остаточные (пластические) деформации. Измеря-
ной эластичности)	ется в МПа.
Температура раз-	Температурный интервал, в котором твердый полимер становится
мягчения	эластичным, а изделие теряет форму.
Температура плав-	Температура, при которой кристаллическая фаза полимера пере-
ления	ходит в текучее жидко-подобное состояние. Снижение темпера-
	туры плавления свидетельствует о частичном разрушении кри-
	сталлической структуры
Молекулярная	Характеристика полимера, которая определяет количество после-
масса полимера,	довательных мономерных звеньев, соединенных между собой хи-
MM	мическими связями в длинные макромолекулы. ММ определяет

	свойства полимера, его эластичность и прочность. ММ составляет
	от нескольких десятков тысяч до нескольких сотен тысяч единиц.
Относительное	Свойство, которое определяет эластичность материала. Опреде-
удлинение при раз-	ляется как удлинение образца от начальной длины до разрыва. Из-
рыве (ε _p)	меряется в %.
Разрушающее	Свойство, которое определяет прочность. Это напряжение уси-
напряжение при	лия, при котором образец в виде лопатки или стренги разрушается
растяжении (σ _p)	на 2 части при растяжении. Измеряется в МПа.
Индекс желтизны	Свойство, которое косвенно связано со степенью старения об-
(ЖИ)	разца. Изменение цвета от прозрачного бесцветного до полупро-
	зрачного белого или желтоватого. Измеряется в условных едини-
	цах или %.
Плотность	Свойство, которое характеризует стабильность структуры поли-
	мера, плотность упаковки макромолекул в аморфных и кристал-
**	лических областях полимера. Измеряется в г/см ³ .
Индекс содержания	Показатель, который свидетельствует о начале процесса разруше-
кислородсодержа-	ния макромолекул и старении полимера. Индекс рассчитывают по
щих групп (ИКГ)	спектрам, полученным методом инфракрасной спектроскопии.
Вторичная перера-	Процесс повторной переработки, включающий предварительные
ботка (рециклинг)	стадии вторичной переработки (сбор, сортировка, мойка, сушка)
	и основные – измельчение и экструзия с получением гранул (грануляция).
Многократная экс-	Процесс последовательной переработки на экструдере одного и
трузия	того же образца от 1 до 10 циклов.
Одношнековый	Технологическое оборудование для переработки полимерных ма-
экструдер	териалов методом экструзии. Представляет собой нагретый мате-
12//1	риальный цилиндр, внутри которого с усилием вращается один
	шнек, передвигающий расплавленный полимер от питателя к
	формующей головке.
Двушнековый экс-	Технологическое оборудование для переработки полимерных ма-
трудер	териалов методом экструзии. Представляет собой нагретый мате-
	риальный цилиндр, внутри которого с усилием вращаются два па-
	раллельно расположенных шнека, передвигающие расплавлен-
	ный полимер от питателя к формующей головке. Для данного ис-
	следования, расплав полимера при переработке подвергается по-
	вышенному напряжению сдвига, с вращением шнеков в одну сто-
	рону, которое моделирует критические зоны промышленных экс-
Конусный экстру-	трудеров. Специальное технологическое оборудование для переработки по-
Конусный экстру- дер	лимерных материалов методом экструзии, представляет собой
μ-μ-γ	особую конструкцию двушнекового экструдера. Шнеки располо-
	жены под углом друг к другу.
Доверительный ин-	Это диапазон значений, который может содержать параметр гене-
тервал	ральной совокупности с определенным уровнем достоверности и
1	рассчитывается с использованием статистических методом обра-
	ботки с учетом полученных результатов испытаний образцов на
	каждую точку критерия.

Обоснование выбранного методологического подхода

Полимеры, используемые для производства упаковки, обладают комплексом технологических свойств, которые определяют возможность их использования для разных технологий производства изделий (литьё под давлением, экструзия пленок, профилей и т.п.), а также комплексом эксплуатационных характеристик, которые определяют их пригодность для использования по назначению в течение гарантийного срока и/или срока эксплуатации.

Полимеры и пластмассы (пластики) обладают большим ресурсом эксплуатации за счет специально введенных стабилизаторов, которые защищают полимеры и изделия от старения под действием тепла, света, кислорода воздуха, влаги, химических реагентов.

В мировой науке и практике изменение свойств полимеров в процессе термо-окислительного, термо-механохимического старения оценивают по изменению величин: показателя текучести расплава, напряжения при разрушении σ_p , относительного удлинения при разрыве ϵ_p , плотности ρ , ударной вязкости, изменению цвета (индекс желтизны YI), химическим изменениям с макромолекулами полимера по ИК-спектрам (FTIR), изменениям структуры по $T_{пл.}$, степени кристалличности и др.

Данная методика является типовой для оценки свойств полимерных материалов и исследований циклов их переработки, что широко описано в научных работах [1-3].

Поскольку свойства полимера в процессе технологического старения за 10 циклов последовательно проводимой экструзионной переработки при одновременном действии нескольких факторов (тепло, механические нагрузки, кислород воздуха) изменяются комплексно, предлагается оценивать изменение технологических и эксплуатационных свойств комплексным критерием технологического старения (КС). Оценивается критерий суммой 6-ти показателей с учетом одинаковой весомости каждого показателя:

- Молекулярная масса.
- Разрушающее напряжение.
- Относительное удлинение при разрыве.
- Индекс содержания кислородсодержащих групп.
- Индекс желтизны.
- Показатель текучести расплава.

Каждый показатель переводится в безразмерную величину и оценивается как единица. За базу сравнения принимается начальный показатель измеряемого свойства до переработки. Тогда первоначальная площадь шестиугольника принимается за $100\,\%$ (рис. 1, синяя кривая). Откладывая на соответствующих осях значения свойств после $10\,$ циклов (рис. $10\,$ оранжевая кривая) можно видеть визуально все изменения. Площадь многоугольника $2\,$ не должна изменяться более, чем на $20\,\%$ от исходной площади, что обеспечивает сохранение технологических и эксплуатационных свойств. Критерий – $20\,\%$ традиционно принимается в химии полимеров на основе анализа данных по старению, приведенных в работах ученых, Гуля В.Е., Заикова Г.Е., La Mantia F.P., Нейман М.В. [4-7].

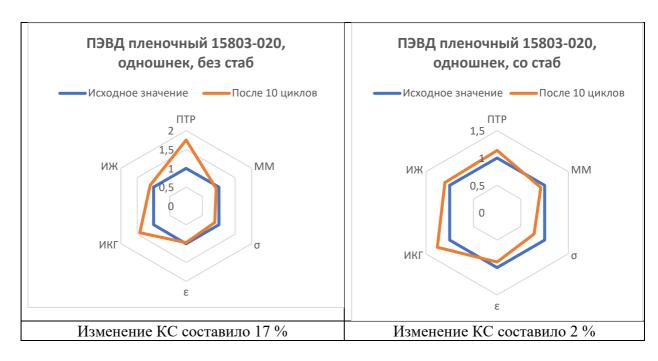


Рисунок 1 — Пример комплексного критерия технологического старения (КС) с изменением параметров 17 и 2%

Готовые изделия после их использования проходят основные стадии вторичной переработки: измельчение и грануляцию. Полученное вторичное сырье в виде гранул имеет комплекс технологических и эксплуатационных свойств для последующей переработки в изделие. Моделирование переработки упаковки проводили методом многократной экструзии полимеров. Сущность метода заключается в применении нескольких циклов переработки гранул методом экструзии и их измельчения с изготовлением образцов для испытаний в виде гранул, стренг, лопаток и пленок. Каждый следующий цикл переработки стренги измельчались и вновь загружались в экструдер для переработки. Выбор экспериментальных образцов в виде пленок, лопаток и стренг, обусловлен следующими причинами [8]:

1. Однородность образцов

Использование лопаток, пленок и стренг позволяет обеспечить более однородные и контролируемые условия для испытаний. Это важно для следующих факторов:

- Сравнимости данных: стандартизированные образцы позволяют получать более точные и воспроизводимые результаты, в отличие от готовых изделий, которые могут иметь различную форму, толщину и структуру.
- Минимизации влияния внешних факторов: при тестировании конечных изделий на свойства материала могут влиять такие факторы, как неоднородность толщины стенок, присутствие красителей и добавок, а также дизайн изделия.

2. Стандарты и методики тестирования

Международные стандарты, такие как ISO и ASTM, предусматривают использование образцов определенной формы для испытаний свойств полимеров. Так, например, ASTM D638 - стандартный метод испытания на растяжение пластмасс, использующий стренги или образцы типа «dogbone» для определения механических свойств, ISO 527-2 - определяет методы испытаний на растяжение пластиков, используя подобные стандартизированные образцы.

3. Точность и воспроизводимость

Использование стандартных образцов, таких как лопатки и стренги, позволяет:

- Точно контролировать параметры испытаний: толщина, ширина и длина образцов строго регулируются, что минимизирует вариации.

- Воспроизводимость результатов: результаты, полученные на стандартизированных образцах, легче воспроизводить и сравнивать между различными лабораториями и исследованиями.
 - 4. Научные публикации и исследования

Научные статьи содержат испытания стандартизированных образцов. Это подтверждается множеством работ, в которых анализируются свойства переработанных полимеров [9-12].

Таким образом, использование лопаток, пленок и стренг для исследований свойств полимеров при многократных циклах переработки обосновано научными требованиями и международным опытом, обеспечивающими точность, воспроизводимость и удобство проведения испытаний, а также экономичность и снижение объема используемого материала.

Цель работы – установить допустимое количество циклов вторичной переработки полимеров без существенной потери их свойств для подтверждения перерабатываемости вторичного полимерного сырья, сопоставимой с перерабатываемостью первичного материала.

Для определения количества циклов вторичной переработки полимеров необходимо провести исследования различных типов марок. Именно марки формируют различные типы изделий из полимеров. Виды изделий, выпускаемых из различных типов марок полимерных материалов, представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

таолица т.	
Тип марки полимера	Выпускаемые изделия
Экструзионный	Пленка, лист, термоформованный лоток и др. изделия, стакан,
(пленочный),	пакеты
экструзионно-	
выдувной	Бутылки, емкости, профили, бочки, бидоны
Литьевой	Емкости, стакан, лотки, бытовые изделия, бутылки, с/х изделия,
	овощные ящики

Объекты исследования

Для получения зависимостей и обобщения полученных результатов по многократной переработке одного вида полимера исследования проводили на разных марках.

В работе исследовали следующие полимеры:

- ПС: марка 585;
- ПВХ: с пластификатором (особенности материала);
- ПЭНД (HDPE): Литьевая HD 45552
- ПЭНД (HDPE): Экструзионно-выдувная HD 10530
- ПЭНД (НDPE): Плёночная РЕ 10500
- ПЭВД (LDPE): Плёночная 15803-020
- ПЭВД (LDPE): Плёночная LD 40251
- ПП: Литьевой РР Н030
- ПП: Экструзионно-выдувной PP R015

Оборудование

При исследовании процессов многократной переработки полимеров в работе использовали метод моделирования при рециклинге, разработанный в ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет» на кафедре «Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза» и ЦКП «Перспективные упаковочные решения и

технологии рециклинга». Для моделирования вторичной переработки использовали следующие процессы: экструзия-измельчение. Количество циклов переработки составляло 10 пиклов.

Многократную переработку полимеров проводили с использованием следующих типов экструдеров:

- Экструдер одношнековый для получения стренг (Изготовитель ООО «Машпласт», установлен в РОСБИОТЕХ);
- Экструдер одношнековый для получения экспериментальных образцов в виде листов и пленок (ООО «Машпласт»);
- Экструдер двушнековый для получения стренг (Изготовитель Berstorff GmbH, Германия, установлен в Институте Синтетических полимеров РАН);
- Экструдер конусный для переработки ПВХ (Изготовитель JPM, Китай, установлен в РОСБИОТЕХ).

Выбор экструзионного оборудования обусловлен необходимостью определения минимального и максимального порога переработки полимеров, поскольку двушнековый экструдер с вращением шнеков в одну сторону и конусный экструдер имеют высокие сдвиговые напряжения, которые моделируют критические зоны промышленных экструдеров, одношнековые экструдеры - экструзионные режимы с меньшими сдвиговыми напряжениями. В работе использовали промышленные температурные режимы переработки полимеров: ПЭВД: 180 – 205 °C, ПЭНД: 180 - 220 °C, ПП: 215 – 225 °C, ПС: 190 – 200 °C, ПВХ: 160 – 175 °C.

Основным продуктом вторичной переработки являются гранулы, поэтому для исследований получали экспериментальные образцы в виде стренг и гранул, из которых получали пленки, листы, лопатки для исследований согласно стандартам испытания. При этом пленки, листы, лопатки позволяют моделировать готовое изделие. Сравнение результатов испытания проводили для одного типа образцов согласно методикам испытаний (табл.2).

В работе проводили оценку свойств экспериментальных образцов после каждого цикла переработки согласно стандартам для каждого полимера. Изучали также дополнительные показатели, которые позволяют определить степень деструкции полимеров с целью определения влияния процессов многократной переработки на структуру и свойства полимеров. На основании этого в работе использовали следующие методы исследования (таблица 2).

Таблица 2 – Методы исследований полимеров в процессе многократной переработки

Наименование	Стандарт метода	Прибор для исследования
показателя		
Определение	ΓΟCT 11645-2021(ISO	ИИРТ, Китай
показателя текучести	1133-1:2011)	
расплава	«Пластмассы. Методы	
	определения показателя	
	текучести расплава	
	термопластов»	
Исследование	метод дифференциальной	DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch,
температуры	сканирующей	Германия)
стеклования,	калориметрии	
температуры		
плавления,		
энтальпии		
полимеров		

Изменение	метод Фурье-ИК-	Фурье-спектрометр FTIR, Китай
химической	спектроскопии	Type onempemorp True, runnem
структуры	1	
Разрушающее	ГОСТ 14236-81 «Пленки	Разрывная машина РМ-50, Россия,
напряжение,	полимерные. Методы	Instron A24
относительное	испытания на растяжение»	HISTOR 7124
	испытания на растижение//	
удлинение при		
разрыве, предел		
текучести	FOCT 10100 FOCT 4648	V
Ударная вязкость	ГОСТ 19109, ГОСТ 4648-	Универсальная испытательная
полимеров	2014 метод ударной	машина Z020 фирмы Zwick/Roell,
П	вязкости по Изоду	германия
Плотность	Пикнометрический метод	Стандартные денситометры по
~		растворам
Средняя	Гель-проникающая	Хроматограф высокого давления,
молекулярная масса	хроматография (ГПХ)	оснащенный системой колонок
		Styrogel HR1, HR2, HR 5, 300х7,8 мм
		и рефрактометрическим детектором
		и инжектором Rheodyne с петлей
		200мкл со специальными
		растворами для каждого полимера,
		Германия
Миграция	TP TC 005/2011 «O	Газовый хроматограф
низкомолекулярных	безопасности упаковки».	«Кристаллюкс 4000М» с
веществ	По рекомендациям к ТР	капиллярными колонками ZB-WAX
	ТС исследования проводят	60х0,53х1,0 и ZB-624 60х0,53х3,0,
	по ГОСТ 22648-77	Россия
	«Пластмассы. Методы	
	определения	
	гигиенических	
	показателей». Метод	
	контроля 4.1.3166-2014	
	Газохроматографическое	
	определение гексана,	
	гептана, ацетальдегида,	
	ацетона, метилацетата,	
	этилацетата, метанола,	
	изопропанола,	
	акрилонитрила, н-	
	пропанола, н-	
	пропанола, н-	
	бутилацетата,	
	изобутанола, н-бутанола,	
	1	
	этилбензола, м-, о- и п-	
	ксилолов,	
	изопропилбензола,	
	стирола, -метилстирола в	
	воде и водных вытяжках из	
	материалов различного	
	состава	

Примечание. В работе на каждый метод использовали от 5 до 10 образцов для статистической обработки результатов. Статистическую обработку результатов проводили с использованием программы IBM SPSS Statistics Ver. 20 (SPSS Inc.). В работе доверительный интервал полученных значений по результатам исследований не превышал величины 10% для каждого из вышеперечисленных методов испытаний.

Результаты исследований. 1. Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)

Были исследованы пленочные марки ПЭВД: ПЭВД 15803-020 и ПЭВД LD 40251.

Образцы подвергались многократной переработке «измельчение-экструзия» в одношнековом экструдере и в двушнековом экструдере (в условиях повышенных напряжений сдвига). Температурные режимы переработки: 180÷205°С.

В таблице 3 представлены значения изменения свойств полимера после 10 циклов переработки «измельчение-экструзия».

Таблица 3.

таолица 5.										
Марка	Наличие		Процент изменения свойств полимера после 10							
ПЭВД	стабили-	Оборудование	циклов пе	реработки «	кизмельчен	ие-экструзия»				
ПЭБД	затора		σ_{p}	$\epsilon_{ m p}$	MM	Тпл				
LD	нет	Одношнек.	- 12,0	+14,0	-2,5	- 0,8				
40251	да	Одношнек.	-10,0	- 19,0	+0,02	+ 1,7				
пленоч-	нет	Двушнек.	-31,0	-37,0	-3,1	-0,8				
ная	да	Двушнек.	-16,0	-26,0	-1,2	+0,8				
15803-20	нет	Одношнек.	- 12,5	- 3,0	-5,2	+1,7				
	да	Одношнек.	-22,2	- 10,0	-0,4	- 0,8				
пленоч-	нет	Двушнек.	-24,6	-9,7	-1,7	-0,8				
ная	да	Двушнек.	-22,0	-6,9	-4,6	-1,7				

Примечание. Показатель ПТР образцов ПЭВД 15803-20 изменился от 2,1 до 3,68 г/10 мин для образцов, переработанных в одношнековом экструдере без стабилизатора, и от 2,2 до 3,9 г/10 мин для образцов, переработанных в двушнековом экструдере без стабилизатора, что свидетельствует о сохранении технологического параметра для экструзионной переработки полиэтилена, что не ограничивает возможность применения данной марки при вторичной переработке методом экструзии. Изменение ПТР марки ПЭВД 40251 не превысило 20% за 10 циклов переработки. Индекс желтизны для ПЭВД изменяется от 1-го к 10-му циклу в пределах 5-7 %.

Уменьшение молекулярной массы и температуры плавления находится в пределах доверительного интервала. Это свидетельствует о стабильности структуры полимера и сохранении степени кристалличности, которая обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики и отсутствие процессов деструкции.

На рисунках 2-4 представлены примеры полученных характерных зависимостей технологических и эксплуатационных свойств ПЭВД от циклов переработки.

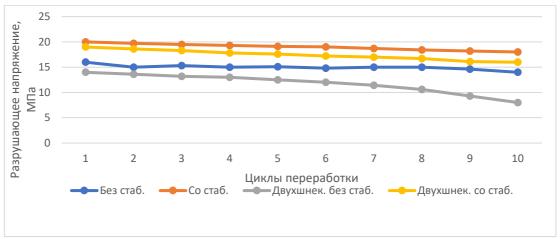


Рисунок 2 – Изменение разрушающего напряжения после 10 циклов переработки ПЭВД LD 40251

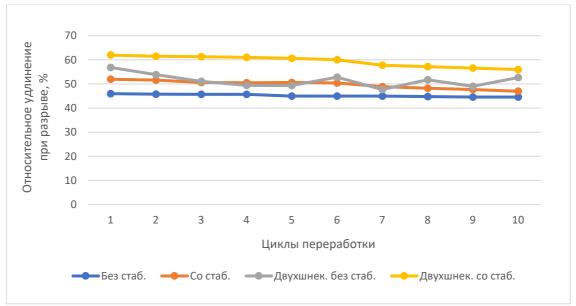
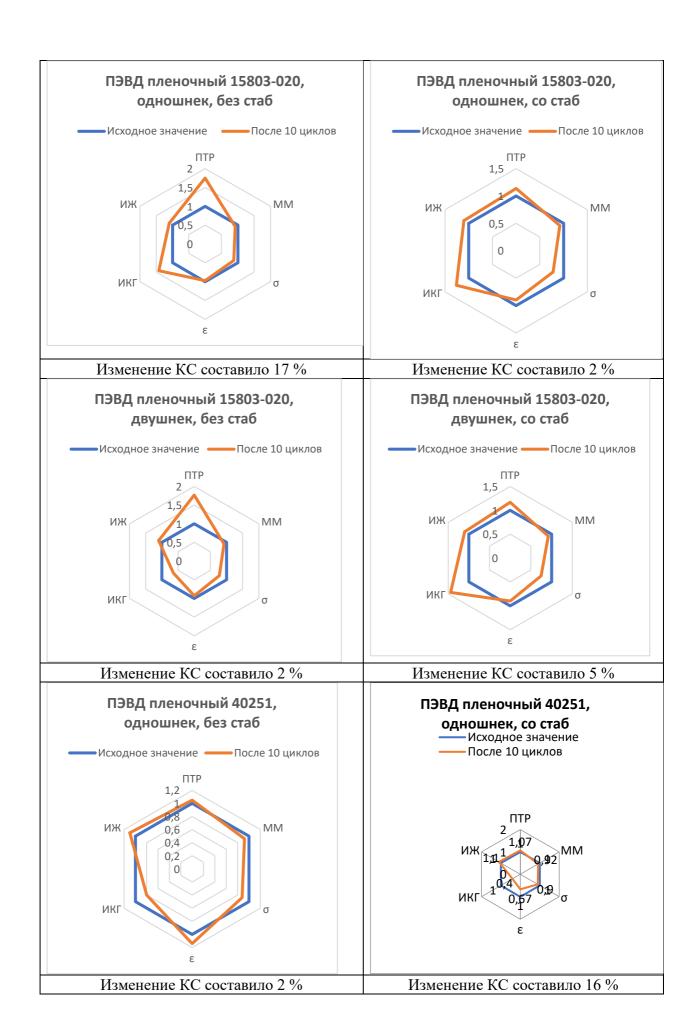
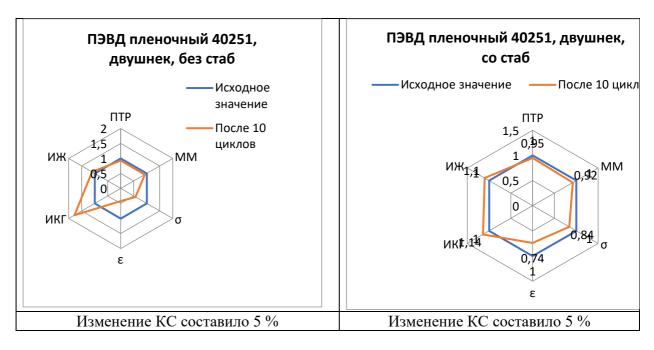


Рисунок 3 — Изменение относительного удлинения при разрыве после 10 циклов переработки ПЭВД 15803-020

Из представленных графических зависимостей на рис. 2-3 видно, что технологические и эксплуатационные показатели ПЭВД при вторичной переработке в различных условиях на протяжении 10 циклов изменяются на уровне доверительного интервала, что свидетельствует о возможности многократной переработки ПЭВД в изделия без потери свойств 10 циклов.

На основании полученных экспериментальных результатов рассчитали изменение технологических, эксплуатационных свойств и характерных показателей старения по выбранному нами комплексному критерию технологического старения (КС).





Изменение КС во всех случаях не превышает 20%, следовательно, многократная переработка 10 циклов исследованного ПЭВД гарантированно обеспечивает сохранение свойств.

На основании рассчитанных критериев КС далее представлено рекомендуемое количество циклов переработки ПЭВД.

Таблица 4 – Возможность переработки ПЭВД по циклам на основании анализа изменения

свойств в пределах изменения в области доверительного интервала

Марка ПЭВД	Оборудо-						ерабо				
	вание	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПЭВД LD 40251/	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
без стаб.	нек.										
ПЭВД LD 40251/	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
со стаб.	нек.										
ПЭВД LD 40251/	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
без стаб.											
ПЭВД LD 40251/	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
со стаб.											
ПЭВД 15803-	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
020/ без стаб.	нек.										
ПЭВД 15803-	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
020/ со стаб.	нек.										
ПЭВД 15803-	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
020/ без стаб.											
ПЭВД 15803-	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
020/ со стаб.											

Примечание: «+» - уровень характеристики находится в допустимых интервалах КС 20%.

Выводы по многократной переработке ПЭВД

Технологические и эксплуатационные показатели ПЭВД при вторичной переработке в различных условиях на протяжении 10 циклов остаются в пределах КС не более 20%, что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПЭВД на протяжении 10 циклов для переработки в изделия без потери свойств на основании следующих закономерностей:

- 1. При повторной переработке за 10 циклов на одношнековом экструдере изменение физико-механических свойств ПЭВД составило от 3 до 20%, при критических условиях переработки на двушнековом экструдере от 6 до 34%. При этом стабилизатор восстанавливает физико-механические свойства ПЭВД за 10 циклов переработки на двушнековом экструдере до 18-20%.
- 2. ПТР образцов, полученных со стабилизатором, в процессе многократной переработки практически не изменяется. У образцов без стабилизатора наблюдается увеличение ПТР к десятому циклу переработки, однако введение стабилизаторов уменьшает этот показатель.
- 3. Многократная переработка снижает $T_{\text{пл}}$ полимера не более чем на 2 °C. Также наблюдается уменьшение количества кислородсодержащих групп в образцах, полученных с применением стабилизатора, и увеличивается при переработке в двушнековом экструдере. Предел изменения кислородсодержащих групп незначительный.
- 4. Изменение молекулярной массы ПЭВД составляет не более 5 %, что является незначительным для полимера при вторичной переработке.
- 5. Индекс желтизны для ПЭВД изменяется от 1-го к 10-му циклу в пределах 5-7%.

2. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)

Были исследованы марки ПЭНД: **литьевая** ПЭНД 45552, **пленочная** ПЭНД 10500, **экструзионно-выдувная** ПЭНД 10530.

Образцы подвергались многократной переработке «измельчение-экструзия» в одношнековом экструдере и в условиях повышенных напряжений сдвига (в двушнековом экструдере). Температурные режимы переработки: 180÷220°С.

В таблице 5 представлены значения изменения свойств полимера после 10 циклов переработки «измельчение-экструзия».

Таблица 5

таолица 5.						
Марка ПЭНД	Нали- чие ста- билиза- тора	Количество шнеков в экс- трудере	сле 10) циклов і	ств полим переработн экструзиях ММ	ки «из-
попп	нет	1	-17,2	-24,1	-1,2	-3,4
ПЭНД 45552	да	1	-11,6	-21,2	-0,8	-3,4
	нет	2	+3,9	-42,3	-2,1	+0,7
литьевая	да	2	-11,8	+25,2	-0,2	-1,4
поил	нет	1	-15,8	-35,1	-2,2	-1,4
ПЭНД 10500	да	1	-36,5	-29,0	-0,2	-2,8
	нет	2	-48,2	-28,5	-2,6	-2,8
пленочная	да	2	-32,9	-31,5	-1,1	-2,1
ПЭНД	нет	1	-39,7	-25,0	-0,9	-1,1
10530	да	1	-21,0	+65,5	-1,5	-1,4
экструзионно-выдув-	нет	2	-35,0	-53,6	-2,2	-2,1
ная	да	2	-25,7	-42,8	-0,3	-0,7

Примечание. Индекс желтизны изменяется от 1-го к 10-му циклу не более, чем на 5-6 % от первоначальной величины. ПТР изменился для образцов ПЭНД, переработанных на двушнековом экструдере без стабилизатора: для экструзионно-выдувной марки с 0,02 до 0,06 г/10мин., для пленочной марки с 4,5 до 2,5 г/10мин., для литьевой марки с 9 до 7 г/10мин., что находится в интервале области переработки ПЭНД данных марок. При введении стабилизатора значения ПТР ПЭНД практически не меняются в рамках доверительного интервала КС 20%.

Изменение молекулярной массы и температуры плавления находится в пределах доверительного интервала. Это свидетельствует о стабильности структуры полимера и сохранении степени кристалличности, что обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики и отсутствие процессов деструкции.

На рисунках 4-5 представлены примеры полученных характерных зависимостей технологических и эксплуатационных свойств ПЭНД от количества циклов переработки.

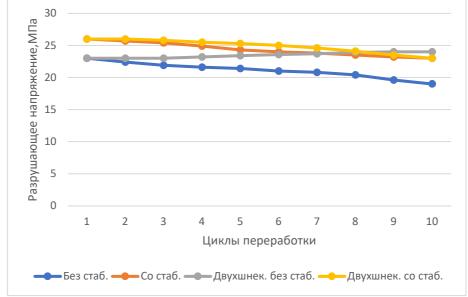


Рисунок 4 - Изменение разрушающего напряжения после 10 циклов переработки ПЭНД 45552

Значения данной физико-механической характеристики практически не изменяются с увеличением циклов переработки.

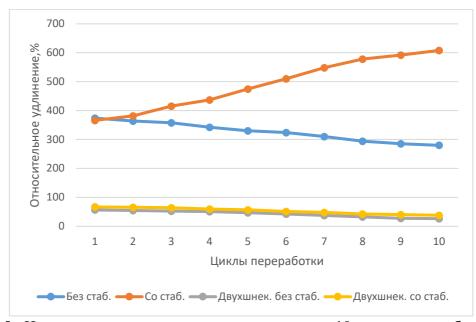
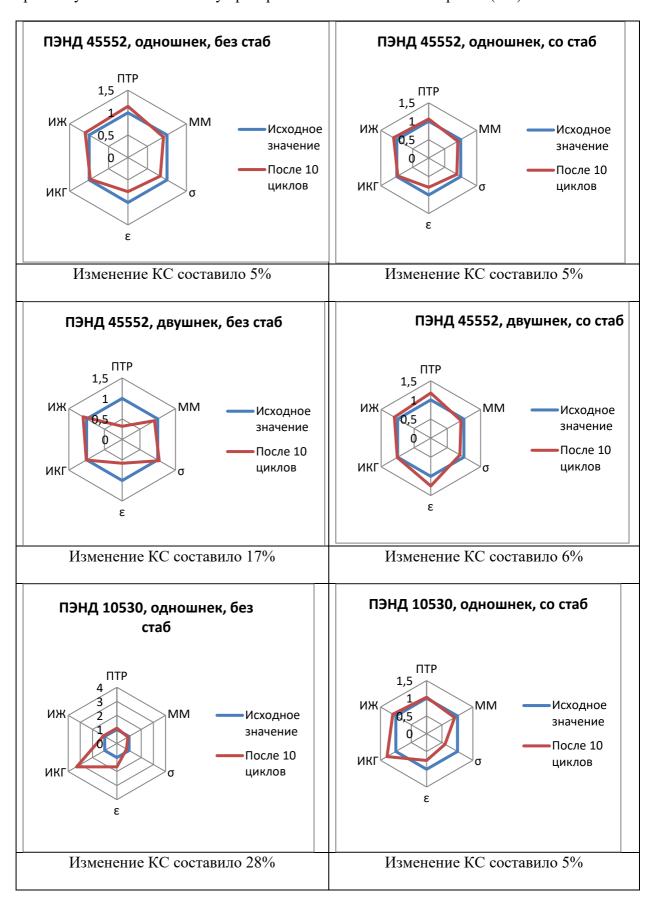
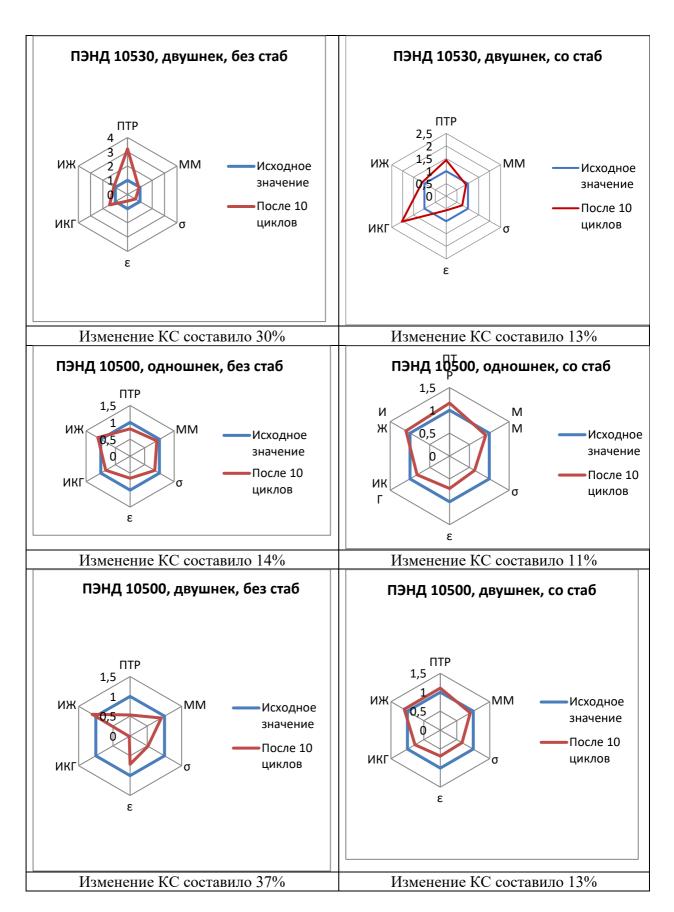


Рисунок 5 - Изменение относительного удлинения после 10 циклов переработки ПЭНД 10530

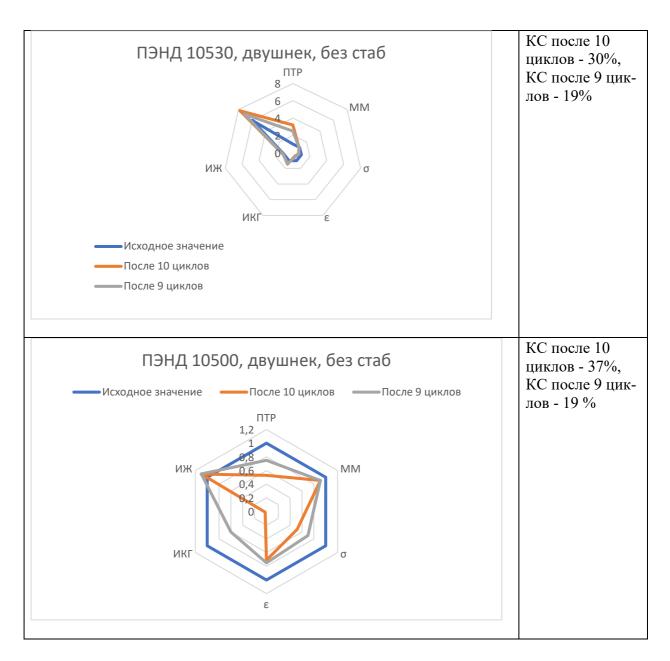
Относительное удлинение при разрыве повышается на 60-65 % при переработке на одношнековом экструдере со стабилизатором, что является положительным критерием для многократной переработки.

На основании полученных экспериментальных результатов, рассчитали изменение технологических, эксплуатационных свойств и характерных показателей старения по выбранному нами комплексному критерию технологического старения (КС).





Наиболее значительные изменения произошли при переработке ПЭНД 10530 на двушнековом экструдере без стабилизатора, а также при переработке марки ПЭНД 10500 на двушнековом экструдере без стабилизатора; в данных случаях рекомендуется переработка 9 циклов или вводить стабилизаторы.



Следовательно, на протяжении 9 циклов переработки у этих марок сохраняются свойства для вторичной переработки в изделия без потери свойств, а при введении стабилизатора количество циклов переработки увеличивается. При введении стабилизатора в ПЭНД обеспечивается сохранение свойств все 10 циклов переработки.

Далее представлено рекомендуемое количество циклов переработки ПЭНД (табл.6 - 8).

Таблица 6. Возможность переработки ПЭНД 45552 по циклам на основании анализа изменения свойств в пределах изменения в области доверительного интервала

Марка ПЭВД	Оборудо-		Цикл переработки								
	вание	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПЭНД 45552/	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
без стаб.	нек.										
ПЭНД 45552/ со	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
стаб.	нек.										
ПЭНД 45552/	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
без стаб.											

ПЭНД 45552/ со	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
стаб.											İ

Таблица 7. Возможность переработки ПЭНД 10530 по циклам на основании анализа изменения свойств в пределах изменения в области доверительного интервала

ныменения выопеть в пределах ныменения в области доверительного интервала											
Марка ПЭВД	Оборудо-	Цикл переработки									
	вание	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПЭНД 10530/	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
без стаб.	нек.										
ПЭНД 10530/ со	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
стаб.	нек.										
ПЭНД 10530/	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
без стаб.											
ПЭНД 10530/ со	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
стаб.											

Таблица 8. Возможность переработки ПЭНД 10500 по циклам на основании анализа изменения свойств в пределах изменения в области доверительного интервала

	 								•		
Марка ПЭВД	Оборудо-		Цикл переработки								
	вание	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПЭНД 10500/	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
без стаб.	нек.										
ПЭНД 10500/ со	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
стаб.	нек.										
ПЭНД 10500/	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
без стаб.											
ПЭНД 10500/ со	Двушнек.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
стаб.											

Примечание: «+» - уровень характеристики находится в допустимых интервалах КС 20%.

Выводы по многократной переработке ПЭНД

Технологические и эксплуатационные показатели ПЭНД при вторичной переработке остаются в пределах КС не более 20%, что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПЭНД на протяжении 10 циклов для переработки в изделие без потери свойств при введении стабилизатора и на протяжении 9 циклов переработки без стабилизатора в силу следующих закономерностей:

- 1. Для образцов ПЭНД в процессе многократной переработки, полученных на одношнековом и двушнековом экструдерах, показано, что физико-механические свойства изменяются в пределах 20-30% для ПЭНД без стабилизатора. При этом стабилизатор восстанавливает изменение физико-механических свойств ПЭНД за 10 циклов переработки до 10-20%, что для многократной переработки является пределами значений малых изменений.
- 2. Изменение кислородсодержащих групп, молекулярной массы за 10 циклов переработки составляет не более 1,1%, что является незначительным.
- 3. Индекс желтизны изменяется от 1-го к 10-му циклу не более, чем на 5-6 % от первоначальной величины.

3. Полипропилен (ПП)

Исследованы марки ПП R015 экструзионно-выдувной и H030 литьевой.

Образцы подвергались многократной переработке «измельчение-экструзия» в одношнековом экструдере)и в условиях повышенных напряжений сдвига (в двушнековом экструдере). Температурные режимы переработки: 215÷225°C.

В таблице 9 представлены значения изменения свойств полимера после 10 циклов переработки «измельчение-экструзия».

Таблица 9.

Марка	Наличие	Количество	Количество Процент изменения свойств полимера							
ПП	стабилиза-	шнеков в	после 10 циклов переработки «измель-							
	тора	экструдере	чение-экструзия»							
			σ_{p}	ε_{p}	MM	Тпл				
R015	нет	1	-22,2	-6,0	-2,6	-1,8				
Экструзи-	да	1	-10,1	-5,3	-1,1	-0,6				
онно-вы-	нет	2	-67,0	-55,3	-8,4	-1,9				
дувной	да	2	-30,2	-44,0	-4,2	-1,2				
H030	нет	1	-19,7	-23,0	-2,8	-1,9				
литьевой	да	1	-21,8	+14,9	-1,2	-2,8				
	нет	2	+16,2	+4,0	-5,1	-2,9				
	да	2	-23,7	-27,2	-3,8	-1,9				

Примечание. Изменение индекса желтизны составило для ПП обеих марок от 1-го к 10-му циклу 6-8%. ПТР образцов, полученных на двушнековом экструдере без стабилизатора, увеличивается после 10 циклов переработки для литьевой марки с 6,8 до 10,8 г/10мин., для экструзионной с 2,2 до 5,7 г/10мин., что находится в интервале области переработки ПП данных марок. При введении стабилизатора значения ПТР практически не изменяются от цикла к циклу переработки.

Уменьшение молекулярной массы и температуры плавления находится в пределах доверительного интервала. Это свидетельствует о стабильности структуры полимера и сохранении степени кристалличности, что обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики и отсутствие процессов деструкции.

На рисунках 7-8 представлены примеры полученных характерных зависимостей технологических и эксплуатационных свойств ПП от циклов переработки.

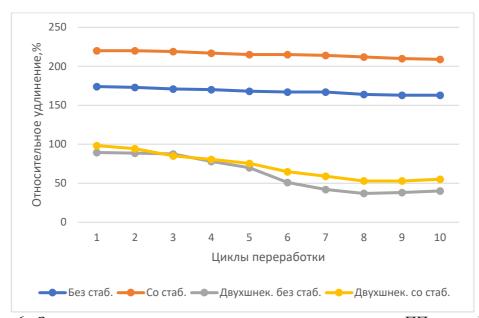


Рисунок 6 - Зависимость относительного удлинения при разрыве ПП марки R015 от количества циклов переработки

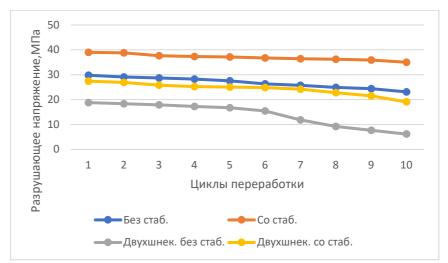
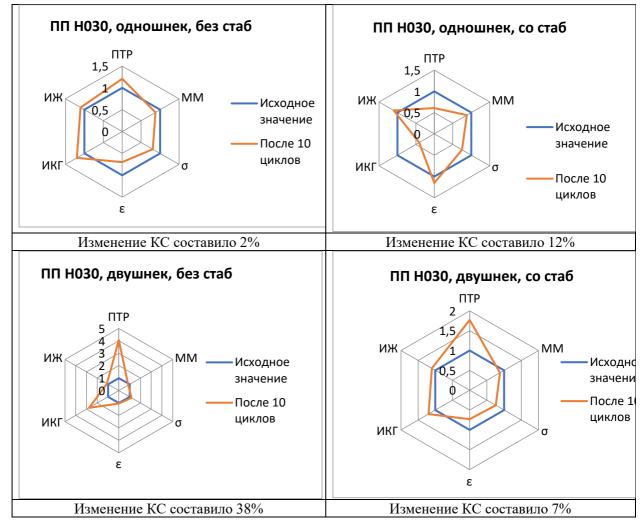
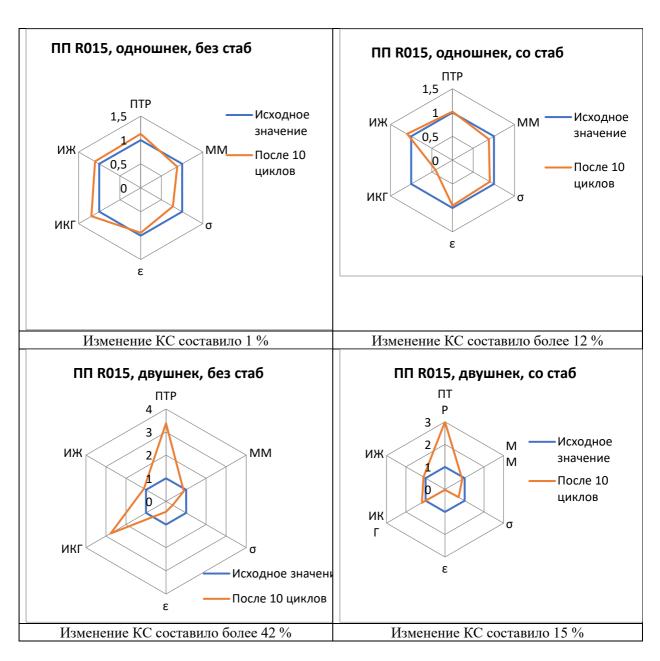


Рисунок 7 - Зависимость разрушающего напряжение для ПП экструзионного марки R015

Из представленных графических зависимостей видно, что при снижении характеристик физико-механических свойств введение стабилизатора в ПП положительно отражается на них при многократной переработке. Так, при введении стабилизатора в ПП за 10 циклов переработки изменились значения разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве не более, чем на 10-15%.

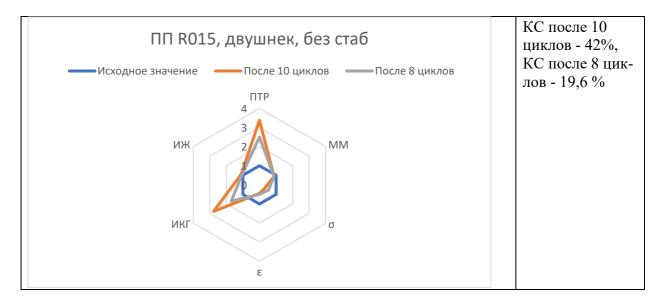
На основании полученных экспериментальных результатов рассчитали изменение технологических, эксплуатационных свойств и характерных показателей старения по выбранному нами комплексному критерию технологического старения – КС.





Наиболее значительные изменения произошли при переработке ПП литьевой марки в жестких условиях (двушнековом экструдере) без стабилизатора, тогда как со стабилизатором изменения составили не более 20%.





Использование стабилизатора при многократной переработке увеличивает количество циклов вторичной переработки ПП, поскольку изменение технологических и эксплуатационных свойств составило 5-12%.

На основании расчета комплекса исследуемых свойств далее представлено рекомендуемое количество циклов переработки ПП (табл. 10).

Таблица 10 – Возможность переработки ПП по циклам на основании анализа изменения

свойств в пределах изменения в области доверительного интервала

Марка ПП	Обору-				Ци	клы пер	еработк	И			
1	дование	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПП R015	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
без стабил.	нек.										
ПП R015	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
со стабил.	нек.										
ПП R015	Двуш-	+	+	+	+	+	+	+	+		
без стабил.	нек.										
ПП R015	Двуш-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
со стаби-	нек.										
лиз.											
ПП Н030	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
без стабил.	нек.										
ПП Н030	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
со стабил.	нек.										
ПП Н030	Двуш-	+	+	+	+	+	+	+	+		
без стабил.	нек.										
ПП Н030	Двуш-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
со стабил.	нек.									110	

Примечание: «+» - уровень характеристики находится в допустимых интервалах КС 20%.

Выводы по многократной переработке ПП

Технологические и эксплуатационные показатели ПП при вторичной переработке в различных условиях остаются в пределах КС не более 20%, что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПП на протяжении 10 циклов для переработки в изделие без потери свойств при введении стабилизатора, без стабилизатора – 8 циклов, в силу следующих закономерностей:

- 1. При повторной переработке за 10 циклов на одношнековом экструдере изменение физико-механических свойств ПП составило от 7 до 20%, при критических условиях переработки на двушнековом экструдере с повышенными сдвиговыми деформациями от 4 до 50%, при этом превышение доверительного интервала происходит после 8 циклов переработки. Введение стабилизатора в ПП приводит к увеличению количества циклов переработки до 10 циклов включительно.
- 2. Изменение индекса желтизны составило для $\Pi\Pi$ обеих марок от 1-го к 10-му циклу 6-8%.
- 3. Уменьшение молекулярной массы и температуры плавления находится в пределах 2-8%, что свидетельствует о стабильности структуры полимера и сохранении степени кристалличности, что обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики.

4. Поливинилхлорид (ПВХ)

С учетом специфики экструзионной переработки ПВХ, исследована марка ПВХ ТУ 20.16.30-001-83385954-2018 с пластификатором, при переработке которой дополнительно добавляли пластификационно-стабилизирующий компаунд в количестве 20% при каждом следующем цикле переработки, что вызвано необходимостью применения пластификатора и стабилизатора, обеспечивающих свойства готового материала и изделия, и особенностями полимера.

В таблице 11 представлены значения изменения свойств полимера после 10 циклов переработки «измельчение-экструзия».

Таблина 11

таолица т	1									
Поли-	Тип экструдера	Процент изменения свойств полимера								
мер		после 10 циклов переработки «измель-								
		чение- экструзия»								
		σ_{p}	ϵ_{p}	MM	Тпл					
ПВХ	одношнековый	-17,2	+76,4	-0,6	-0,6					
	конусный	-17,7	-13,8	-2,19	-0,6					

Примечание. Индекс желтизны изменяется от 1-го к 10-му циклу на величину не более 10 % от первоначального значения. ПТР образцов за 10 циклов увеличивается с 0,178 до 0,38 г/10мин для конусного экструдера и от 0,185 до 0,25 г/10 мин для одношнекового, что находится в области интервала одного типа переработки

Уменьшение молекулярной массы и температуры плавления находится в пределах доверительного интервала. Это свидетельствует о стабильности структуры полимера и сохранении степени кристалличности, которая обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики и отсутствие процессов деструкции. Согласно полученным результатам, ПВХ может перерабатываться 10 циклов при введении пластификаторов и стабилизаторов. Изменение значений ПТР за 10 циклов переработки «экструзия – измельчение» в экструдере увеличивается с 0,178 до 0,38 г/10мин для конусного экструдера и от 0,185 до 0,25 г/10 мин для одношнекового, что находится в области интервала одного типа переработки. Данные значения не влияют на качество экспериментальных образцов и среднюю молекулярную массу, которая снизилась всего на 2,1%. Десятикратная переработка ПВХ по циклам, включающая измельчение и экструзию, уменьшает разрушающее напряжение и предел текучести не более чем на 15-20 %.

На рисунках 8-9 представлены примеры полученных характерных зависимостей эксплуатационных свойств ПВХ от количества циклов переработки.

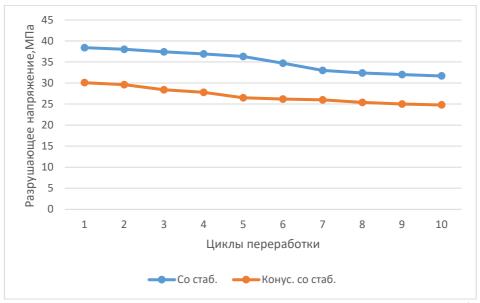


Рисунок 8 – Изменение разрушающего напряжения после 10 циклов переработки ПВХ

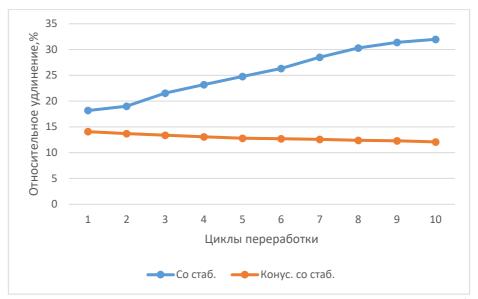
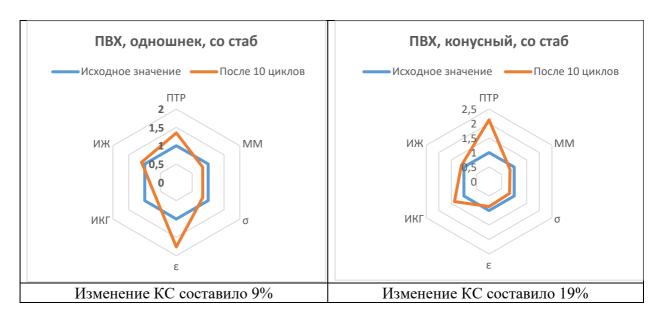


Рисунок 9 – Изменение относительного удлинения после 10 циклов переработки ПВХ

На основании полученных экспериментальных результатов рассчитали изменение технологических, эксплуатационных свойств и характерных показателей старения по выбранному нами комплексному критерию технологического старения (КС).



Изменения в обоих случаях не превышают 20%, следовательно, 10 циклов переработки исследованного ПВХ гарантировано обеспечивают сохранение свойств за 10 циклов.

Ниже представлено рекомендуемое количество циклов переработки ПВХ (табл.12).

Таблица 12 - Возможность переработки ПВХ по циклам на основании анализа изменения свойств в пределах изменения в области доверительного интервала

Марка ПВХ	Оборудо-		Циклы переработки								
	вание	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПВХ / со стаб.	Однош-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	нек.										
ПВХ / со стаб.	Конус-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	ный										

Примечание: «+» - уровень характеристики находится в допустимых интервалах КС 20%.

Выводы по многократной переработке ПВХ

Технологические и эксплуатационные показатели ПВХ при вторичной переработке в различных условиях при введении пластификаторов и стабилизаторов (специфика переработки полимера) остаются в пределах КС не более 20%, что свидетельствует о возможности использования ПВХ на протяжении 10 циклов для вторичной переработки в изделие без ухудшения свойств на основании следующих выводов:

- 1. Необходимо учитывать, что ПВХ традиционно перерабатывается в изделие экструзионным методом с добавлением пластификаторов и стабилизаторов.
- 2. Наблюдается изменение ПТР за 10 циклов переработки «экструзия измельчение» на 35-40%, при этом данные значения не влияют на качество экспериментальных образцов и среднюю молекулярную массы, которая снизилась всего на 2.1%.
- 3. Десятикратная переработка ПВХ по циклам, включающая измельчение и экструзию, уменьшает разрушающее напряжение и предел текучести не более чем на 15-20%, при этом относительное удлинение при разрыве изменяется в пределах доверительного интервала.

5. Полистирол (ПС)

Исследована марка ПС 585 общего назначения (ПСОН). Образцы подвергались многократной переработке «измельчение-экструзия» в одношнековом экструдере и в

условиях повышенных напряжений сдвига (в двушнековом экструдере). Температурные режимы переработки: 190÷200 °C.

В таблице 13 представлены значения изменения свойств полимера после 10 циклов переработки «измельчение-экструзия».

Таблица 13

Марка ПС	Оборудование	Процент изменения свойств полимера после 10 циклов переработки «измельчение- экструзия»						
110		$\sigma_{\rm p}$	ϵ_{p}	MM	$T_{\pi\pi}$			
ПС 585	Одношнек.	-16,2	-42,3	-0,82	-0,5			
110 383	Двушнек.	-69,8	-60,8	-1,9	-0,8			

Примечание. Изменение индекса желтизны от 1-го к 10-му циклу составляет 6-8%. ПТР образцов на протяжении 5 циклов изменяется в пределах интервала экструзионной переработки ПС.

На рисунке 10 представлена зависимость разрушающего напряжения ПС от количества циклов переработки.

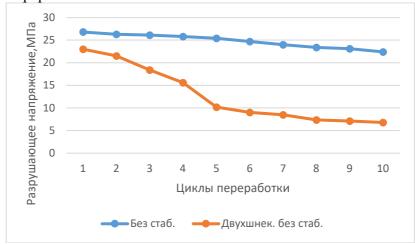
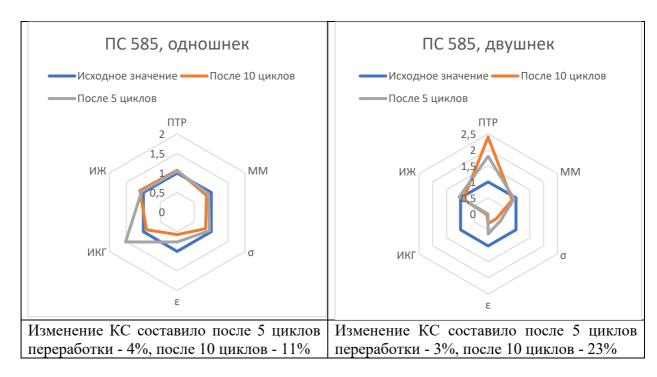


Рисунок 10 - Зависимость разрушающего напряжения от количества циклов переработки ПС

ПС при многократной переработке показал положительные результаты на протяжении 5 циклов, после 5-го цикла проявилась хрупкость материала. Перспективы многократной переработки ПС высокие, поскольку уменьшение молекулярной массы образцов за 10 циклов составило не более 2%, что для полимера является очень незначительным. В дальнейшем, планируются дополнительные испытания для получения зависимостей свойств полимера при добавлении первичного материала от количества циклов переработки, с учетом сформированных подходов в рециклинге.

На основании полученных экспериментальных результатов рассчитали изменение технологических, эксплуатационных свойств и характерных показателей старения по выбранному нами комплексному критерию технологического старения (КС).



Ниже представлено рекомендуемое количество циклов переработки ПС (таблица14).

Таблица 14 — Возможность переработки ПС по циклам на основании анализа изменения свойств в пределах изменения в области доверительного интервала.

zenera a nipegerian nementana a estatun gezephirenane a mirepamian												
Марка ПС	Оборудо-		Циклы переработки									
	вание	1	2	3	4	5	6 7 8 9 10					
ПС	Однош-	+	+	+	+	+	Требуются дополнитель-					
	нек.						ные испытания с добавле-					
ПС	Двушнек.	+	+	+	+	+	нием первичного матери-					
							ала (см. п.2 выводов по ПС					

Примечание: «+» - уровень характеристики находится в допустимых интервалах КС 20%.

Выводы по многократной переработке ПС.

Технологические и эксплуатационные показатели ПС при вторичной переработке в различных условиях на протяжении 5 циклов остаются на уровне доверительного интервала КС (не более 20%), что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПС для переработки в изделие без потери свойств в силу следующих закономерностей:

- 1. ПС показал хорошие результаты при вторичной переработке 5 циклов (с 6 цикла переработки наблюдалась повышенная хрупкость, при визуальной оценке и в соответствии с ГОСТ 14236—81 «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение»). Перспективы многократной переработки ПС очень высокие, поскольку уменьшение молекулярной массы образцов за 10 циклов составила не более 2%, что для полимера является очень незначительно и не влияет на структуру полимера.
- 2. Требуются дополнительные испытания для получения зависимостей свойств полимера при добавлении первичного материала от количества циклов переработки, с учетом сформированных подходов в рециклинге.

Санитарно-химические исследования образцов полимерных материалов

В работе были проведены исследования вытяжек по определению миграции низкомолекулярных веществ из образцов всех предоставленных видов полимеров без стабилизатора и со стабилизатором от 0 до 10 цикла переработки методом газовой хроматографии (таблица 15).

Таблица 15. Значения низкомолекулярных веществ при миграции из образцов полимеров

после 10 циклов переработки

после 10 цикло	в перераоо	тки	1	1	ı	1				1
		ПС марка 585 сфер.гр 1197227	ПВХ с добавкой первички 20%/80%	ПЭНД (HDPE): Лињевая HD 45552	ПЭНД (HDPE); Экструзионно-выдув- ная HD 10530	ІЭНД (НDPE): Плёночная РЕ 10500	ПЭВД (LDPE): Плёночная 15803-020	ПЭВД (LDPE): Плёночная LD 40251	ПП: Литьсвой РР Н030	ПП: Экструзионный РР R015
Ацетальдегид,	(± 18,8 % от-	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее
мг/дм ³	носит)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Ацетон, мг/ дм ³	(± 16,6 % от-	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее
	носит)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Формальдегид, мг/ дм ³ Метиловый спирт, мг/ дм ³	(±13,0 % от-	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее
	носит)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
	(±14 % от-	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее
	ноит)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Бутиловый спирт, мг/ дм ³	(±20,8 % от- носит)	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	0,05 Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05
Изобутиловый спирт, мг/ дм ³	(±17,3 % от-	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее
	носит)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Эпилацетат,	(±22,9% от-	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее
мг/дм ³	носит)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Гексан, мг/дм ³	(±18,4% от- носит)	0,025	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	0,04
Гептан, мг/дм ³	(±23,9%от- носит)	0,039	Менее 0,005	Менее 0,005	Ме- нее 0,005	Ме- нее 0,005	Менее 0,005	Ме- нее 0,005	Менее 0,005	0,041
Пропиловый	(±17,2%от-	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее
спирт, мг/дм ³	носит)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Изопропиловый	(±16,7%от-	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее	Менее
спирт, мг/дм ³	носит)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Количество всех обнаруженных низкомолекулярных веществ в вытяжках из образцов после 10 цикла переработки соответствует нормам по ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки». Аналогичная картина наблюдается при переработке образцов полимеров со стабилизатором.

Итоговые выводы

Резюмируя, можно отметить, что все исследованные образцы полимеров продемонстрировали хорошие показатели по количеству циклов вторичной переработки, что подтверждает, что пластик в экономике замкнутого цикла является ценным материальным ресурсом и пригоден для многократной переработки, в том числе технологией механического рециклинга.

Проведенные исследования показали, что основные технологические и эксплуатационные свойства полимеров сохраняются на приемлемом уровне после многократных циклов переработки. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что исследованные образцы полимеров, включая ПС, ПВХ, ПЭНД, ПЭВД и ПП, сохраняют свои эксплуатационные свойства после более чем 5 циклов переработки.

Использование различных типов экструдеров (одношнековых, двушнековых и конусных) позволило моделировать промышленные условия переработки и подтвердить стабильность свойств полимеров при многократной переработке.

Методологический подход, основанный на комплексной оценке технологического старения, доказал свою эффективность и может быть рекомендован для дальнейших исследований в области рециклинга полимеров.

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)

ПЭВД успешно выдержал все 10 циклов вторичной переработки без добавления стабилизатора, что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПЭВД на протяжении 10 циклов в изделие без потери свойств.

Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)

ПЭНД успешно выдержал все 10 циклов вторичной переработки со стабилизатором и 9 циклов без стабилизатора, что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПЭНД на протяжении 9-10 циклов в изделие без потери свойств.

Полипропилен (ПП)

ПП успешно выдержал все 10 циклов вторичной переработки со стабилизатором и 8 циклов без стабилизатора, что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПП на протяжении 8-10 циклов в изделие без потери свойств.

Поливинилхлорид (ПВХ)

ПВХ успешно выдержал все 10 циклов вторичной переработки, что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПВХ на протяжении 10 циклов в изделие без потери свойств. Необходимо учитывать, что ПВХ традиционно перерабатывается в изделие экструзионным методом с добавлением пластификаторов и стабилизаторов.

Полистирол (ПС)

ПС успешно выдержал 5 циклов вторичной переработки, что свидетельствует о возможности использования вторичной переработки ПС на протяжении 5 циклов в изделие без потери свойств.

С учетом полученных результатов, планируется дополнительное исследование свойств ПС с добавлением первичного материала (в разных пропорциях) при многократной переработке с учетом того, что в мировой практике он как правило перерабатывается с добавлением первичного материала.

Список использованной литературы

- 1. Polymers 2024, 16, 916. https://doi.org/10.3390/polym16070916; Polymers 2024, 16(7), 1012; DOI: 10.3390/polym16071012;
 - 2. Recycling 2022, 7(5), 69; https://doi.org/10.3390/recycling7050069 20 Sep. 2022;
 - 3. Пластические массы, №9-10, 2017, с. 56-62; №11-12, 2016, с. 57-62.
- 4. Ла Мантия, Ф.П. Вторичная переработка пластмасс / Пер. с англ. под ред. Заикова Г.Е. С.—Петербург.: Профессия, 2007.-400c.
- 5. La Mantia, F.P. Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling / Ed., G. Akovali, Kluwer. Amsterdam: Academic Publishers, 1998. 385p
- 6. Нейман М.Б. Старение и стабилизация полимеров, 1998 3-изд.,М.: Химия , 398с.
- 7. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. Учеб. для хим. -технолог. вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Издательство «Лабиринт», 1994. 367 с:
- 8. PlasticsEurope. (2020). Plastics the Facts 2020. [PlasticsEurope Website] (https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1804-plastics-facts-2020
- 9. Кирш И.А. Установление закономерностей влияния ультразвукового поля на физико-химические свойства и структуру расплавов полимеров при их вторичной переработке. Диссертация....доктора наук, Москва 2016 г.
- 10. Comparative Analysis of the Effects of Incorporating Post-Industrial Recycled LLDPE and Post-Consumer PE in Films: Macrostructural and Microstructural Perspectives in the Packaging Industry. R. B. de las Heras, X. Colom, J. Cañavate // Polymers 2024, 16, 916. https://doi.org/10.3390/polym16070916
- 11. Влияние многократной экструзии на свойства полипропилена, модифицированного органоглиной и малеинизированным полипропиленом. Нгуен М.Т.1, Чалая Н.М.2, Осипчик В.С.1, Иванов А.Н.3, Жукова Т.В.4 Пластические массы №11-12, 2016, с.57-62.