

УДК 678.06:621

СОВА Н. В., САВЧЕНКО Б. М., ХОМЕНКО В. Г.,
ТАЛАЛАЙ О. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПРИСКОРЕНОГО РОЗКЛАДУ ВТОРИННИХ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Мета. Дослідження особливостей та умов прискореного розкладу плівок на основі вторинного ПЕ для створення та розвитку ефективної технології утилізації гнучкої поліолефінової упаковки.

Методика. Хімічний склад неорганічного залишку після випалювання вторинних полімерів визначали рентгенофлюорисцентним методом. Визначення ПТР ПЕ проводили згідно ISO 1133:1997 на капілярному віскозиметрі постійного тиску при температурі $(190 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ та масі вантажу 2,16 кг. Деформаційно-міцнісні показники – за ASTM D638. Вміст золи – за ISO 3451-2:1998 «Пластмассы. Определение содержания зола».

Результати. Встановлено здатність до прискореного розкладу вторинних поліолефінів в умовах навколишнього середовища. Досліджено зміни механічних властивостей ПЕ плівок різного складу в умовах штучного старіння. Виявлено здатність карбонату кальцію проявляти дію оксодобавки в ПЕ плівках в процесі старіння.

Наукова новизна. Вперше виявлено та досліджено особливості прискореного розкладу вторинних поліолефінів в умовах штучного старіння.

Практична значимість. Отримані вихідні дані для створення технології виробництва ПЕ плівок на основі вторинних поліолефінів, здатних до прискореного розкладу в умовах навколишнього середовища.

Ключові слова: поліетилен, вторинні поліолефіни, добавка прискореного розкладу, поліетиленовий віск, відносне видовження.

Вступ. Масове використання поліетиленової (ПЕ) упаковки створює проблему накопичення її відходів, які з кожним роком все більше забруднюють навколишнє середовище. Більшість країн шукають різні шляхи вирішення цієї проблеми, зокрема, повна відмова від використання поліетиленової упаковки та заміни її на біополімери. Україну також не обминула проблема накопичення відходів ПЕ, і з кожним роком ситуація в цьому напрямку загострюється. В останні роки є тенденція до заборони використання ПЕ упаковки на законодавчому рівні, але проста заборона не вирішить проблему, а тільки створить сприятливі умови до появи способів її обходу. Перехід на 100% використання паперової упаковки приведе до значного знищення лісів, накопичення побічного продукту целюлозної промисловості - лігніну, що негативно відіб'ється на екологічній ситуації для країни в цілому. Використання біополімерів, таких як полімолочна кислота, полікапролактон, та ін., є для України на сьогоднішній день ще дуже дорого і економічно не вигідно [1]. Тому для комплексного та ефективного вирішення проблеми накопичення ПЕ упаковки, враховуючи особливості української економіки, для перехідного етапу можна використати поширені у світі технології, які базуються на застосуванні вторинної полімерної сировини та добавок для прискореного розкладу.

Постановка завдання. Дослідження особливостей прискореного розкладу вторинних поліолефінів та плівок на їх основі дозволить отримати вихідні дані для розробки ефективної технології утилізації поліолефінових відходів.

Результати дослідження. Основною проблемою українського ринку вторинної полімерної сировини є надзвичайно низький рівень організованого збору полімерних

відходів. Внаслідок цього вторинна сировина є сильно забрудненою та змішаною, що часто суттєво ускладнює або унеможлиблює її переробку традиційним способом – подрібненням та миттям. Законодавче стимулювання організованого збору може забезпечити ємке джерело полімерної сировини, на котру в країні існує стійкий попит. З точки зору кінцевої переробки, вторинна сировина – ПЕ гранулят вирізняється низькою якістю за органолептичними показниками [2]. Колір, запах та наявність гель-фракції – основні недоліки ПЕ грануляту, пов’язані з забрудненістю вихідної сировини. (рис.1.).

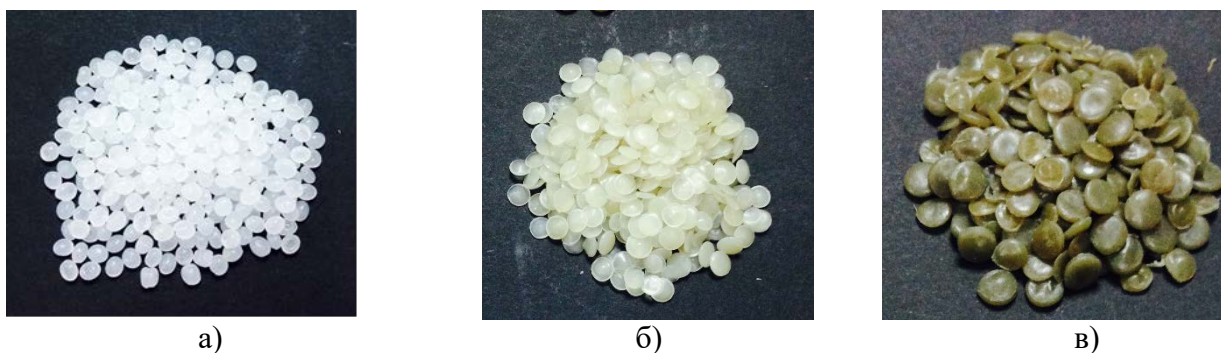


Рис.1. Зовнішній вигляд: а - первинного ПЕ; б - вторинного ПЕ організованого збору; в - вторинного ПЕ неорганізованого збору

Забрудненість вторинної сировини може бути ефективно усунута при застосуванні миття з хімічними реагентами, але такий спосіб апаратно складний, вимагає замкнутої системи водопостачання та поки що мало поширений в країні. Запах та леткі органічні сполуки у вторинній сировині є наслідком контакту з жирами та іншими компонентами, котрі, потрапляючи у сировину, мігрують і висихають на поверхні та не можуть бути видалені класичними прийомами. Звичайно вторинна полімерна сировина поступається первинному полімеру за кольором (рис.1.), проте придатна для застосування при виготовленні забарвлених виробів. Вторинна сировина, яка виготовлена з відходів організованого збору (рис. 1.б), має близькі до первинної візуальні показники.

В ході досліджень, здійснених авторами, встановлено, що плівкові вироби, виготовлені з вторинної сировини, перебуваючи у навколишньому середовищі, піддаються прискореному розкладу на відміну від виробів з первинної сировини. Причиною цього є наявність забруднень, а особливо солей металів. Дані рентгенофлуорисцентного аналізу для зразків ПЕ грануляту основних вітчизняних виробників наведено у табл. 1.

Таблиця 1.

Результати рентгенофлуорисцентного аналізу різних видів поліетилену

Хімічні складові неорганічного наповнювача	Зразок первинного ПЕ	Зразки вторинного ПЕ*					
		Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5	Зразок 6
Na ₂ O	0,006	0,021	0,021	0,066	0,022	0,006	0,006
Al ₂ O ₃	0,004	0,008	0,009	0,081	0,009	0,003	0,003
SiO ₂	-	0,195	0,184	0,516	0,172	0,081	0,085
P ₂ O ₅	-	0,056	0,059	0,134	0,057	0,028	0,031
SO ₃	-	0,232	0,210	0,464	0,208	0,097	0,131

Продовження таблиці 1

Cl	-	0,044	0,064	0,090	0,026	0,010	0,013
K ₂ O	-	0,002	0,001	0,001	0,001	-	-
CaO	-	0,332	0,331	6,084	0,443	0,107	0,040
TiO ₂	-	0,057	0,040	2,958	0,016	0,053	0,082
MnO ₂	-	-	0,003	0,006	0,003	0,001	0,002
Fe ₂ O ₃	-	0,040	0,023	0,069	0,026	0,006	0,003
CoO	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	-
ZnO	-	0,020	0,044	0,030	0,035	0,005	0,004

Таблиця 2.

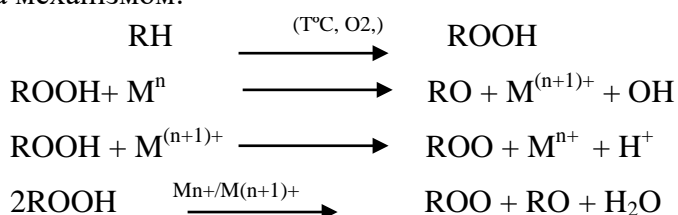
Властивості різних видів ПЕ

Властивості	Зразок первинного ПЕ	Зразки вторинного ПЕ*					
		Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5	Зразок 6
ПТР, г/10 хв	2,0±0,1	0,32±0,01	0,17±0,01	0,57±0,01	0,32±0,01	0,17±0,01	0,57±0,01
Вміст золи, %	0,1±0,1	0,6±0,01	1,5±0,01	1,1±0,01	0,4±0,01	1,2±0,01	0,1±0,01

*зразки вторинного ПЕ отримані на ТОВ «Спецтехмонтаж», м. Бровари; ТОВ «НВП Укркомпаунд», м. Полтава; ТОВ «Lion Recycling Ukraine», м. Дніпро.

ПТР – показник текучості розплаву. В складі досліджених зразків виявлено залізо та сліди кобальту і марганцю, котрі є потужними прооксидантами для поліолефінів. В деяких зразках присутній високий вміст кальцію, що є ознакою наявності у вторинному ПЕ наповнювача – карбонату кальцію.

Автокаталітична дія солей металів перехідної валентності (Ca Zn Fe Co Ni) за участю кисню [3] відбувається за механізмом:



де, R= [-CH₂ – CH₂-]

При цьому метал в цій реакції змінює свою валентність та не витрачається. Даний хімічний механізм є основою промислової технології прискореного розкладу поліолефінів (оксотехнологія), що передбачає введення в полімерний матеріал невеликої кількості добавок органічних солей металів перехідної валентності.

Основними чинниками процесу прискореного розкладу ПЕ є наявність кисню повітря та температура середовища. Наявність ультрафіолетового випромінювання є інтенсифікуючим фактором, але не є обов'язковим для проходження реакції. В результаті реакції у модифікованого полімеру поступово знижується молекулярна маса та знижуються механічні характеристики. В кінцевому випадку утворюється поліолефіновий віск, нешкідливий продукт для живих мікроорганізмів. Крім того, ПЕ віск є учасником метаболічних процесів багатьох мікроорганізмів [4]. При потраплянні на полігони така ПЕ упаковка дуже швидко втрачає відносно видовження і не розноситься вітром на значні

відстані, а при потраплянні в ґрунт відбувається її інфільтрація. ПЕ упаковку з добавками для прискореного розкладу також можна повторно переробляти, застосовуючи деактиватор металу. Дана технологія працює для поліпропілену, поліетилену та поліетилетерефталату – основних полімерів, що найчастіше використовуються для виготовлення полімерної упаковки, проста у промисловому виконанні та не вимагає спеціального устаткування.

Для контролю присутності добавок для прискореного розкладу в пакувальних матеріалах існують портативні рентгенофлуорисцентні спектрометри. За допомогою таких пристроїв можна легко контролювати наявність металів в полімерних плівках, а отже, і точно визначати вид полімерної сировини – вторинна чи первинна. В первинних полімерах відсутні будь які метали.

Присутній в поліетиленовій плівці стеарат кальцію діє аналогічно оксодобавкам. Особливість карбонату кальцію українського виробництва в тому, що в ньому присутні домішки заліза, які надають продукту жовтуватого, не зовсім привабливого кольору, але, з іншої сторони, саме завдяки присутності заліза вітчизняний карбонат кальцію дуже добре працює як оксодобавка.

В табл.3 наведені дані про випробовування зразків ПЕ плівки різного складу в різних умовах штучного старіння.

Таблиця 3.

Властивості ПЕ плівок

Зразки плівки	Властивості в залежності від умов старіння				
		1*	2**	3***	4****
Зразок А - плівка на основі LDPE158	ПТР, г/10хв	2,0	2,0	2,0	2,0
	Міцність при розтягу, МПа	14,0	14,1	10,4	13,8
	Відносне видовження, %	200,0	205	100	195
Зразок В - плівка на основі LDPE158+ добавка для прискореного розкладу	ПТР, г/10хв	2,4	2,5	150,6	2,6
	Міцність при розтягу, МПа	14,0	8,6	2-3	6,9
	Відносне видовження, %	200,0	40	0	40
Зразок С - плівка на основі LDPE158+5мас.% крейдового концентрату	ПТР, г/10хв	1,8	1,8	1,9	2,1
	Міцність при розтягу, МПа	13,8	11,0	8,6	12,6
	Відносне видовження, %	160,0	155	15	120
Зразок D - плівка на основі LDPE158+50мас.% вторинного LDPE	ПТР, г/10хв	1,9	1,9	1,9	2,1
	Міцність при розтягу, МПа	13,2	10,4	6,5	11,5
	Відносне видовження, %	180	82	40	105
Зразок Е - плівка на основі вторинного LDPE	ПТР, г/10хв	1,8	1,8	3,6	3,8
	Міцність при розтягу, МПа	12,2	7,2	4,0	10,0
	Відносне видовження, %	170	20	10	80

*без старіння; **старіння на протязі 1 року в кімнатних умовах при температурі 18-20°C без дії сонячного випромінювання; ***старіння на протязі 1 року в умовах навколишнього середовища і дії сонячного випромінювання (м. Київ, 2016-2017р.); ****старіння на протязі 1 місяця влітку на сонці.

Найчутливішим показником, що ілюструє старіння є відносне видовження при розриві полімерного зразка (табл.3). Як показують результати проведених досліджень, вторинна сировина у виробках в умовах оточуючого середовища здатна інтенсивно розкладатись навіть без застосування будь-яких інших добавок (зразок Е). Повністю втрачає відносне видовження зразок В, що містить добавку прискороного розкладу. Близькі значення відносного видовження спостерігаються для зразка С, що містить 5,0% крейдового концентрату. Ще одним вагомим технологічним показником є показник текучості розплаву (ПТР) полімеру. Для деструктованих полімерних матеріалів значення ПТР сильно зростає.

Висновки. Отже, використання вторинної полімерної сировини та добавок прискороного розкладу дозволяє частково вирішити проблему утилізації ПЕ упаковки і є ефективним рішенням для перехідного етапу на шляху до створення екологічно безпечної полімерної упаковки в Україні.

Література

1. Режим доступу: <http://www.eco-live.com.ua/content/blogs/biodegraduucha-upakovka-tendentsii-ta-perspektivi>
2. Сова Н. В., Савченко Б. М., Плаван В. П., Білошенко В. О. Способи створення екологічно безпечної полімерної упаковки в Україні. // Упаковка. – 2017. - №4. – С. 31-34.
3. Islam N. Degradant Additive on Photo-Oxidative Aging of Polypropylene Film./ N. Othman, Z. Ahmad, H. Ismail. Effect of Pro- // Sains Malaysiana. 2011. - № 40(7).- p. 803–808.
4. Kawai F. Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi. / F. Kawai, M. Watanabe, M. Shibata, S. Yokoyama, Y. Sudate, S. Hayashi. //Polymer Degradation and Stability. - 2004. - №86. - pp.105-114.

References

1. Ukr.net: <http://www.eco-live.com.ua/content/blogs/biodegraduucha-upakovka-tendentsii-ta-perspektivi>
2. Sova N. V., Savchenko B. M., Plavan V. P., Biloshenko V. O. (2017) *Sposoby stvorennia ekolohichno bezpechnoi polimernoї upakovky v Ukraini*. [Some ways to create environmentally safe polymer packaging in Ukraine] // *Upakovka. – Packaging* . 4, 31-34. [in Ukraine].
3. Islam N. Degradant Additive on Photo-Oxidative Aging of Polypropylene Film./ N. Othman, Z. Ahmad, H. Ismail. Effect of Pro- // *Sains Malaysiana*. 2011. - № 40(7).- p. 803–808.
4. Kawai F. Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi. / F. Kawai, M. Watanabe, M. Shibata, S. Yokoyama, Y. Sudate, S. Hayashi. // *Polymer Degradation and Stability*. - 2004. - №86. - pp.105-114.

SAVCHENKO BOHDAN

1079@ukr.net

ResearcherID: 56685269800

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8636-5734>

Department of Applied Ecology,

technology of polymers and chemical fibers

Kiev National University of Technologies & Design

KHOMENKO VOLODIMIR

v.khomenko@i.ua

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0013-8010>

Scopus Author ID: 7004402598

Kiev National University of Technologies & Design

SOVA NADIYA

djanc@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3550-6135>

Department of Applied Ecology,

technology of polymers and chemical fibers

Kiev National University of Technologies & Design

TALALAY OKSANA

ocsicc777@gmail.com

Kiev National University of Technologies & Design

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ УСКОРЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

СОВА Н. В., САВЧЕНКО Б. М., ХОМЕНКО В. Г., ТАЛАЛАЙ О. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование особенностей и условий ускоренного разложения пленок на основе вторичного ПЭ для создания и развития эффективной технологии утилизации гибкой полиолефиновой упаковки.

Методика. Химический состав неорганического остатка после обжига вторичных полимеров определяли рентгенофлуорисцентным методом. Определение ПТР ПЭ проводили согласно ISO 1133: 1997 на капиллярном вискозиметре постоянного давления при температуре $(190 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ и массе груза 2,16 кг. Деформационно-прочностные показатели - по ASTM D638. Содержание золы - по ISO 3451-2: 1998 «Пластмассы. Определение содержания золы».

Результаты. Установлена способность к ускоренному распаду вторичных полиолефинов в условиях окружающей среды. Исследованы изменения механических свойств ПЭ пленок различного состава в условиях искусственного старения. Обнаружена способность карбоната кальция проявлять действие оксодобавки в ПЭ пленках в процессе старения.

Научная новизна. Впервые обнаружены и исследованы особенности ускоренного разложения вторичных полиолефинов в условиях искусственного старения.

Практическая значимость. Полученные исходные данные для создания технологии производства ПЭ пленок на основе вторичных полиолефинов, способных к ускоренному разложению в условиях окружающей среды.

Ключевые слова: полиэтилен, вторичные полиолефины, добавка ускоренного разложения, полиэтиленовый воск, относительное удлинение.

INVESTIGATION OF THE FEATURES OF THE ACCELERATED DEGRADATION OF POLYOLEFINE WASTES

SOVA N. V., SAVCHENKO B. M., HOMENKO V. G., TALALAY O. V.

Kiev National University of Technologies and Design

Purpose. Investigation of the features and conditions of accelerated degradation of films based on PE wastes to create and develop an efficient technology for the utilization of flexible polyolefin packaging.

Methodology. The chemical composition of the inorganic residue after the burning of polymers wastes was determined by X-ray fluorescence method. The determination of the MFI of PE was carried out in accordance with ISO 1133: 1997 on a capillary viscometer of constant pressure at a temperature $(190 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ and a weight of 2,16 kg. Deformation-strength properties - according to ASTM D638. Ash content - according to ISO 3451-2: 1998 «Plastics. Determination of ash content».

Findings. The ability to accelerate the degradation of polyolefine wastes in an environment was established. The changes of mechanical properties of PE films of different composition in conditions of artificial aging were investigated. The ability of calcium carbonate to exhibit the effect of oxide additives in PE films during the aging process was revealed.

Originality. The features of accelerated degradation of polyolefine wastes in artificial aging conditions were first discovered and investigated.

Practical value. Obtained initial data for the production of PE film technology based on polyolefine wastes, then capable of accelerated degradation under environmental conditions.

Key words: polyethylene, polyolefine wastes, accelerated degradation additive, polyethylene wax, relative elongation.