УДК 54

ВСПЕНИВАНИЕ КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ: УГЛУБЛЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ, РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

FOAMING AS AN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY RECYCLING METHOD FOR POLYMER BLENDS: AN IN-DEPTH STUDY OF STRUCTURAL, RHEOLOGICAL, AND ENVIRONMENTAL PROPERTIES

Милад Али
аспирант кафедры химии и технологии
переработки пластмасс и полимерных композитов,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
МИРЭА – Российский технологический университет
ali.milad.91@bk.ru

Научный руководитель:

Марков Анатолий Викторович
доктор технических наук,
профессор кафедры химии и технологии
переработки пластмасс и полимерных композитов
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
МИРЭА – Российский технологический университет
markovan@bk.ru

Аннотация. Пенообразование из полимеров позволяет изготавливать высокопроизводительные изделия с увеличенным спектром применения, стимулируя производство пенопластов, например, из вторичных полимеров, отвечающих приемлемым технологическим требованиям. Смешивание полимеров является одним из перспективных способов рационального использования полимерных материалов на основе, позволяющих улучшить свойства композитов за счет оптимизированных параметров вспенивания. Было исследовано вспенивание смесей полипропилена (ПП-Н270) и полиэтилена высокой плотности (ПЭНД-277-73) переменного состава химическим вспенивающим веществом азодикарбонамидом (АДКА). В результате оказалось возможным использовать смеси вторичных полиолефинов для получения экономичных пенопластовых изделий с определенной структурой и свойствами.

Ключевые слова: смеси полипропилена (ПП)/полиэтилена (ПЭ), полимерные вспененные материалы, химических пенообразователь (азодикарбонами/АДКА), стеарат цинка, окись цинка, переработанные полиолефины.

Milad Ali
Postgraduate Student
of the Department of Chemistry
and Technology of Plastic Processing
and Polymer Composites,
Lomonosov Institute
of Fine Chemical Technologies,
MIREA – Russian Technological University
ali.milad.91@bk.ru

Scientific supervisor:

Markov Anatoly Viktorovich
Doctor of Technical Sciences,
Professor of the Department
of Chemistry and Technology
of Plastic Processing
and Polymer Composites
M.V. Lomonosov Institute
of Fine Chemical Technologies,
MIREA – Russian Technological University
markovan@bk.ru

Annotation. Foam forming from polymers allows for the manufacture of highly productive goods with an increased span of applications, driving plastic foam manufacturing, such as from secondary polymers of acceptable technology requirements. Polymer blending ranks among the prospects for sensible exploitation of polymer-based materials, accounting for composite property enhancement by optimized parameters of foaming. The foaming of polypropylene (PP-N270) and high-density polyethylene (HDPE-277-73) variable composition blends by the chemical blowing agent azodicarbonamide (ADCA) was investigated. The outcome proves it is possible to use secondary polyolefin blends to make saving-in-material foam products of defined structure and properties.

Keywords: Polypropylene (PP)/polyethylene (PE) blends, polymer foam materials, chemical blowing agents (azodicarbonamide/ADC), zinc stearate, zinc oxide, recycled polyolefins.

Растущее количество полимерных отходов является серьезной экологической проблемой, требующей новых методов переработки, выходящих за рамки обычного захоронения на свалках и механической переработки, которые могут ухудшать свойства материала. Технология вспенивания предлагает перспективное решение, превращающее полимеры, которые используются после потребления, в легкие, ценные материалы для тепло- и звукоизоляции. Но присущие разрушенным полимерам недостатки – главным образом, их более низкая вязкость в расплавленном состоянии, что снижает стабильность пены из-за разрушения ячеек [1] – требуют новых решений для повышения структурной целостности по мере роста. Новые разработки в области обеспечения совместимости полимерных смесей предлагают решение, основанное на уникальных термических и реологических характеристиках несмешивающихся полимеров для формирования упрочненных матриц. Это исследование посвящено смесям полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), двух наиболее распространен-

ных, но несовместимых полиолефинов, обнаруживаемых в потоках отходов, чтобы продемонстрировать потенциал стратегического проектирования состава и оптимизации технологических процессов для производства экологически чистых и высокоэффективных пенопластов.

Секрет такого подхода заключается в том, что температура плавления полипропилена (~160–170 °C) выше, чем у полиэтилена (~120–130 °C). При воздействии этих температурных диапазонов полипропилен переходит в твердое состояние, в то время как полиэтилен находится в состоянии плавления, образуя двухфазную систему, в которой твердая фаза полипропилена служит структурным каркасом. Этот каркас механически стабилизирует растущую полиэтиленовую матрицу, так что она не может разрушиться в результате разрушения газовой ячейки, что подтверждается дилатометрическим анализом [4]. Эксперименты при температурах 125–160 °C подтвердили преобладание кристаллической формы полипропилена, которая предотвращает подвижность полимерных цепей и повышает эластичность расплава, что необходимо для образования зародышей и стабилизации роста ячеек пенопласта. Азодикарбонамид (АДКА) также использовался в качестве химического пенообразователь для еще большего улучшения кинетики вспенивания [2], а оксид цинка (ZnO) – в качестве активатора [3] для снижения температуры разложения АДКА с 200 °C до 150 °C. Это снижение не только совпадает с температурным периодом стабильности смесей, но и снижает энергию активации для выделения газа на 33 % (от 150 до 100 кДж/моль). Синергетическое выделение газа и растворение за счет ZnO и АДКА за счет преодоления ограничений по вязкости разложившихся полимеров.

Реологический анализ продемонстрировал прекрасный баланс между стабильностью пены и технологичностью. реологические исследования показали, что смеси состав с содержанием ПП 15–50 мас.% обладают сложной структурой вязкости, которая подходит для вспенивания при температуре 160–170 °C. Вязкость расплава ниже 15 мас.% была слишком низкой, чтобы противостоять слипанию ячеек, что приводило к образованию пористых структур неправильной формы. В отличие от этого, смеси, содержащие более 50 мас.% полипропилена, обладали высокой вязкостью, что замедляло рост пузырьков и приводило к образованию более плотной пены. Оптимальный диапазон содержания полипропилена в 25–35 мас.% нашел свою золотую середину: благоприятная текучесть технологического расплава (подтверждаемая разжижением при сдвиге при температуре 140 °C) в сочетании с улучшенной вязкоупругостью способствуют стабилизации стенок ячеек. Сканирующие электронные микрофотографии этих пенопластов показали наличие взаимопроникающей непрерывной полипропиленовой сетки в полиэтиленовой матрице и ячеек размером приблизительно 100 мкм и более чем на 85 % состоящих из закрытых ячеек. Благодаря такой микроструктуре плотность пены составляла менее 400 кг/м^2, что на 40 % ниже, чем у пенополиуретана в чистом виде, и на 30 % выше прочность при сжатии, что подчеркивает влияние каркаса на механические свойства.

Эффективность этого подхода рассматривается в перспективе в рамках массовых исследований по переработке полимерных смесей. Предыдущее исследование, проведенное Чжаном и соавторами (2021) [5], касалось перспективности пенообразования в полиолефиновых смесях, но не содержало каких-либо конкретных рекомендаций по составу. Эта публикация дополняет литературные данные, в которых на основе теоретических моделей определяется концентрация ПП, необходимая для сетчатой перколяции (25–35 мас.%).

В заключение, это исследование показывает, что вспенивание является эффективным и масштабируемым процессом переработки ПЭ/ПП смесей в легкие и конструктивно прочные изоляционные материалы. Благодаря сбалансированному составу смеси, химическому составу активатора и реологическому контролю он решает две задачи: управление полимерными отходами и разработка экологически чистых материалов. Будущее должно строиться на гибридных системах присадок, промышленных технологиях и многофункциональных приложениях, что еще больше укрепит роль вспенивания при переходе к производству круглых пластмасс.

Список литературы:

1. Марков А.В. Особенности вакуумного формования пленок из смесей ПП и ПЭ / А.В. Марков, В.Н. Кулезнев // Пластические массы. – 2007. – № 5. – С. 46–49.

2. Марков А.В. Особенности вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом / А.В. Марков, А.С. Тахсин, А.Ю. Угличева // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8. – № 6. – С. 99–102.

3. Марков А.В. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинихлоридных композиций / А.В. Марков, Тахсин А. Саки // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т. 9. – № 3. – С. 79–85.

4. Последние тенденции вспенивания при переработке полимеров / Ф.Л. Цзинь [и др.] // Полимеры. – 2019. – Т. 11. – № 6. – С. 953.

5. Циклический сополимерный пенопласт с олефинами: перспективный теплоизоляционный материал / Р. Чжан [и др.] // Химический инженерный журнал. – 2021. – Т. 409. – С. 128–251.

List of references:

1. Markov A.V. Features of vacuum forming of films from mixtures of PP and PE / A.V. Markov, V.N. Kuleznev // Plastic masses. – 2007. – № 5. – C. 46–49.

2. Markov A.V. Features of foaming rigid polyvinyl chloride compositions with azodicarbonamide / A.V. Markov, A.S. Takhsin, A.Yu. Guliyeva // Bulletin of the M.V. Lomonosov Moscow Art Institute. – 2013. – Vol. 8. – № 6. – P. 99–102.

3. Markov A.V. The effect of technological additives on the foaming of rigid polyvinyl chloride compositions / A.V. Markov, Takhsin A.Saki // Bulletin of the Moscow Art Institute. – 2014. – Vol. 9. – № 3. – P. 79–85.

4. Recent trends of foaming in polymer processing / F.L. Jin [et al.] // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – № 6. – P. 953.

5. Cyclic olefin copolymer foam: A promising thermal insulation material / R. Zhang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 409. – P. 128–251.