

УДК 678.742.23.046.3:678.686

## ПОВТОРНАЯ ПЕРЕРАБОТКА И МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, НЕКОТОРЫЕ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ

Я.М.Билалов, У.М.Ахмедова, Г.А.Алиева

*Азербайджанская государственная нефтяная академия*

*E-mail: [ihm@adna.baku.az](mailto:ihm@adna.baku.az)*

*Изучено влияние времени использования полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в естественных климатических условиях низменной зоны Азербайджанской Республики (Казахский район) на его физико-механические показатели. Применение в качестве наполнителя для модификации пленки ПЭНП тонкодисперсного отхода алуинитного сырья совместно с ЭД-20 показало, что в присутствии в качестве диспергатора стеариновой кислоты взаимосвязь компонентов композиции с эпоксидным олигомером улучшается.*

**Ключевые слова:** *полиэтилен низкой плотности, предел текучести растяжения, наполнитель, модификация, экономический эффект.*

Отходы полимеров занимают особое место в среде других промышленных отходов в силу своих уникальных свойств, в т.ч. биологической неразлагаемости.

Производство пластических масс на современном этапе развития возрастает в среднем на 5-6% ежегодно и к 2011 г., по прогнозам, достигло 250 млн. т. Их потребление в индустриально развитых странах за последние 20 лет удвоилось, достигнув 85-90 кг на душу населения. Наряду с этим возникает проблема образования отходов, которых существует свыше 400 различных видов, появляющихся в результате использования продукции из полимерных материалов. В связи с этим, все большее число стран включают в число основных проблем обеспечения своей национальной безопасности защиту окружающей среды. Имеющийся за рубежом опыт показывает, что использование вторичных полимерных материалов технически осуществимо и экономически выгодно. Кроме того, одним из важнейших способов защиты окружающей среды от загрязнения различными отходами, в том числе полимерными, является более широкое вовлечение в хозяйственный оборот вторичных материальных ресурсов для выпуска продукции производственно-технического назначения

и товаров народного потребления. В этом плане утилизация отходов полиэтилена высокого давления (ПЭВД), имеющего во всем мире крупнотоннажное производство, является одной из актуальных экологических и экономических проблем [1-3].

Для экспериментов использован ПЭНП (ПЭВД) Сумгаитского ПО «Этилен-полиэтилен» ГОСТ 16337-77 марки 10803-020, перерабатываемый экструзионным методом с целью получения пленки сельскохозяйственного назначения.

В реальных условиях эксплуатации полимеры подвергаются совместному воздействию тепла, кислорода, озона и др. факторов, и в результате, в основном цепного процесса окисления, полимеры разрушаются. При эксплуатации тонкостенной пленки ПЭНП в низменной зоне основными факторами, влияющими на старение полимеров, являются температура и солнечная радиация [3-6].

В ИК спектре ПЭНП после старения обнаружены кислородсодержащие группы  $>C=O$  ( $1700\text{ см}^{-1}$ ), в области от 3400 до 3600  $\text{см}^{-1}$  появляются альдегидные, кислотные, эфирные и ангидридные группы, вызванные колебаниями гидроксильных групп. С повышением температуры скорость диффузии кислорода к полимерной

пленке резко возрастает, что приводит к снижению прочностных характеристик ПЭНП.

Изучено влияние времени эксплуатации указанного ПЭ в естественных

климатических условиях низменной зоны Азербайджанской Республики (Казахский район) на физико-механические показатели ПЭНП (таблица 1).

**Табл.1.** Показатели ПЭНП до и после старения

№	Поли-мер	Время старения, год	Содержание >C=O групп, %	Содержание гель фракции, %	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости, МПа	T <sub>пл.</sub> , °C	ПТР, г/10 мин	Относительное удлинение, %
1.	ПЭНП марки 10803-020	0	1.1	0	9.3	12.2	98.0	105.1	1.1	600
2.	ПЭНП после старения	1.0	16.8	28.7	7	4.16	80.2	109.1	0.2	115

При увеличении температуры с 20 до 60°C разрушающее напряжение снижается в 2 раза, а при 100°C - до нуля. Показано, что при температурном воздействии в ИК-спектрах ПЭ наблюдаются сильные колебания в кристаллических – 1894 см<sup>-1</sup>, а также в аморфных – 2016 см<sup>-1</sup> областях. Изучено влияние длительности экспозиции ПЭ плёнки на изменение физико-механических свойств. Показано, что в течение 5 месяцев сильнее всего происходит изменение ПТР(100°C, P=1.2кг) в связи с повышенной скоростью деструкции полимера.

Оптимальным сроком эксплуатации плёнок из ПЭНП, используемых для покрытия, не превышает 1.5 года, но в начальном периоде экспозиции скорость изменения происходящего в структуре полимера более интенсивная, что связано со скоростью накопления карбонильных и других функциональных групп. Проведенные в течение 160 дней экспозиции подтвердили вышеуказанные предположения. Некоторое уменьшение интенсивности изменения характеристик после 5-6 месяцев объясняется образованием в дальнейшем более плотной

структуры, за счет повышения содержания нерастворимой фракции.

В результате уменьшения ММ наблюдается значительное снижение разрушающего напряжения и относительного удлинения.

Модификацию полиэтиленовой пленки (ППЭНП), бывшей в эксплуатации в течение одного года, проводили смешением его с функциональным олигомером ЭД-20.

В исследованном интервале содержания ЭД-20 6-20 масс.ч. на 100 масс.ч. ППЭНП показатели физико-механических свойств монотонно растут.

Наблюдаемая закономерность изменения свойств была доказана динамическими методами испытания. Пластифицирующее действие ЭД-20 способствует перемещению переходов механических потерь к более низким температурным областям, что связано с повышением эластичности ППЭНП.

Переходы сдвигового напряжения также перемещаются в сторону более низких температурных областей, что доказывает взаимодействие ППЭНП с ЭД-20. Спектр затухания в этом случае имеет

три максимума, соответствующих температурному переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое и, наконец, вязко-текучее состояние.

ПЭНП – умеренно кристаллизованный полимер, поэтому при эксплуатации в течение 3-6 месяцев его основные механические показатели снижаются примерно на 30-40%. Одним из эффективных экономических путей восстановления утраченных свойств бывших в эксплуатации полимеров является их модификация одновременно реакционно-способным олигомером и наполнителем.

В качестве наполнителя для модификации ППЭНП использован тонкодисперсный отход переработки алунитного сырья – шлам шестикратной промывки, следующего состава, %:  $\text{SiO}_2$  – 84;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5.4;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0.3;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.3 и характеристик: рН – 7.8, плотность,  $\text{кг/м}^3$  – 3970; удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$  – 0.32; содержание влаги, % – 0.25-0.3; размер частиц,  $\mu\text{м}$  –  $2.2 \div 12.0$ .

В качестве диспергатора использована стеариновая кислота (таб.2). Шлам, как наполнитель, в некоторой степени увеличивает показатели разрушающего напряжения ( $2 \div 4$  МПа), но ухудшает показатели относительного удлинения и ПТР. Для улучшения пластических и деформационных характеристик ППЭНП решили применять наполнитель совместно с ЭД-20. Показано, что в присутствии стеариновой

кислоты взаимосвязь компонентов композиции с эпоксидным олигомером улучшается. Состав композиции, масс. ч: ППЭНП – 100; ЭД – 10-20; наполнитель шлам – 6 и стеариновая кислота – 2.

Композиции были приготовлены в два этапа: в смесителе смешиваются исходные ингредиенты при  $90^\circ\text{C}$  в течение 5 минут и далее в экструдере при  $170-180^\circ\text{C}$  в течение 3 мин.

Полученные результаты показывают значительный потенциал восстановления свойств ППЭНП. Выбирая соответствующий состав композиции и параметров режима технологического процесса повторной переработки ПЭНП, возможно получение сополимеров с пространственной структурой.

Введение пластификатора ЭД-20 в наполненную композицию на основе ППЭНП, из-за улучшения распределения наполнителя в частично сшитом ПЭ, способствует повышению показателей основных свойств ППЭНП. Увеличение предела текучести указывает на размягчение полимера, улучшение его деформационных характеристик. Увеличение показателя текучести расплава модифицированного ППЭНП от 0.2 до 0.8 г/10 мин. показывает уменьшение  $T_{пл}$ . Повышенные показатели эффективной вязкости расплава связаны с наличием большого количества гель фракции (28.7%) и сшитой структуры ППЭНП.

**Табл.2.** Влияние количества наполнителя на свойства ППЭНП

Полимер	Содержание наполнителя, масс.ч.	Количество стеариновой кислоты, масс.ч.	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10 мин.
ПЭНП до старения	0	0	9.30	12.20	600	1.10
	2	0	9.97	12.85	480	1.02
	2	1.0	10.01	13.70	520	1.00
	4	1.0	10.33	14.3	490	1.00
	6	1.0	12.20	18.4	430	0.89
ППЭНП после старения, 1 год	0	0	9.1	4.16	115	0.20
	2	0	10.0	6.4	110	0.20
	2	1.0	11.0	8.2	110	0.20
	4	1.0	12.4	9.1	93	0.16
	6	1.0	14.1	11.1	90	0.16

Анализ полученных результатов показывает улучшение комплекса физико-механических свойств ППЭНП при

совместном введении наполнителя и пластификатора – ЭД-20. Наполнитель – шлам, содержит большое количество

оксидов различных металлов, имеет щелочную природу и в связи с этим способствует взаимодействию эпоксидного олигомера с функциональными -ОН, -СООН группами, содержащимися в ППЭНП после старения.

Введение в композицию стеариновой кислоты способствует лучшему диспергированию наполнителя в смеси и его смачиванию, в результате чего улучшается взаимодействие полимера с частицами тонкодисперсного наполнителя, а также комплекс физико-механических свойств ППЭНП.

Рассмотрены некоторые интегральные экономические характеристики способа повторной переработки пластических масс (полимеров).

К интегральным экономическим характеристикам повторной переработки полимеров можно отнести коэффициенты изменения физического состояния и химического состава полимеров, производительность, экономичность, возвратность ресурсов, эффективность и т.д. [7-12].

Коэффициент изменения физического состояния определяется соотношением:

$$\text{КИО}_i^{(\Phi)} = \frac{d_i^{(0)}}{d_i^{(1)}} \quad (1)$$

где:  $d_i^{(0)}$  и  $d_i^{(1)}$  – показатели физического состояния (объем, масса, насыпная плотность и т.д.) ППЭНП на входе и выходе в процесса переработки.

Коэффициент изменения химического состава рассчитывается по формуле:

$$\text{КИО}_i^{(x)} = \frac{m_i^{(0)} - m_i^{(1)}}{m_i^{(0)}} \quad (2)$$

где:  $m_i^{(0)}$  и  $m_i^{(1)}$  - показатели химического состояния (концентрация карбонильных групп, гель фракция и т.д.) ППЭНП на входе и выходе в процессе переработки.

Производительность способа переработки ППЭНП – это количество ППЭНП, подвергающихся переработке в единицу времени.

Экономичность процесса переработки ППЭВП выражается отношением полученных результатов в виде объема перерабатываемых отходов в натуральном и стоимостном выражении к величине

издержек на 1 т. перерабатываемого ППЭВП:

$$\Xi = \frac{\sum_i V_i}{\sum_k C_k \cdot d_k} \quad (3)$$

где:  $V_i$  - годовой объем перерабатываемого ППЭНП,  $C_k$  и  $d_k$  – цена и расход ресурсов на переработку.

Отчуждаемая территория в указанных процессах разделяется на два вида: для размещения оборудования, используемого в процессах переработки, и для длительного хранения отходов (захоронения).

Поэтому коэффициент отчуждения территории определяется следующим образом:

- для размещения оборудования

$$\text{КОТ}^{(0)} = \frac{S}{q} \quad (4)$$

где:  $S$  – площадь отчужденной территории,  $m^2$ ;  $q$  – годовая производительность оборудования по переработке отходов, т;

- для хранения отходов

$$\text{КОТ}^{(x)} = \frac{ST}{V_0} \quad (5)$$

где:  $T$  – период времени, в течение которого осуществляется отчуждение территории, годы;  $V_0$  – объем отхода, подлежащего захоронению, т.

Возвратность вторичных перерабатываемых полимерных ресурсов определяется возможностью их вовлечения в переработку, что характеризуется коэффициентами полезного использования и коэффициентами технологической ценности.

Коэффициент полезного использования полимерных отходов, возвратившихся в производство, к общему количеству отходов после их переработки:

$$\text{КПИ} = \frac{V_i^{(0)} - V_i^{(1)}}{V_i^{(0)}} \quad (6)$$

где:  $V_i^{(0)}$  и  $V_i^{(1)}$  - количество полимерного отхода после переработки и количество отхода, подвергающегося захоронению или безвозвратного потерянному, т.

Коэффициент технологической ценности полимерных отходов рассчитывается как отношение затрат на выпуск продукции из первичного сырья:

$$KTЦ = \frac{\sum_k C_{ki} \cdot d_{ki}}{\sum_r C_{ri} \cdot d_{ri}} \quad (7)$$

где:  $C_{ki}$  и  $d_{ki}$  – цена и расход ресурсов на производство единицы продукции из отхода;  $C_{ri}$  и  $d_{ri}$  – цена и расход ресурсов на

производство единицы этой же продукции из первичного сырья.

Эффективность способа переработки отходов определяется по соотношению:

$$\Theta = \sum_t F_t \left( d_i^1, d_i^0, m_i^0, m_i^1 - \phi(t) - \frac{\Delta P(t) \cdot d_t}{K} \right) \quad (8)$$

где:  $F_t(d_i^1, d_i^0, m_i^0, m_i^1)$  – выручка от реализации полимерного отхода;  $\phi(t)$  – затраты, связанные с переработкой полимерного отхода;  $\Delta P(t)$  – потери прибыли в основном производстве;  $K$  – капитальные затраты на переработку отхода;  $d_t$  – расход ресурсов.

Переработка полимерных отходов расширяет сырьевые ресурсы и уменьшает загрязнение окружающей среды.

Интегральная экономическая оценка варианта переработки полимерных отходов должна учитывать расходы и ущерб от процесса переработки, снижение расходов от получения и использования аналогичного исходного сырья, расходы и ущерб от складирования или захоронения отходов

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н., Ткачих З.А. // Пласт. массы. 2002. №5. С. 44-48.
2. Вторичное использование полимерных материалов./Под ред. Е.Г.Любушкиной. М.:Химия. 1985. С. 192.
3. Заиков Г.Е., Полищук А.Я. // Успехи химии. 1993. Т. 62. №6. С. 644-664.
4. Современные тенденции в работах по модификации полимеров. Обзор пром. // Пласт. Массы. 2000. №8. С. 3-4.
5. Гусейнова З.Н. //Пласт. массы. 2005. №9. С. 38-39.
6. Bilalov Y.M., Məmmədova R.S., Hüseynova Z.N. // Azərb. Texn. Ali. Məkt. Xəbərləri, Bakı. 1999. №3-4. s. 60-64.
7. Вторичные ресурсы: проблемы, перспективы, технология, экономика. Учеб. пособие / Г.К. Лобачев, В.Ф. Желтобрюхов и др. 1999. С. 180.
8. Глухов В.В., Лисочкина Т.В., Некрасов Т.П. Экономические основы экологии. Изд. второе. Санкт-Петербург, Спец. лит. 1997. С. 304.
9. Васенков О.Г. Эколого-экономические аспекты организации системы управления в сфере обращения отходов. Экономика природоиспользования. Обзор. Инфор. ВИНТИ. Москва. 2000. №3. С. 51-54.
10. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. Изд. ТГТУ. Тамбов. 2005. С. 80.
11. Лисин В.С., Фосфин Ю.С. Ресурсно-экологические проблемы XXI века и металлургия. М.: ВШ. 1998. С. 223.
12. Гулиев С.А., Шарифов Г.С., Эфендиев А.А. //Азерб. нефтян. хозяйство. 2001. №8. С. 40-44.

#### AŞAĞI SIXLIQLI POLİETİLENİN TƏKRAR EMALI VƏ MODİFİKASIYASI, PROBLEMİN BƏZİ İQTİSADİ ASPEKTLƏRİ

Y.M.Bilalov, Ü.M.Əhmədova, G.A.Əliyeva

Azərbaycan Respublikası (Qazax rayonu) düzənlik ərazilərdə təbii iqlim şəraitində aşağı sıxlıqlı polietilenin (ASPE) fiziki-mexaniki göstəricilərinə polietilenin istifadəsinin təsir vaxtı öyrənilmişdir.

---

*ASPE-nin təkrar emalı və modifikasiyası zamanı doldurucu kimi alunit tullantısının ED-20 ilə birlikdə istifadəsi göstərdi ki, stearin turşusunun iştirakı ilə kompozisiya birləşmələrinin epoksid oliqomeri ilə qarşılıqlı təsiri yaxşılaşır.*

*Açar sözlər: aşağı sıxlıqlı polietilen, modifikasiya, doldurucu*

### **RECYCLING AND THE MODIFICATION OF PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE. SOME ECONOMIC ASPECTS OF PROBLEM**

*Y.M.Bilalov, U.M.Ahmadova, G.A.Aliyeva*

*Time influence of polyethylene of low density (LDPE) in terms of natural climatic conditions of the lowland area of the Azerbaijan (Kazakh region) on its physical-mecanical indices has been examined. Application of fine-dispersed waste of alunite jointly with ED-20 as filler for polyethylene modification showed that interrelation of composition components with epoxide oliqomer intensifies in the presence of stearine acid as dispergator.*

*Key words: polyethylene of low density, filler, modification*