

виртуальної візуалізації поверхності стопи : автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата техн. наук : 05.19.06 «Технология кожи, меха, обувных и кожевенно-галантерейных изделий» / А. В. Сказкин. – М., 2010. – 23 с.

17. Надопта Т.А. Особливості формування габаритного сліду прототипу / Т.А. Надопта // Вісник Хмельницького національного університету. – 2010. – № 4. – С. 247–252.

18. Надопта Т.А. Характерні криві профільного абрису прототипу / Т.А. Надопта, Ю.М. Пухальська // Вісник Хмельницького національного університету. – 2011. – № 2. – С. 92–102.

19. Фукин В.А. Методика проектирования обувной колодки на основе технологии трехмерного сканирования / В.А. Фукин, А.В. Сказкин // Методика проектирования обувной колодки на основе технологии трехмерного сканирования. – М. : МГУДТ, 2010. № 17 (59) – С. 48–52.

20. Фукин В.А. Информационный метод проектирования обуви на базе 3D-биометрии / В.А. Фукин, А.В. Сказкин, В.Х. Буй // Дизайн и технологии. – М. : МГУДТ, 2008. – № 9 (51). – С. 31–41.

21. Надопта Т.А. Відображення анатомічної будови стопи за допомогою аналітичної моделі / Т.А. Надопта // Вісник Хмельницького національного університету. – 2010. – № 3. – С. 161–166.

22. Надопта Т.А. Моделювання профільних абрисів прототипу взуття з використанням кривих Безье / Т.А. Надопта // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – № 6. – С. 222–226.

23. Надопта Т.А. Розмірні характеристики стопи / Т.А. Надопта // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – № 1. – С. 102–106.

24. Надопта Т.А. Уточнення положення базових ліній для проектування деталей верху взуття на основі антропометричних досліджень дорослого населення України / Т.А. Надопта, В.П. Лоба // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2010. – № 2. – С.85–89.

Надійшла 28.9.2011 р.

УДК 678.55 (075.8)

І.А. МАНДЗІЮК, О.В. ШАПОВАЛ, П.А. ЛИСОЧЕНКО, Н.В. СОВА

Хмельницький національний університет,
Київський національний університет технологій та дизайну

РЕЦИКЛІНГ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Проведено дослідження матеріального рециклінгу відходів поліетиленової плівки за рахунок модифікації хімічним агентом, синтезованим із відходів поліетилентерефталату. Агент модифікації дозволяє стабілізувати в'язкість розплаву поліетилену, впливати на структуроутворення у вторинному ПЕ за рахунок подовження і розгалуження ланцюгів макромолекул.

A study of the material recycling of waste polyethylene film by chemical modification agent, synthesized from waste polyethylene terephthalate. Agent modification allows stabilization of the melt viscosity of polyethylene, to influence the structure formation in the secondary PE by lengthening and branching chains of macromolecules.

Ключові слова: рециклінг, поліетилен, рециклат, модифікатор, в'язкість розплаву.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Галузі промисловості, пов'язані з виготовленням пластичних мас, їх переробкою залишаються провідними у економіці розвинутих країн. Виробництво пластмас у світі становило у 2009 році 150 млн т і за прогнозами у 2012 році досягне 220 млн т [1]. Найбільшим споживачем полімерних матеріалів (понад 1/3 загального об'єму) є індустрія пакувальних матеріалів. 50 % європейських товарів пакуються у пластмасову тару, 73 % відходів полімерної упаковки накопичуються у побутовому секторі (муніципальні відходи) і 20 % – у промисловості. Час використання пакувальних матеріалів надзвичайно короткий. У зв'язку зі збільшенням обсягів відходів пластиків виникає низка екологічних, економічних, соціальних проблем. Основним залишається питання охорони навколишнього середовища, однак, не менш важливим є те, що вся маса накопичених полімерних відходів – вагомий ресурсний потенціал [2] для країн з обмеженими сировинними ресурсами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми. Дослідження, виконані Око-Institerl e.v (Данія) [3] дозволяють запропонувати ієрархію у системі управління відходами пластиків: механічний рециклінг; хімічний рециклінг; сировинний рециклінг; спалювання з регенерацією енергії; полігонне захоронення. Рециклінг полімерних відходів ставить за мету:

- зберігання, скорочення витрат мінеральної сировини;
- обмеження емісії газів, що обумовлюють “парниковий” ефект;
- зведення до мінімуму впливу на здоров'я живих організмів.

Ефективність того чи іншого способу рециклінгу полімерних відходів запропоновано [4] оцінювати за кількісними показниками:

- сумарною кількістю супутніх відходів, що утворюються на стадії синтезу будь-якого полімеру.

Чим нижче ця величина, тим ефективніший процес синтезу;

- енергетичними витратами на деполімеризацію (деструкцію) полімерних відходів. Чим нижча енергія, тим легше реалізувати процес, відповідно ефективніший рециклінг.

Розрахунки, здійснені для найбільш поширеного в різних секторах промисловості термопластичного полімеру – поліетилену (ПЕ) – засвідчують малу кількість супутніх відходів, які супроводжують синтез первинного ПЕ, в той час як величина деполімеризації (деструкції) ПЕ відходів є значною. За сукупністю обох показників для відходів ПЕ найбільш доцільним слід вважати механічний рециклінг з багаторазовим використанням і додаванням до первинної сировини. Матеріал відходів ПЕ протягом свого життєвого циклу піддається дії багатьох зовнішніх факторів: формуванню виробу, експлуатації перетворенню у відходи. При формуванні виробів із полімеру, на полімер діють високі температури, механічні напруги, яких достатньо для стимулювання хімічних реакцій, в умовах обмеженого доступу кисню. Після виготовлення виробу, він експлуатується в різних умовах. За температур оточуючого середовища полімер насичується киснем, що обумовлює окисну деструкцію. Процес деструкції прискорюється дією сонячного світла, озону тощо. Повторне використання полімеру після того, як виріб стає відходом, обумовлює додаткову подальшу деструкцію відходів при промиванні, висушуванні, подрібненні, агломерації, гранулюванні. За умов подальшої переробки відходів необхідно враховувати не тільки якість вторинної сировини, але і стабільність властивостей протягом “другого життя”.

Найбільша кількість відходів поліетилену високої густини (ПЕВГ) накопичується у вигляді пакувальних матеріалів – ємкості під рідину, плівки. Аналіз засвідчує, що молекулярна маса вторинного матеріалу змінюється мало, тому що деструкція матеріалу незначна при короткообіговому використанні виробів, що наглядно видно з таблиці 1 [5]. Значна кількість операцій переробки вторинного ПЕВГ у порівнянні з вихідним ПЕВГ обумовлює зменшення відносного подовження і підвищення модуля пружності. Ці зміни пов’язані з розривом ланцюга полімеру, наслідком якого є розгалуження (зі зростанням молекулярної маси), а також реакції зшивання, які погано визначаються за зміною молекулярної маси.

Основна кількість відходів поліетилену низької густини (ПЕНГ) накопичується з пакувальної плівки і плівки для сільського господарства. В останньому випадку, відходи плівки з сільського господарства характеризуються значним ступенем деструкції під дією УФ-опромінення. У вторинному матеріалі з цих відходів присутні у значній кількості кисневі групи. Присутність зшитих структур підтверджується наявністю гелевої фракції і різким збільшенням індексу течії розплаву.

Формування цілей статті. Метою роботи є дослідження з удосконалення технологій рециклінгу відходів поліетилену як суміші полімерних матеріалів з різним ступенем деструкції шляхом модифікації їх за рахунок введення добавок цільового призначення (модифікаторів) і переробкою у вироби, які б конкурували з аналогічними виробами із первинних матеріалів.

Виклад основного матеріалу. Відходи поліетилену – агломерат, виготовлений з відходів поліетиленової пакувальної плівки (ООО “Пласт” м. Дніпропетровськ) – розглядався нами як вторинна сировина, яку можна використовувати самостійно.

Показник течії розплавів (ПТР) агломерату при переробці у вироби, за однієї температури, для різних партій змінювався від 1,5 до 6 г/10 хв. З метою вивчення можливостей забезпечення стабільності процесу переробки агломерату, наданню йому нових властивостей, досліджено вплив рециклату, синтезованого з відходів ПЕТФ, на зміну в’язкісних характеристик розплаву агломерату. Модифікатор – добавку на основі рециклату, відходів ПЕТФ – отримували за технологією хімічного рециклінгу [6]. Вибір рециклату (ОЕ-МА) як дієвого модифікатору ґрунтується на теоретичних припущеннях, щодо можливих фізико-хімічних процесів, які відбуваються у агломераті при його переробці. В процесі переробки агломерату методом лиття під тиском, в умовах низької концентрації кисню, процеси термодеструкції ПЕНГ відбуваються переважно з утворенням алкілрадикалів. За рахунок наявності у рециклаті ОЕ-МА подвійного зв’язку відбувається атака алкілрадикалами ненасиченого зв’язку з утворенням розгалужених ланцюгів за рахунок поєднання макромолекул ПЕНГ олігомерним модифікатором за схемою (рис. 1).

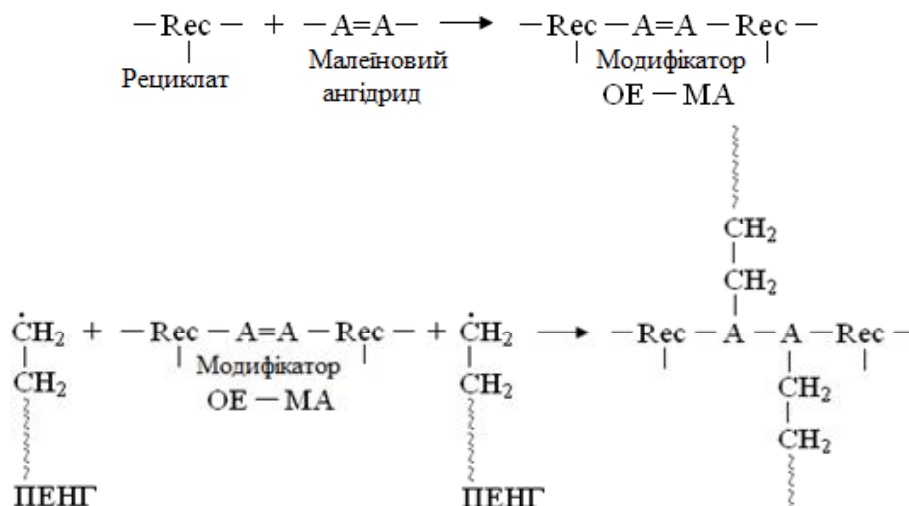


Рис. 1. Схема взаємодії модифікатору ОЕ – МА з агломератом ПЕНГ

У відповідності до наведеної схеми, модифікатор ЕО-МА відіграє роль подовжувача ланцюга ПЕ з утворення розгалуженої будови і частково виконує роль стабілізатора, оскільки сприяє зменшенню кількості алкілрадикалів у вторинному поліетилені. В якості об'єкту порівняння використано класичний стабілізатор поліолефінів Irganox 1520 (фенол-2-метил-4,6 біс-октилтіометил) М.М. – 424,7. Кількість модифікатору ЕО-МА змінювали у межах від 0,5 до 3,0 м.ч. на 100 м.ч. агломерату. Результати попередніх досліджень механічних властивостей засвідчують, що збільшення кількості модифікатору, понад 1,5 м.ч. практично не впливає на зміну властивостей агломерату, тому в подальшому всі дослідження проводили з вмістом ОЕ-МА у агломераті -1, 5 м.ч. на 100 м.ч. агломерату. Реометричні дослідження (табл. 1) показали, що у присутності модифікатору ОЕ-МА ефективна в'язкість розплаву агломерату збільшується у порівнянні з в'язкістю агломерату і агломерату+ Irganox 1520. Для композиції модифікованої ОЕ-МА аномальний характер зміни в'язкості проявляється менш інтенсивно.

В області швидкостей зсуву $100\text{--}350\text{ с}^{-1}$ в'язкість стабілізується на рівні $3300\text{--}3500\text{ Па}\cdot\text{с}$ (190°C). Такий характер зміни в'язкості розплаву свідчить [7] про зростання молекулярної маси.

Значення енергії активації в'язкого плинину розплаву агломерату, що містить ОЕ-МА, зменшуються, однозначно вказує на послаблення міжмолекулярної взаємодії у ПЕНГ за рахунок розгалуженості ланцюгів.

Таблиця 1

Реологічні характеристики агломерату ПЕНГ при 190°C

Зразок	Напруження зсуву, τ , Па	Градiєнт швидкості, γ , с^{-1}	В'язкість, η , Па·с	Енергія активації в'язкого плинину, E_0 , кДж/моль при $180\text{--}190^{\circ}\text{C}$	Індекс течії, n
агломерат	20691	34,1	1253,7	46	0,86
	48950	80	942		
	97038	256	843		
	142730	436	942		
агломерат + ірганокс 1520	20691	27,0	1423	38	0,81
	48950	148	847		
	97038	269	1034		
	142730	430	1039		
агломерат+ рециклат ОЕ-МА	20691	12	4518	31	0,62
	48950	63	3589		
	97038	204	3393		
	142730	343	3579		

Графік залежності зміни ефективної в'язкості від температури (рис. 2) засвідчує, що композиція агломерат-модифікатор менш чутлива до зміни температури у діапазоні розглянутих швидкостей зсуву, що побічно свідчить про стабілізуючий вплив модифікатору.

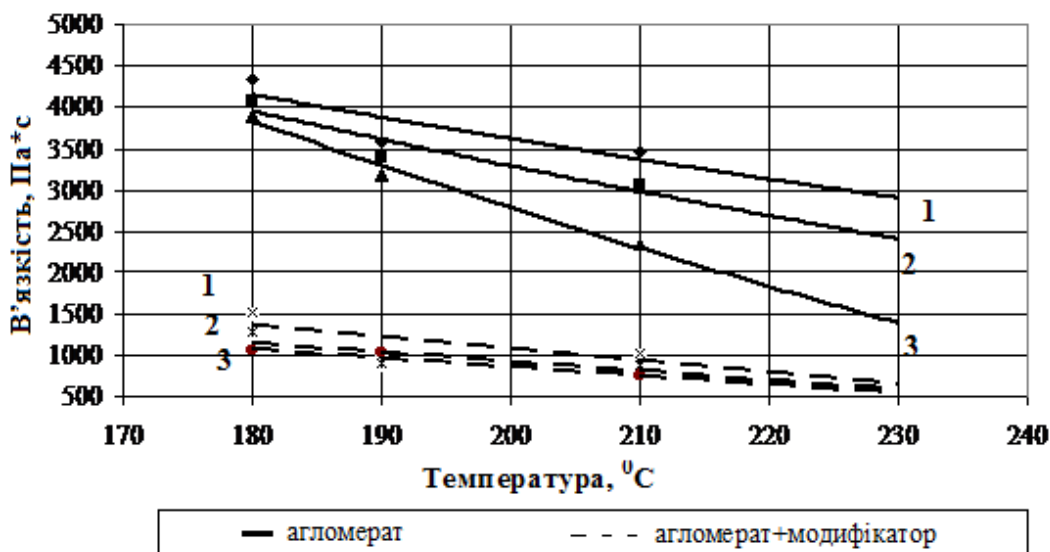


Рис. 2. Залежність в'язкості розплавів агломерату від температури, при різних градієнтах швидкості зсуву: 1 – 60 с^{-1} ; 2 – 200 с^{-1} ; 3 – 400 с^{-1} .

Додаткові дослідження з визначення питомого об'єму, відносної в'язкості у ксилолі (табл. 2) композицій на основі агломерату з модифікатором ОЕ-МА побічно свідчать про те, що запропонований нами механізм взаємодії ОЕ-МА і агломерату ПЕНГ з утворенням прищепленої, розгалуженої будови макромолекул ПЕНГ підтверджується.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості композицій на основі агломерату ПЕНГ

Склад	Питомий об'єм, м ³ /кг	Ступінь кристалічності, %	Відносна в'язкість у ксилолі
Агломерат	1,075·10 ⁻³	47,2	5,12
Агломерат +ОЕ-МА	1,082·10 ⁻³	43,4	4,02

При додаванні до агломерату ОЕ-МА спостерігається збільшення питомого об'єму матеріалу, зменшення ступеню кристалічності, відносної в'язкості, що свідчить про збільшення ефективного розміру макромолекули ПЕНГ за рахунок бокових відгалужень ланцюгів (фрагменти рециклату ОЕ-МА), а відповідно зменшення міжмолекулярної взаємодії і підвищення рухомості окремих макромолекул у розчині. Повне розчинення композиції агломерат + ОЕ-МА відбувається за час значно менший (7 хв) у порівнянні з розчиненням агломерату без добавок (15 хв), а це свідчить про те, що процеси зшивання, які є характерними для ПЕНГ за термодеструкції, не проявляються для зразка, що містить ОЕ-МА.

Дослідження плівок зразків в ІЧ-спектрах (рис. 2) свідчать, що у спектрі зразка з ОЕ-МА з'являються додаткові піки поглинання 860 см⁻¹, 1740 см⁻¹; які відповідають (860 см⁻¹) коливанням -С-Н груп бензольного кільця, 1740 см⁻¹ – фталатній групі -Ar-CO-O-. Це є підтвердженням того, що у складі агломерату ПЕНГ містяться фрагменти рециклату ОЕ-МА поєднані хімічним зв'язком з макромолекулами ПЕНГ.

Основні фізико-механічні властивості модифікованого агломерату наведені у таблиці 3. Спостерігається зростання межі міцності у 2 рази, відносного подовження на 30 %, лінійна усадка зменшується у 2 рази.

Таблиця 3

Основні фізико-механічні властивості модифікованого агломерату

№ п/п	Показники	Значення показників	
		Агломерат	Агломерат+модифікатор
1	Усадка, %	6,7	3,6
2	Водопоглинання, %	0,2	0,3
3	Межа міцності при розтягненні, МПа	8,0	15,0
4	Відносне подовження при розриві, %	57,0	73,0

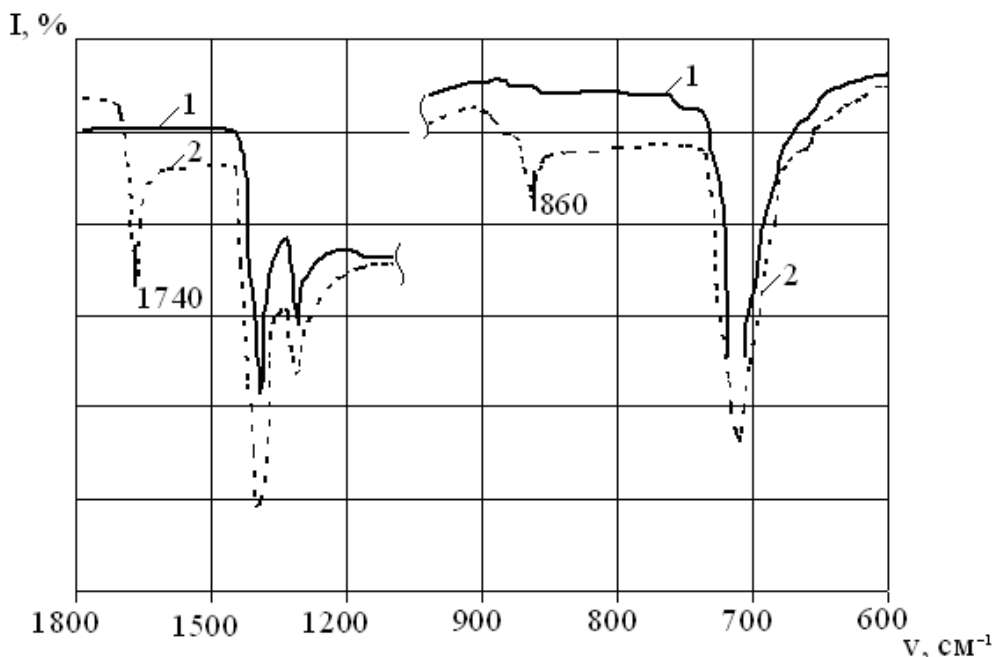


Рис. 2. ІЧ спектр плівок агломерату (1) і агломерат + ОЕ-МА (2)

Під час формування плівок з агломерату з добавкою ОЕ-МА було відмічено підвищену адгезію

матеріалу до поверхні формування плівки- алюмінієвої фольги. Дослідження з визначення кута змочування алюмінієвої поверхні розплавом матеріалу і дослідження з визначення міцності на зсув, сформованого клейового шару із клею Наіріт між двома плівками виготовленими з досліджуваних матеріалів показали наступне. Кут змочування краплі розплаву зменшується з 113° (агломерат) до 82° (агломерат + ОЕ-МА). Міцність склеювання на зсув складає для плівок з агломерату -15,5 н/см². Агломерат + ОЕ-МА-22,2 н/см².

Висновки. Проведені дослідження, свідчать про те, що рециклат ОЕ-МА може бути рекомендовано до використання в якості поліфункціональної добавки, яка може виконувати функції регулювання в'язкості розплаву вторинного поліетилену і стабілізуючого агенту і речовини, що підвищує адгезивні властивості поверхні поліолефінів.

Література

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні. – К., 2010.
2. Мандзюк І.А. Питання поводження з промисловими та побутовими відходами / І.А. Мандзюк // Енерготехнології і ресурсозбереження. – 2003. – № 3. – С. 41– 43.
3. Dr. Rayen A.H.M. Environmental and ekonomik aspects of post-consignor polymers disposal A.H.M / Dr. Rayen // European Environmental Technology Forum. Dec. 4-6, 1995, Utrecht, Netherlands. – 1995. – P. 125– 129.
4. Lange J.P. Sustainable development: efficiency and recycling in chemicals Manufacturing / Jean-Paul Lange // Green Chemistry. – 2002. – № 4. – P. 546– 550.
5. Вторичная переработка пластмасс / [под ред. Фр. Ла Мантия]. – СПб., 2006. – 395 с.
6. Мандзюк І.А. Хімічний рециклінг полімерних відходів/ І.А. Мандзюк // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 6. – С. 27– 32.
7. Шаповал О.В. Влияние состава полимерных смесей на основе вторичных термопластов на их структуру и свойства / [О.В. Шаповал, Е.П. Мамуня, В.Д. Мишак та ін.] // Пластические массы. – 1990. – № 9. – С. 48– 51.

Надійшла 18.9.2011 р.

УДК 667.044.132

О.А. ПАРАСКА, С.А. КАРВАН, В.О. СТОПЧАК
Хмельницький національний університет

ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ В ЯКОСТІ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ

Описано особливості регенерації розчинників в процесі хімічного чищення. Наведено характеристику мінералів-сорбентів Хмельницького регіону. Обґрунтовано доцільність використання сапонітів в якості екологічно безпечних сорбентів для очищення органічних розчинників.

The features of the regeneration of solvents in the process of dry cleaning are described in the article. The characteristics of mineral sorbents of Khmelnytsky region are considered. The using of saponite as an environmental and safe sorbent for cleaning of organic solvents is substantiated.

Ключові слова: мінерали, сапоніти, сорбенти, фільтрування, фільтрувальні порошки, хімічне чищення.

Вступ. Необхідною умовою одержання високої якості обробки виробів в процесі хімічного чищення є безперервне очищення органічного розчинника. Під час обробки виробів в органічному розчиннику всі забруднення з виробів переходять в розчинник і забруднюють його. Крім розчинних забруднень, в розчиннику накопичуються і нерозчинні речовини (сажа, пил, пісок, обривки волокон, ґрунтові пігменти, наповнювачі, що входять до складу апретів). Забруднення спричиняють зміну забарвлення розчинника (від жовтого до коричневого), уповільнюють дистиляцію, подовжують час сушіння та надають неприємного запаху виробам [1].

Розчинник виконує роль транспортувального агенту, в якому переміщуються вироби, компоненти забруднень. За допомогою розчинника створюються турбулентні потоки і здійснюється механічна дія на вироби. У розчиннику розчиняються жири та олії, які утримують пігментні частинки на волокнах. Забруднення, що переходять з виробів в розчинник, утворюють залежно від класу розчини, емульсії і дисперсії. Ступінь дисперсності безперервно змінюється під впливом турбулентного потоку, процесу фільтрації, диспергувальної дії ПАР. В процесі накопичення забруднень у розчиннику створюються умови для їх вторинної сорбції волокнистими матеріалами, відповідно погіршується якість обробки виробів [2, 3]. Тому необхідно постійно контролювати ступінь чистоти розчинника в процесі хімічного чищення.

Сьогодні значна увага приділяється природним мінералам-сорбентам. До таких речовин належать цеоліти, бентоніти, хумоліти, сапоніти, глауконіти. Природні дисперсні мінерали володіють високими адсорбційними, каталітичними та іонообмінними властивостями. Завдяки пористій структурі та високорозвиненій поверхні такі мінеральні сорбенти здатні селективно вилучати з розчинів шкідливі