

Семенюк Н.Б. Одностадійний метод формування виробів на основі полімерних гелів // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. — 1998. — № 4. — С. 77—78. 3. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП // Вопросы химии и хим. технологии. — 2000. — № 1. — С. 236—238.

УДК 678.746.22:539

Т.Г. Бабаханова, Л.О. Цицанкіна, О.Я. Стрийська
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ І КОМПОЗИЦІЙ НА ЙОГО ОСНОВІ

© Бабаханова Т.Г., Цицанкіна Л.О., Стрийська О.Я., 2003

Досліджено реологічні властивості вторинного поліетилену, одержаного з відпрацьованої тари для транспортування продуктів харчової промисловості.

The reological properties of secondary polyethylene, obtained from re-used package for transfer of food-processing industry products are investigated.

Постановка задачі. Розвиток промисловості пластмас супроводжується збільшенням кількості відходів, особливо у вигляді використаної полімерної тари і пакувальних матеріалів, зокрема з поліолефінів. Найбільш перспективним способом утилізації відходів термопластів є їх вторинне перероблення, що стає додатковим джерелом сировини.

Розроблення наукових основ дослідження відходів споживання полімерів є перспективним направленням, оскільки дозволяє цілеспрямовано використовувати їх як самостійно, так і в композиціях. Одночасно вирішуються техніко-економічні, соціальні і екологічні проблеми. При переробці вторинної сировини, одержаної з відходів, виникають проблеми, пов'язані з визначенням можливості перероблення і одержання виробів певної якості.

Аналіз досліджень і публікацій показав, що перероблення відходів у вироби часто потребує специфічного підходу по вибору режимів перероблення. Для оцінки оптимальних режимів перероблення вторинної поліетиленової сировини велике значення мають його реологічні характеристики. Проте властивості вторинної сировини значно гірші за аналогічні властивості первинної сировини через інтенсивність процесів, що перебігають в матеріалі під час експлуатації виробу. Тому велике значення надається розробці способів покращання властивостей вторинної полімерної сировини і виробів на її основі.

Мета роботи полягає у дослідженні відходів, одержаних з відпрацьованої полімерної тари з поліетилену високої густини, зокрема з ящиків для транспортування продуктів харчової промисловості, термін використання яких закінчився.

Результати досліджень та їх обговорення. Для проведення досліджень ящики подрібнювалися на ножовій дробарці з метою одержання крихти. Досліджувалася структура поліетиленових (ПЕ) відходів, реологічні властивості, визначалась плинність композицій на основі відходів.

Використання вторинної полімерної сировини для перероблення у виробі ускладнюється структурними перетвореннями в полімерному матеріалі, що відбуваються за час експлуатації під дією різних факторів. Проводилася порівняльна характеристика властивостей відходів поліетилену з первинним поліетиленом високої густини. Під час експлуатації полімерних виробів відбувається природне старіння, яке супроводжується деструкцією, зокрема окиснюючою.

Структура полімеру оцінювалася даними ІЧ-спектроскопії. В спектрі вихідного полімеру спостерігається ряд інтенсивних смуг поглинання. Смуги 2960 см^{-1} , 2920 см^{-1} , 2860 см^{-1} відповідають валентним коливанням СН-груп. Смуга поглинання при 1450 см^{-1} відповідає $\delta(\text{CH}_3)$ -групам, при 1376 см^{-1} - $\delta(\text{CH}_3)$ -, при 1310 см^{-1} — $\gamma(\text{CH}_3)$ -, при 725 см^{-1} — $\gamma(\text{CH}_3)$ -групам.

Підтвердженням перебігу деструктивних процесів у відходах полімеру є зменшення смуги 1900 см^{-1} , яка характеризує ступінь кристалічності полімеру і значно залежить від його молекулярної маси.

Про проходження інтенсивних окиснювальних процесів свідчить смуга з частотою поглинання 1740 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням карбоксильних груп. Суттєве збільшення інтенсивності смуги в області 1378 см^{-1} свідчить про виникнення великої кількості метильних груп в основному ланцюгу полімеру, що може бути викликано деструкцією і, внаслідок цього, ізомеризацією макромолекули. Оскільки розрив ланцюга поліетилену може призводити до утворення ненасичених функціональних груп, макромолекула вторинного поліетилену містить ненасичені зв'язки вініліденового типу в області 889 см^{-1} . Окиснення поліетилену суттєво змінює його молекулярну структуру, що зумовлює погіршення властивостей полімеру при переробці та експлуатації.

З метою визначення технологічних режимів перероблення досліджувалися реологічні властивості відходів поліетилену і первинного поліетилену високого тиску (ПЕВТ), який надалі використовувався для створення композицій.

Для вихідних матеріалів були визначені плинність і побудовані криві течії. Дослідження реологічних властивостей проводилися на приладі ИИРТ-М за методом 2-х капілярів при температурах 190, 210, 230 °С.

За результатами реологічних досліджень отримані залежності напруження зсування і в'язкості від швидкості зсування для досліджуваних матеріалів.

Дослідження показали, що із збільшенням температури випробувань від 190 до 230 °С плинність усіх досліджуваних матеріалів збільшується і криві течії зміщуються у бік менших напружень, в'язкість при цьому зменшується.

Криві течії відходів ПЕ, що отримані при температурах 190, 210, 230 °С, зображені на рис. 1.

За однакових умов випробувань відходів ПЕ і первинного ПЕВТ (рис. 1) криві течії цих матеріалів за своїм характером мало чим відрізняються і розміщуються в тих самих інтервалах напружень і швидкостей зсування. При температурі $T = 190\text{ °С}$ напруження зсування, а отже, і ефективна в'язкість полімерних відходів при однакових швидкостях зсування, дещо вища, ніж у ПЕВТ (рис. 1, криві 1,4). Але із збільшенням температури випробувань до $T = 230\text{ °С}$ напруження зсування для відходів знижується і стає меншим, ніж для ПЕВТ (рис. 1, криві 3, 5). Треба зазначити, що криві течії для ПЕВТ (рис. 1, криві 4, 5) розміщуються в більш вузькому інтервалі напружень зсування та ефективних в'язкостей, ніж криві для відходів, тобто температура більшою мірою впливає на положення кривих

течії відходів. Більша залежність зміни напруження зсування від температури для відходів поліетилену може бути пов'язана із змінами в структурі, що відбуваються в полімері з часом, а саме: з деструктивними процесами, процесами окиснення, утворення подвійних зв'язків, розгалуженням макромолекул. Це супроводжується зменшенням молекулярної маси і зміною молекулярно-масового розподілу.

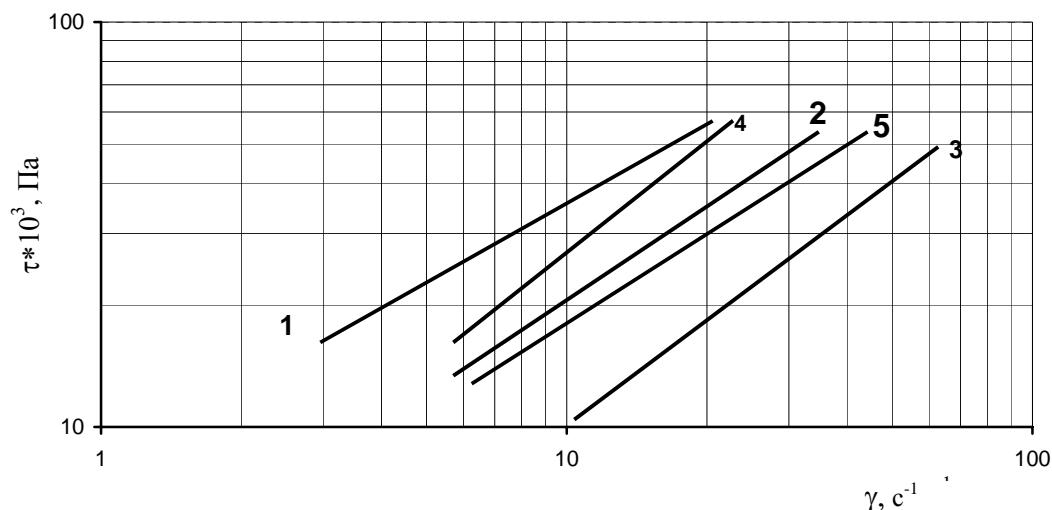


Рис. 1. Криві течії. Залежність напруження зсування (τ) від швидкості зсування ($\dot{\gamma}$): відходи ПЕ: 1 — 190 °С; 2 — 210 °С; 3 — 230 °С; ПЕВТ: 4 — 190 °С; 5 — T = 230 °С

Із кривих течії визначені реологічні константи K і n в степеневому законі, який пов'язує напруження зсування і градієнт швидкості та використовується для опису поведінки розплавів полімерів. Для відходів ПЕ індекс течії (n), який характеризує ступінь неньютонівської поведінки полімеру, із збільшенням температури дещо збільшується від $n = 0,57$ при $T = 190$ °С до $n = 0,67$ при $T = 230$ °С. Для ПЕВТ n змінюється відповідно від 0,68 до 0,82. Значення n менші одиниці свідчать про неньютонівський характер течії розплавів відходів і ПЕВТ. При цьому розплав ПЕВТ за своєю поведінкою ближче до ньютонівського.

Коефіцієнт консистентності K для відходів становить в межах $0,06$ — $0,32 \cdot 10^3$ Па·с, а для ПЕВТ $K = 0,09$ — $0,12 \cdot 10^3$ Па·с. Міра консистентності пов'язана з в'язкістю розплаву полімеру. Як випливає з результатів, в'язкість розплаву ПЕВТ при $T = 190$ °С менша, ніж в'язкість відходів, а при $T = 230$ °С — більша.

Отже, при переробці відходів поліетилену необхідно враховувати суттєвий вплив температури на плинність. При підвищених температурах зниження в'язкості відходів дає можливість переробляти їх в композиціях з наповнювачами.

Для покращання властивостей виробів з вторинної сировини проводилося її модифікування наповненням відходів технічним вуглецем, а також одержання полімерних сумішей з первинним поліетиленом низької густини з різним вмістом компонентів. Для дослідження готувалися композиції з вторинного поліетилену з вмістом технічного вуглецю від 1 до 15 мас. %, а також сумішей відходів з первинним ПЕВТ в кількості 5—50 мас. %. Оцінка плинності здійснювалася за стандартною методикою. Для всіх композицій визначався показник плинності розплаву (ПТР), по значенню якого оцінювалася плинність. Для відходів поліетилену ПТР =

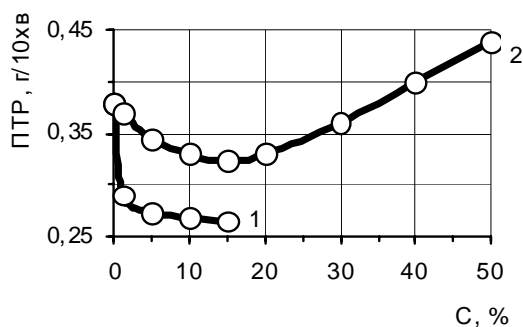


Рис. 2. Залежність ПТР композицій на основі відходів ПЕ від їх складу:
1 — з технічним вуглецем;
2 — з первинним ПЕВТ

= 0,38 г/10 хв, для ПЕВТ — ПТР = 0,85 г/10 хв. Залежність ПТР від складу композицій зображена на рис. 2.

При наповненні відходів технічним вуглецем (рис. 2, крива 1) із збільшенням вмісту наповнювача до 15 % ПТР зменшується, що є закономірним. Із збільшенням кількості в суміші первинного ПЕВТ з 5 до 50 мас. % (рис. 2, крива 2) залежність ПТР від складу має екстремальний характер. До вмісту 15 % спостерігається деяке зниження ПТР, із значення 0,38 до 0,33 г/10 хв, з подальшим збільшенням вмісту ПЕВТ ПТР зростає до значення 0,45 при вмісті 50 мас. % ПЕВТ. На

деяке зниження ПТР сумішей відходів ПЕ з ПЕВТ можуть впливати умови змішування і співвідношення значень в'язкості компонентів. Незважаючи на деяке зниження ПТР, досліджувані композиції мають певну плинність, яка може забезпечити перероблення сумішей у виробі методами лиття під тиском і екструзією.

Висновки. Отже, проведено дослідження відходів поліетилену, показано, що під час експлуатації виробів змінюється структура макромолекул полімеру. Результати реологічних досліджень показали, що відходи поліетилену мають задовільну в'язкість, на яку можна впливати, змінюючи температуру перероблення і швидкість зсування. Такі відходи можна використовувати для створення композицій.

УДК 544.77 + 541.64

А.М. Когут, О.С. Каніщев, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ І КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ПОЛІЕТИЛЕНОКСИДНИХ МАКРОМОНОМЕРІВ РЯДУ НЕСИМЕТРИЧНИХ ЕСТЕРІВ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ

© Когут А.М., Каніщев О.С., Воронов С.А., 2003

Досліджено поверхнево-активні властивості нових малеїнатних макромономерів на основі поліетиленгліколю. Вивчено закономірності їх кополімеризації зі стиреном.

The surface active properties of new maleic macromonomers based on poly(ethylene glycol) were investigated. The regularities of their copolymerization with styrene were studied.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Поліетиленоксидні поверхнево-активні мономери (пармери) широко використовуються для одержання стійких полімерних