

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНОЙ ТАРЫ И УПАКОВКИ НА ВАЛКОВО-ШНЕКОВОМ АГРЕГАТЕ

Д.Л. Полушкин, А.С. Клинков, В.М. Поликарпов, Ю.М. Головин,
В.Н. Холодилин, В.С. Быстрицкий

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Ключевые слова и фразы: валково-шнековое оборудование; утилизация отходов полимерной тары и упаковки; рентгеноструктурный анализ; ИК-спектры поглощения.

Аннотация: Разработана технология утилизации полимерной тары и упаковки, исследованы физико-механические показатели получаемого гранулята, проведены рентгеноструктурный анализ и исследования ИК-спектров поглощения.

Все возрастающее с каждым годом количество твердых бытовых отходов требует от муниципальных властей, как мегаполисов, так и небольших населенных пунктов, незамедлительных действий, связанных с организацией сбора, сортировки и утилизацией. Между тем основное количество отходов сжигается или депонируется на полигонах, что негативно сказывается на экологической обстановке отдельных городов и регионов в целом. При этом уничтожается ценнейшее сырье, которое в рамках дефицита первичных источников может стать мощным дополнительным сырьевым ресурсом.

На кафедре «Переработка полимеров и упаковочное производство» ТамбГТУ разработана технология и создан лабораторный вариант оборудования – валково-шнековый агрегат – для утилизации отходов полимерной тары и упаковки на [1]. Данная технология позволяет исключить стадии дробления и сушки материала, что в конечном итоге приводит к снижению энергетических и трудовых затрат, а также к уменьшению себестоимости получаемого вторичного материала. Проведенные экспериментальные исследования показали работоспособность данной технологии и возможность переработки непрерывным способом отходов полимерной тары и упаковки как производственного, так и бытового происхождения во вторичный гранулят.

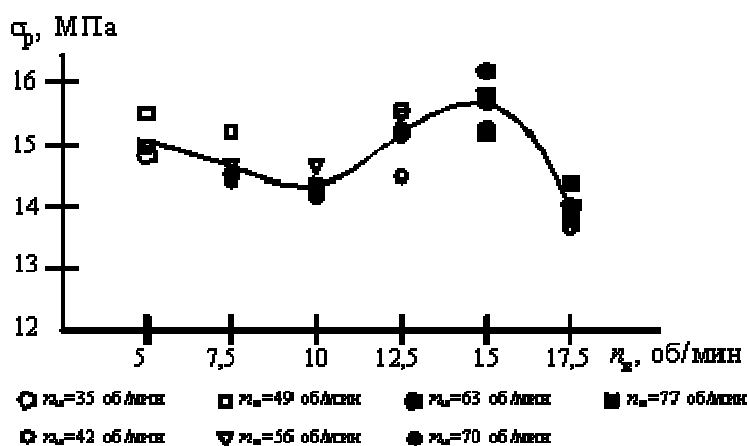


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве σ_p от частоты вращения валков вальцов n_b при различной частоте вращения шнека $n_{ш}$

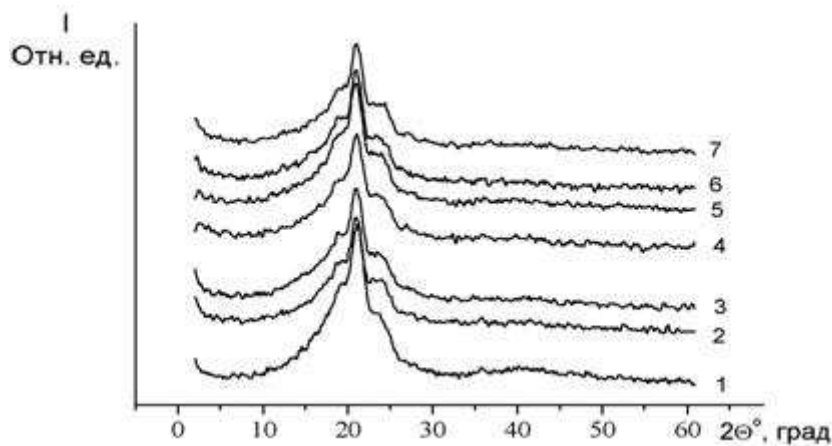


Рис. 2. Зависимость относительного остаточного удлинения ϵ от частоты вращения валков вальцов n_B при различной частоте вращения шнека $n_{ш}$

На рис. 1-2 представлены графические зависимости прочности при разрыве σ_p , остаточного относительного удлинения ϵ от частоты вращения шнека шнекового отборочного устройства $n_{ш}$ при различных частотах вращения валков валково-шнекового агрегата n_B .

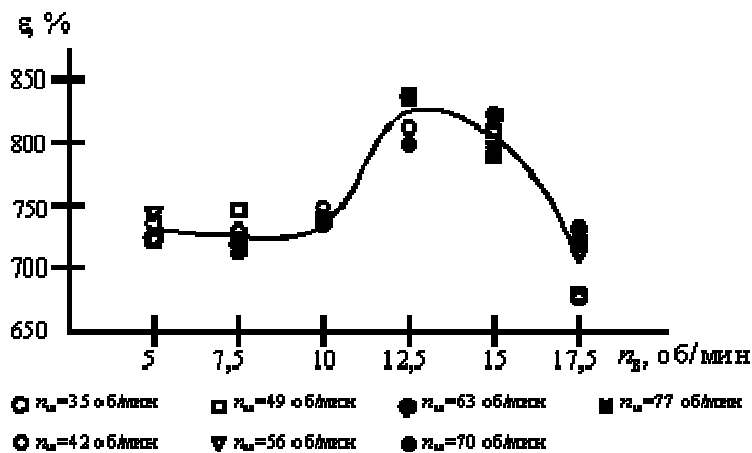


Рис. 3. Дифрактограммы исследуемых полимеров, снятых при комнатной температуре:

- 1 - исходный ПЭВД; 2 - $n_B = 5$ об/мин, $n_{ш} = 56$ об/мин;
 3 - $n_B = 7,5$ об/мин, $n_{ш} = 56$ об/мин; 4 - $n_B = 10$ об/мин, $n_{ш} = 56$ об/мин;
 5 - $n_B = 12,5$ об/мин, $n_{ш} = 56$ об/мин; 6 - $n_B = 15$ об/мин, $n_{ш} = 56$ об/мин;
 7 - $n_B = 17,5$ об/мин, $n_{ш} = 56$ об/мин

Проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы: изменение частоты вращения шнека $n_{ш}$ шнекового отборочного устройства при постоянной частоте вращения вальцов n_B не вносит существенного влияния на показатели прочности при разрыве σ_p (рис. 1) и остаточного относительного удлинения ϵ (рис. 2) получаемого вторичного термопластичного материала, что является следствием недостаточной величины сдвиговой деформации, возникающей в межвитковом пространстве шнекового отборочного устройства.

Однако, наблюдаются изменения прочностных свойств вторичного материала при различной частоте вращения вальцов n_B . Это вызвано тем, что основное сдвиговое воздействие на материал в процессе вторичной переработки осуществляется на валковом пластикаторе. Однако, физико-механические испытания не могут дать полной картины, а позволяют лишь косвенно предполагать об изменениях в структуре получаемого гранулята на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Основным прямым методом изучения структуры полимеров является рентгеноструктурный анализ (РСА) [2], позволяющий получить информацию о конформации макромолекул, их

взаимном расположении в пространстве, оценивать фазовый состав системы, проводить анализ текстур, определять коэффициенты упаковки, величины плотности и т.д.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили в режиме θ/θ на прохождение в разных диапазонах углов дифракции ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), монохроматизированного Ni-фильтром, с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0. В дифрактометрических исследованиях применялась рентгенооптическая схема фокусировки первичного пучка по Иоганну, что обеспечивало исследование как изотропных образцов так и анизотропных. Для устранения вертикальной расходимости применяли щель Соллера с расходимостью $1,5^\circ$. Исследования проводившиеся методом РСА и специальной методики расчета некристаллических фазовых компонентов (МРНФК) образцов полиэтилена высокого давления (ПЭВД) 15803-020, подвергавшегося вторичной переработке на валково-шнековом агрегате показали, что РСА параметры аморфной фазы полученного вторггранулята и степень кристалличности $K = 52\% - 54\%$, существенно не изменяются (рис. 3).

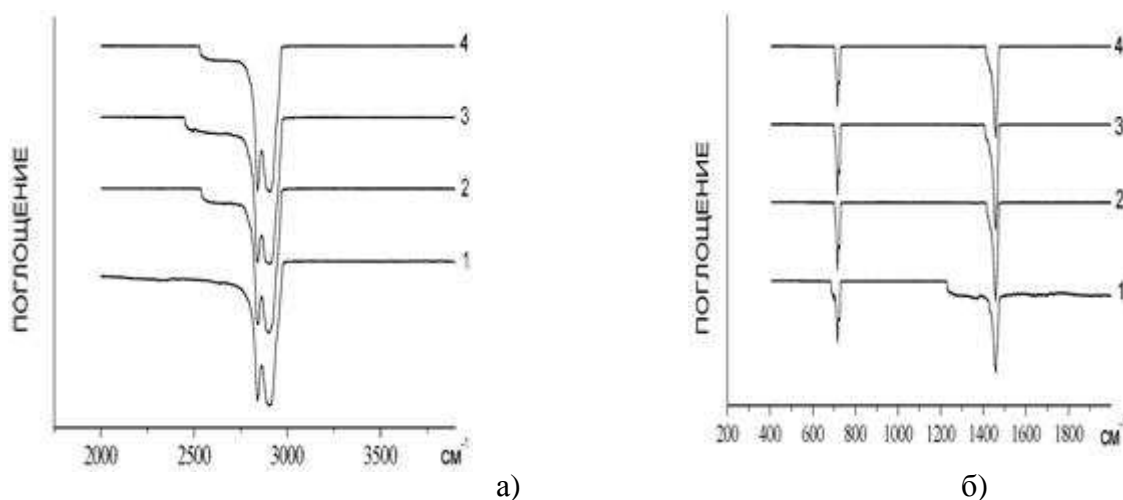


Рис. 4. ИК-спектры поглощения исследуемых полимеров:

1 – исходный ПЭВД; 2 – $n_z = 5$ об/мин, $n_m = 28$ об/мин; 3 – $n_z = 15$ об/мин, $n_m = 56$ об/мин;
4 – $n_z = 17,5$ об/мин, $n_m = 84$ об/мин

Изменения в кристаллической фазе вторггранулята отражаются в несущественном сужении кристаллической решетки на $\Delta d = 0,001$ нм, при этом полуширина кристаллических рефлексов практически не изменяется, что говорит о том, что размеры кристаллитов и параметры кристаллической составляющей полимера остаются практически неизменными.

Также для анализа возможных структурных и конформационных изменений были исследованы инфракрасные спектры поглощения [3] исходного полиэтилена и вторичного гранулята, полученного при переработке на валково-шнековом агрегате. ИК-спектры регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Перкин-Эльмер-599 в широкой области длин волн от 400 до 4000 см^{-1} . Образцы готовились в виде пленок, полученных из раствора и нанесенных на стекло из бромистого калия. Копии ИК-спектров представлены на рис. 4а, 4б.

При сравнительном рассмотрении следует отметить внешнюю схожесть спектров всех образцов, которые имеют характерные, согласно правилам отбора и фактор-групповому анализу, – шесть активных в ИК-спектрах нормальных колебаний для полиэтиленовой цепи из групп $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$. Именно такое количество интенсивных полос поглощения наблюдается в спектрах образцов с максимумами 2920 см^{-1} , 2850 см^{-1} , которые без сомнения принадлежат валентным; 1471 см^{-1} , 1460 см^{-1} – деформационным и 727 см^{-1} , 717 см^{-1} – маятниковым колебаниям CH_2 -групп.

Однако, при детальном рассмотрении спектров, обнаруживаются некоторые различия, более четко проявляющиеся в области деформационных колебаний CH_2 -групп. Отметим лишь наличие слабого диффузного поглощения в низкочастотной области от полосы 1460 см^{-1} и до

1250 cm^{-1} (рис. 5). Это связано с изменением длины цепи, что естественно изменяет изомерию цепи и, как следствие, приводит в активации низкоэнергетических колебательных переходов.

Особое внимание привлекает полоса поглощения с максимумом 1380 cm^{-1} (рис. 5), интенсивность, которой меняется по отношению к исходному образцу. Эта полоса отвечает за деформационные колебания метильных $-\text{CH}_3$ -групп.

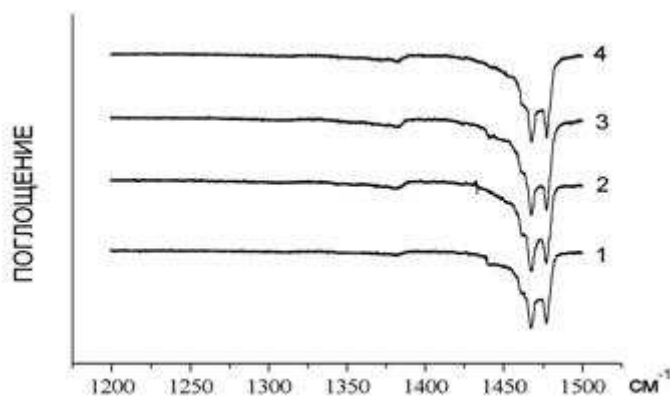


Рис. 5. ИК-спектрограммы исследуемых образцов :

1 - исходный ПЭВД; 2 - $n_z=5$ об/мин, $n_{ш}=28$ об/мин; 3 - $n_z=15$ об/мин,
 $n_{ш}=56$ об/мин; 4 - $n_z=17,5$ об/мин, $n_{ш}=84$ об/мин

Качественные расчеты относительных величин поглощения при 1380 cm^{-1} , выбрав полосу 1467 cm^{-1} за внутренний стандарт, указывают, что в исследуемых образцах концентрация метильных $-\text{CH}_3$ - групп имеет изменения по сравнению с исходным полиэтиленом высокого давления марки ПЭВД 15803-020. Так как ПЭ содержит метильные группы, то они находятся не только на концах макромолекул, но и на концах ее боковых ответвлений. Поэтому количество метильных групп в полимере принято за меру его разветвленности.

Таким образом, полученные результаты с помощью метода ИК спектроскопии хорошо согласуются с данными РСА.

Список литературы

1. Полушкин, Д.Л. Новая технология вторичной переработки и утилизации пленочных полимерных материалов / Д.Л. Полушкин, А.С. Клинков, М.В. Соколов, И.В. Шашков // Вестник ТГТУ, 2006. Том 12. – №1А. – С. 76–82.

2. Поликарпов, В.М. Переход «Порядок – беспорядок» в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах / В.М. Поликарпов // дис. ... д-ра. хим. наук. М. : ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, 2003. – 302 с.

5. Збинден. Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Р. Збинден / Пер. с англ. М.А. Маркевича и Э. Ф. Олейника // Под ред. д. х. н. проф. Л. А. Блюменфельда. Изд. «Мир», Москва, 1966.

Research into Process of Plastic Containers and Packaging Waste Utilization on Roller Auger Device

D.L. Poluskin, A.S. Klinkov, V.M. Polikarpov, Yu.M. Golovin, V.N. Kholodilin, V.S. Bystritskiy

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: roller auger equipment; plastic containers and packaging waste utilization; X-ray structural analysis; IR absorption spectra.

Abstract: The paper presents the technology of plastic containers and packaging waste utilization; physical mechanical indexes of the produced granulate are examined; X-ray structural analysis and examination of IR absorption spectra are carried out.

© Д.Л. Полушкин, А.С. Клинков, В.М. Поликарпов, Ю.М. Головин, В.Н. Холодилин, В.С. Быстрицкий, 2009