

*У.В. Хром'як, канд. техн. наук., І.Д. Борцишин, канд. техн. наук
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ВТОРИННЕ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ПОЛІСТИРОЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розробка нових композиційних матеріалів на основі сумішей полістирольних відходів та функціоналізованих полімерних матеріалів значною мірою розширює галузі використання полімерних матеріалів, призводить до розвитку сучасних технологій в різноманітних сферах діяльності, оскільки дає можливість створювати матеріали, яким притаманний комплекс необхідних технологічних та експлуатаційних властивостей. У цей же час, суміщення відходів полістирольних полімерів з функційно-активними додатками є порівняно нескладним технологічним процесом, який може бути здійснений на стандартному промисловому обладнанні. Слід відзначити, що спрямованою зміною умов та параметрів змішування, а також природою та вмістом інгредієнтів сумішей експлуатаційні властивості виробів на їх основі можна регулювати в потрібному напрямку.

Ключові слова: відходи полістиролу, емульсійна полімеризація, кополімери полівінілпіролідону, суміш, вторинна переробка.

Постановка проблеми. На сьогодні виробни на основі полімерів широко використовуються у різних галузях народного господарства. Це, зокрема: будівництво, легка та харчова промисловість, тепло- та звукоізоляція, пакування та конструкційні матеріали тощо. У зв'язку із зростанням їх виробництва та споживання все гостріше стає проблема вторинної переробки та утилізації відходів і виробів на основі полімерних матеріалів.

Щорічно вміст відходів пластичних мас зростає і зниження темпів такого зростання в найближчому майбутньому не передбачається. Якщо врахувати щорічне збільшення загальної маси твердих побутових відходів, то об'єми відходів пластиків вже сьогодні нараховують мільйони тон щорічно. Втрата такої величезної кількості вторинної сировини є досить відчутною для людства, а захоронення чи спалювання пластикових відходів завжди пов'язане із значними екологічними проблемами. Тому останнім часом індустрія переробки пластиків розвивається досить інтенсивно.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Зростання обсягів виробництва полімерних матеріалів, їх переробки та споживання зумовлює збільшення кількості відходів, що накопичуються як у виробництві – технологічні відходи, так і в побуті – використані вироби, пакувальні матеріали тощо. Накопичення полімерних відходів у навколишньому середовищі і їх виняткова стійкість до деструкції в природних умовах створюють серйозні екологічні проблеми [1]. У зв'язку з цим питання утилізації та вторинного використання відходів полімерних матеріалів стають все більш актуальними з технологічної і економічної точки зору. Поряд з цим, використання відходів є важливим чинником розширення сировинної бази промисловості і хімії полімерів, економії матеріальних та енергетичних ресурсів.

Однак, при використанні вторинної полімерної сировини виникає ряд проблем, які, насамперед, полягають в організації збору, сортуванні [2,3] та первинній обробці полімерних відходів. Особливо це стосується змішаних відходів, які переважно є відходами побутового використання.

Основну кількість промислових та побутових полімерних відходів знищують захороненням або спалюванням. Проте, такі способи утилізації відходів є економічно не вигідними і технологічно ускладненими. Крім того, захоронення і спалювання полімерних відходів призводить до повторного забруднення навколишнього середовища (газові викиди) і зменшення земельних угідь (організація звалищ).

Тепло, яке отримується при спалюванні, найчастіше використовують для отримання пари і електроенергії. Але через невисоку калорійність сировини установки для спалювання є малоефективними і при їх використанні виділяються токсичні гази, які забруднюють повітря та сприяють швидкому зношенню печей внаслідок корозії [4]. Тому при утилізації полімерів методом спалювання ефективніше використовувати їх як додаткове паливо, як відновник в доменних печах або в печах для виробництва кераміки.

Одним з методів вторинного використання відходів термопластичних полімерів, особливо промислових, є їх додавання до первинної сировини у кількості 5-30 %, що, однак, призводить до одержання виробів, які мають дещо нижчі експлуатаційні властивості, і до ускладнення технологічного процесу їх виготовлення (введення додаткових стадій підготовки сировини).

Постановка завдання. Встановлення впливу природи та вмісту полівінілпіролідонвмісних додатків на фізико-механічні і теплофізичні властивості модифікованих полістирольних відходів.

Виклад основного матеріалу. У даній роботі для переробки відходів полістиролу (ПС), а також для надання комплексу спеціальних властивостей: антистатичності, гідрофілізації поверхні, селективно-сорбційної здатності проводили модифікацію полістиролу полівінілпіролідонвмісними додатками у в'язкотекучому стані. Як модифікатори було використано прищеплені кополімери полівінілпіролідону і вінілового мономеру синтезовані емульсійною полімеризацією. Вибір додатків, що містять ланки полівінілпіролідону (ПВП), для модифікації полістирольних матеріалів зумовлений тим, що йому притаманний ряд специфічних властивостей, зокрема, підвищена активність до поверхні різної природи, що обумовлює суттєвий вплив на міжфазні характеристики багатокомпонентних систем, підвищення спорідненості між інгредієнтами.

Встановлено вплив природи мономеру (вінілацетату (ВА), метилметакрилату (ММА), стирулу), концентраційних чинників, температури та швидкості перемішування на кінетичні закономірності процесу емульсійної полімеризації вінілових мономерів в присутності ПВП. Емульсійна полімеризація вінілових мономерів в присутності ПВП характеризується різною швидкістю, яка залежить від природи мономеру [5].

Встановлено, що швидкість полімеризації всіх досліджуваних вінілових мономерів зростає зі збільшенням співвідношення мономерної і водної фаз, концентрації ініціатора та температури. Залежність швидкості полімеризації ММА від розміру частинок в діапазоні 70 – 200 нм описується рівнянням:

$$V_{пол.ММА} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot r^2 - 0,055 \cdot r + 5,603 \quad (1)$$

$V_{пол.ММА}$ – швидкість полімеризації ММА, моль·л⁻¹·с⁻¹;

r – розмір частинок, нм.

На підставі виявлених кінетичних закономірностей процесу емульсійної полімеризації вінілових мономерів в присутності ПВП встановлені раціональні технологічні параметри процесу полімеризації залежно від природи мономеру (табл. 1).

Таблиця 1

Раціональні технологічні параметри процесу емульсійної полімеризації вінілових мономерів в присутності ПВП

Показники	ВА	ММА	Стирол
Температура полімеризації, К	323 – 333	323 – 333	343
Швидкість перемішування, об/хв	140 – 160		
Час полімеризації, год	2,5 – 2,7	3,8 – 4,0	6,0 – 6,3
Концентрація ПВП, осн.-моль·л ⁻¹	$(9,0 – 9,5) \cdot 10^{-2}$		
Концентрація ініціатора, моль·л ⁻¹	$(2,6 – 3,0) \cdot 10^{-3}$		
Співвідношення мономерної і водної фаз	(0,88-1):1	1:3	1:(2-3)
Залишковий вміст мономеру, %	1,0 – 1,2	0,5 – 0,8	0,7 – 0,9

Слід відзначити, що внаслідок полімеризації в досліджуваних системах утворюються прищеплені кополімери ПВП, про що свідчать проведені фізико-хімічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження. Ступінь і ефективність прищеплення суттєвою мірою залежать від умов проведення процесу, зокрема від концентрації ПВП у водному середовищі та температури процесу.

Синтезовані прищеплені кополімери ПВП, зокрема прищеплений кополімер ПВП з стиролом (ПВП-пр-ПС), були використані для модифікації полістирольних відходів.

Полімерні суміші одержують змішуванням у в'язкотекучому стані відходів полістиролу з прищепленим кополімером ПВП-пр-ПС. Встановлено, що при збільшенні вмісту кополімеру ПВП-пр-ПС у суміші зростає текучість ПС: так, показник текучості розтопу (ПТР) модифікованого матеріалу при вмісті кополімеру 5 % становить 6,5 г/10хв, а для полістиролу – 4,3 г/10хв. Збільшення вмісту модифікатора в полістирольних відходах впливає на збільшення технологічної усадки, як в напрямку течії розтопу, так і в напрямку перпендикулярному до течії розтопу. Термічна обробка при 363 К впродовж 5 год. призводить до зменшення значення технологічної усадки до 0,7 – 0,8 % [6-8].

На підставі проведених реологічних досліджень визначили раціональні технологічні параметри лиття під тиском модифікованих полістирольних матеріалів: температура за зонами матеріального циліндра становить 458-478, 478-498, 498-513 К, температура форми – 313-328 К.

Зміни в надмолекулярній структурі полістирольних матеріалів, модифікованих кополімером ПВП-пр-ПС підтверджено результатами мікрофотографічного аналізу (рис. 1). Слід відзначити, що незначний ($\approx 1\%$) вміст кополімеру мало впливає на структуру ПС, суттєвіші зміни в надмолекулярній структурі ПС відбуваються при вмісті ПВП-пр-ПС – понад 2 %.

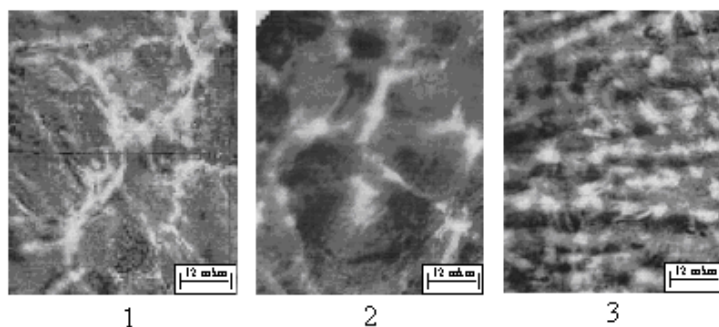


Рис. 1. Мікрофотографії відходів полістиролу з різним вмістом кополімеру ПВП-пр-ПС. Вміст ПВП-пр-ПС, %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2.

У зв'язку з тим, що експлуатація виробів з полімерних матеріалів переважно відбувається в умовах впливу механічних навантажень, були досліджені такі фізико-механічні властивості модифікованих полістирольних матеріалів (табл. 2), як ударна в'язкість (a), поверхнева твердість, границя міцності на розрив (σ_p).

Таблиця 2

Границя міцності на розрив та ударна в'язкість ПС залежно від вмісту та природи модифікатора

№, з/п	Вміст модифікатора, % мас.	ПВП-пр-ПС		
		ПВП σ_p , МПа	σ_p , МПа	a , кДж/м ²
1	0	45	45	2,51
2	1	37	47	2,35
3	2,5	27	44	2,25
4	5	23,7	42,5	2,20

Слід відзначити, що кополімер ПВП-пр-ПС, порівняно з ПВП, до вмісту 2-2,5 % в ПС дещо підвищує σ_p , а подальше його збільшення до 5 % не викликає суттєвих змін. Поряд з цим, кополімер ПВП-пр-ПС незначно знижує ударну в'язкість полістирольних матеріалів.

Збільшення вмісту ПВП-пр-ПС в полістирольних матеріалах, на відміну від ПВП, спричиняє збільшення величини поверхневої твердості, а також теплостійкості за Віка (рис. 2).

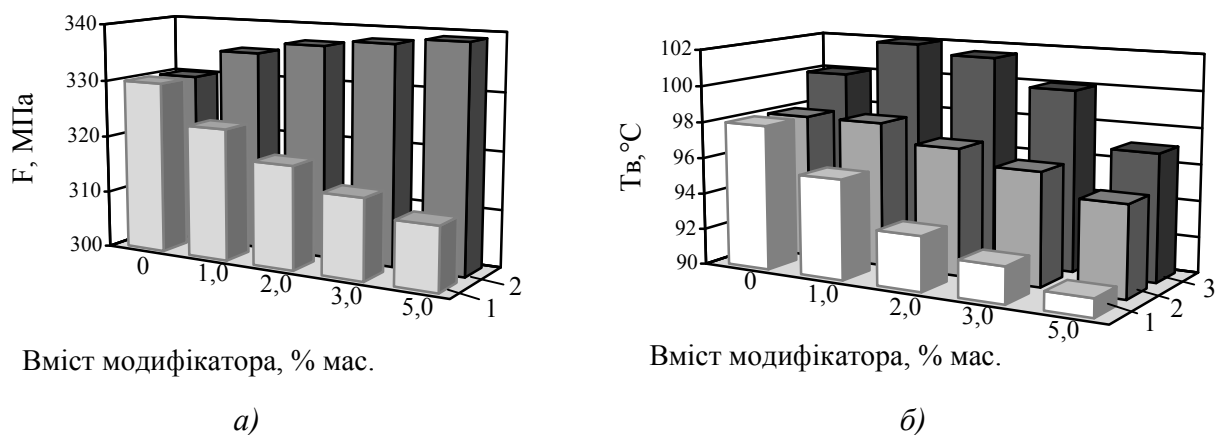


Рис. 2. Залежність поверхневої твердості (а) і теплостійкості за Віка (б) ПС відходів від природи і вмісту модифікатора:
1 – ПВП; 2, 3 – ПВП-пр-ПС; 3 – після термічної обробки

Слід відзначити, що кополімер ПВП-пр-ПС при вмісті до 2,5 % дещо підвищує теплостійкість за Віка модифікованого ПС, що особливо проявляється для термооброблених при 363 К зразків [8].

Поряд з цим, встановлено, що вироби на основі полістирольних матеріалів з ПВП-пр-ПС відзначаються гідрофілізованою поверхнею і підвищеними антистатичними характеристиками. Так, при введенні 5 % кополімеру ПВП-пр-ПС в полістирольний матеріал кут змочування поверхні ПС водою зменшується з 57° до 30°, а етанолом – з 49° до 19°; при цьому питомий опір зменшується з $1,12 \cdot 10^{12}$ до $4,1 \cdot 10^{11}$ Ом · м.

На підставі проведених досліджень кінетичних закономірностей і технологічних особливостей емульсійної полімеризації гідрофобних вінілових мономерів в присутності ПВП, закономірностей модифікації полістирольних пластиків прищепленими кополімерами ПВП розроблена принципова технологічна схема виробництва кополімерів ПВП та переробки модифікованих матеріалів на їх основі у в'язкотекучому стані (рис. 3).

Згідно з цією схемою, емульсійною полімеризацією ми одержуємо кополімери ПВП, які можна використовувати для модифікації відходів ПС у в'язкотекучому стані і виготовлення литих виробів на його основі. Також встановлені технологічні параметри процесів та обґрунтовані стадії технологічної схеми.

Висновки. На підставі проведених досліджень обґрунтовано вибір прищепленого кополімеру ПВП-пр-ПС для модифікації полістирольних відходів для надання їм антистатичності і гідрофільності поверхні. Виявлено, що при вмісті 1 - 2,5 мас. % прищепленого кополімеру ПВП-пр-ПС у полістиролі спостерігається утворення технологічно однорідних сумішей, матеріали на основі яких характеризуються підвищеною теплостійкістю за Віка, поверхневою твердістю, гідрофілізованою поверхнею та антистатичними властивостями. Розроблена принципова технологічна схема виготовлення виробів загальнотехнічного призначення литтям під тиском з модифікованих відходів ПС.

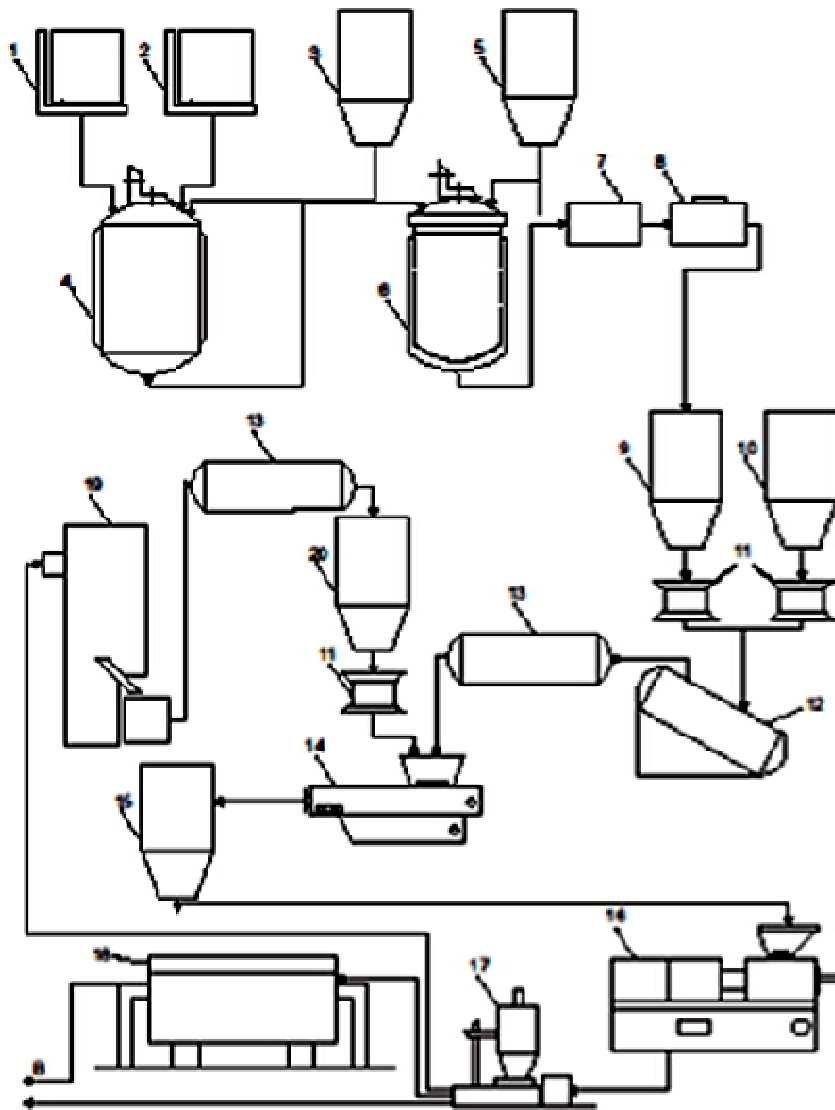


Рис. 3. Принципова технологічна схема виробництва кополімерів ПВП

та переробки модифікованих матеріалів на їх основі у в'язкотекучому стані:

1 – дозуючий пристрій для ПВП; 2 – посудина для ініціатора; 3 – посудина для води; 4 – змішувач; 5 – посудина для мономеру; 6 – реактор полімеризатор; 7 – центрифуга; 8 – барабанна сушарка; 9 – посудина з кополімером; 10 – бункер для відходів полістиролу; 11 – дозатори; 12 – змішувач барабанного типу; 13 – вакуум-барабанна сушарка; 14 – шнековий змішувач; 15 – посудина для грануляту; 16 – термопластавтомат; 17 – верстат механічної обробки; 18 – ванна термообробки; 19 – подрібнювач браку та ливників; 20 – бункер вторинної сировини.

Список літератури:

1. Штарне Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс /Л. Штарне. – Л.: Химия, 1987. – 175 с.
2. Алферов В. А. Утилизация полимерных отходов. Состояние и перспективы /В.А. Алферов // Изв. Тул. гос. ун-та. Сер. Химия. – 2005. – № 5.– С. 3-22.
3. Радовенчик В.М. Тверді відходи: збір, переробка, складування. Навчальний посібник. / В.М. Радовенчик, М.Д. Гомеля. – К.: Кондор, 2010. – 552 с.
4. Гальперин В.М. Переработка отходов термопластов / Гальперин В.М., Голован Э.Н., Уманская Е.В. – М: НИИТЭХИМ, 1988. – 32 с.

5. Левицький В.Є. Особливості полімеризації метакрилатів у гетерофазних умовах в присутності ПВП і йонів заліза / В.Є. Левицький, У.В. Хром'як, М.Л. Шекета // Вісник НУ "Львівська політехніка", "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2008. – № 609. – С. 386 – 389.

6. Суберляк О.В. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / О.В. Суберляк, П.І.Баштанник. – Львів: Растр-7, 2007. – 375 с.

7. Кулезнев В.Н. Смеси и полимеры / В.Н. Кулезнев. – М.: Химия, 1984. – 320 с.

8. Левицький В.Є. Технологічні властивості термопластів з полівінілпіролідонвмісними додатками / В.Є. Левицький, У.В. Хром'як, В.С. Моравський, О.В. Суберляк // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 3. – С. 99 – 103.

У.В. Хром'як, І.Д. Борщисин

ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разработка новых композиционных материалов на основе смесей полистирольных отходов и функционализированных полимерных материалов в значительной степени расширяет отрасли использования полимерных материалов, приводит к развитию современных технологий в разнообразных сферах деятельности, поскольку дает возможность создавать материалы, которым присущий комплекс необходимых технологических и эксплуатационных свойств. В это же время, совмещение полимеров с функционально-активными дополнениями является сравнительно несложным технологическим процессом, который может быть осуществлен на стандартном промышленном оборудовании. Следует отметить, что направленным изменением условий и параметров смешивания, а также природой и содержанием ингредиентов смесей эксплуатационные свойства изделий на их основе можно регулировать в нужном направлении.

Ключевые слова: отходы полистирола, эмульсионная полимеризация, кополимеры поливинилпирролидону, смесь, вторичная переработка.

U.V. Khromyak, I.D. Borshchysyn

SECONDARY PROCESSING OF WASTES OF THE POLYSTYRENE MATERIALS

Development of new compositional materials on the basis of mixtures of polystyrene wastes and functionalized polymeric materials substantially extends the number of industries using polymeric materials, results in development of modern technologies in the various spheres of activity, as it enables to create materials which have the complex of necessary technological and operating properties. At the same time, combination of polymers with functionally active additions is comparatively simple technological process which can be carried out on a standard industrial equipment. It should be noted that directed change of terms and parameters of mixing, and also the nature and content of mixture ingredients, operating properties of products on their basis can be also possible to regulate in necessary direction.

Key words: wastes of polystyrene, emulsive polymerization, copolymers polyvinylpyrrolidone, mixture, secondary processing.

