УДК 620

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕСТРУКЦИИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ершова О.В., Мельниченко М.А., Трифонова К.В.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: ovyr_58@mail.ru

Рост объемов производства полимеров приводит к росту их доли в отходах. Одним из основных направлений в утилизации отслуживших свой срок пластмасс является рециклинг. Механическая переработка полиолефинов составляет важную область индустрии вторичной переработки. Одним из направлений использования полимерных отходов является создание композиционных материалов с использованием различных наполнителей. Для использования вторичных полимеров в качестве сырья необходимо предварительно установить их состав и температуру деструкции. В статье представлены результаты исследования по определению состава и температуры деструкции вторичных полимеров при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Анализ кривых ДСК – ТГ позволил установить, что все вторичные полимеры имеют многокомпонентный состав, полимерную составляющую и минеральные добавки. Определение температуры деструкции позволило установить температурный режим переработки вторичных пластиков. Полученные данные необходимы для создания композитов и их дальнейшей переработки.

Ключевые слова: полимеры, утилизация, полиолефины, полимерные отходы, рециклинг, температура деструкции, композиты, метод дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа

USE OF THE METHOD OF THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS FOR DEFINITION OF STRUCTURE AND TEMPERATURE OF DESTRUCTION OF SECONDARY POLYMERS

Ershova O.V., Melnichenko M.A., Trifonova K.V.

Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, e-mail: ovyr_58@mail.ru

Increase in production of polymers, brings, respectively to growth of their share in waste. One of the main directions in utilization of the plastic which served the term is recycling. Mechanical processing of polyolefins makes very important area of the industry of secondary processing. One of the directions of use of polymeric waste is creation of composite materials with use of various fillers. For use of secondary polymers as raw materials it is necessary to establish previously their structure and temperature of destruction. Results of research on definition of structure and temperature of destruction of secondary polymers by means of a method of the differential scanning calorimetry and the thermogravimetric analysis are presented in article. The analysis of curve DSK – TG allowed to establish that all secondary polymers have multicomponent structure, polymeric component and mineral additives. Determination of temperature of destruction allowed to set temperature condition of processing of secondary plastics. The obtained data are necessary for creation of composites and their further processing.

Keywords: polymers, utilization, polyolefins, polymeric waste, a recycling, destruction temperature, composites, a method of the differential scanning kalometriya and the thermogravimetric analysis

В современном мире производится примерно 150 видов пластиков, из которых 30% представляют смеси разных полимеров. Практика последних десятилетий показала, что сформировался рынок полимеров крупнотоннажного производства. Стандартные термопласты – полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ) – составляют около 80% выпускаемых полимеров. Рост объемов производства полимеров приводит, соответственно, к росту их доли в отходах и ухудшению экологической ситуации в регионах [2, 6].

Одним из основных направлений в утилизации отслуживших свой срок пластмасс является рециклинг [12]. Под «рециклингом» понимают переработку отходов каким-либо способом с получением материалов, продуктов или изделий, пригодных к дальнейшему использованию [10, 11].

Механическая переработка полиолефинов составляет важную область индустрии вторичной переработки. Конечные свойства и экономическая ценность полиолефинов зависят от степени деструкции при первичном использовании и от условий вторичной переработки. Кроме того, химическое строение полиолефинов имеет важное значение для формирования свойств вторично переработанного полимера.

Поскольку в результате использования полимерных материалов их физико-механи-

ческие свойства практически не меняются, то возможна их вторичная переработка [4, 7, 16].

Полиэтилен (ПЭ) является самым крупнотоннажным по объему полимером, производимым в мире. Он имеет низкую температуру плавления (обычно между 106 и 130 °С, в зависимости от плотности) и может производиться с широким диапазоном вязкостей расплава. Полимер обладает почти нулевым водопоглощением и очень высокой стойкостью к агрессивным средам, включая сильные кислоты, относительно высокой стойкостью к окислению по сравнению с другими полиолефинами, следовательно, требует меньшего количества антиоксидантов для переработки и для последующей эксплуатации на открытом воздухе.

Полипропилен (ПП) является линейным термопластом из семейства полиолефинов и одним из самых экологически чистых, безвредных материалов среди всех полимеров, применяемых в производстве упаковки для пищевых продуктов. Высокая термостойкость материала позволяет применять готовые изделия как для глубокой заморозки продукта, так и для разогрева в микроволновых печах.

Полипропилен подвержен всем типам деструкции ввиду своего химического строения, в особенности из-за наличия третичного углерода в главной цепи. Резкое уменьшение молекулярной массы, особенно после первого цикла переработки, является следствием процессов деструкции.

Основными областями применения вторичного полипропилена являются автомобильные запчасти, такие как бамперы, брызговики, приборные панели и др. Вторичный полипропилен используется для производства таких изделий, как ящики, тара, пластмассовые брусья (с ПЭ) и офисные принадлежности.

Поливинилхлорид (ПВХ) – универсальный полимер, который по объему потребления стоит на втором месте в мире после полиэтилена [9]. Количество ПВХ в общем потоке отходов составляет 0,5–0,7%. При вторичной переработке ПВХ возникает ряд трудностей [9]: посторонние включения; термическая нестабильность материала; многокомпонентная структура большинства изделий из ПВХ; маленькие объемы сбора использованных изделий из ПВХ.

Одним из направлений использования полимерных отходов является создание композиционных материалов с использованием различных наполнителей, в том числе древесных и техногенных отходов (зола уноса ТЭС и шлак металлургических предприятий) [1, 3, 5, 8].

Для использования вторичных полимеров в качестве сырья необходимо предварительно установить их состав и температуру деструкции.

Цель исследования – определить состав и температуру деструкции вторичных полимеров при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Для проведения эксперимента использовали вторичные полимеры (отходы упаковки, тары, ПВХ-профили): полиэтилен высокого давления (ПЭВД), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ).

В соответствии с ISO 11357 был проведен анализ образцов методом ДСК. Аналитическим сигналом является разница тепловых потоков пробы и образца сравнения. Обязательное условие метода – наличие системы программирования температуры, которая позволяет задать соответствующую температурную программу: нагревание с постоянной скоростью, выдерживание в изотермическом режиме, резкое охлаждение и затем нагревание с постоянной скоростью. Для получения постоянно воспроизводимого результата проводили все измерения в постоянных условиях при постоянной массе образца, давлении в печи [15].

В соответствии с DIN 51006, ASTM E 1131 был проведен термогравиметрический анализ [13, 14]. Изменение массы измерялось как функция температуры.

Исследование проводили на синхронном термоанализаторе марки STA449F3 Jupiter фирмы NETZSCH (рис. 1).

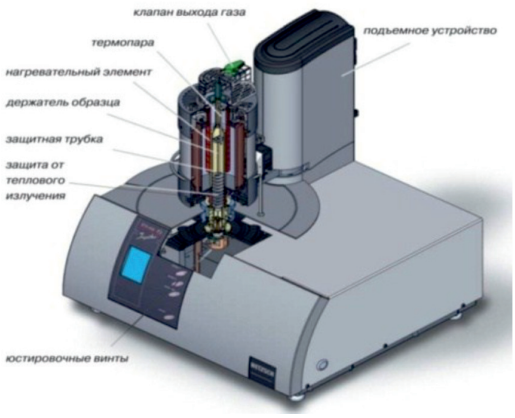

Рис. 1. Синхронный термоанализатор марки STA449F3 Jupiter фирмы NETZSCH

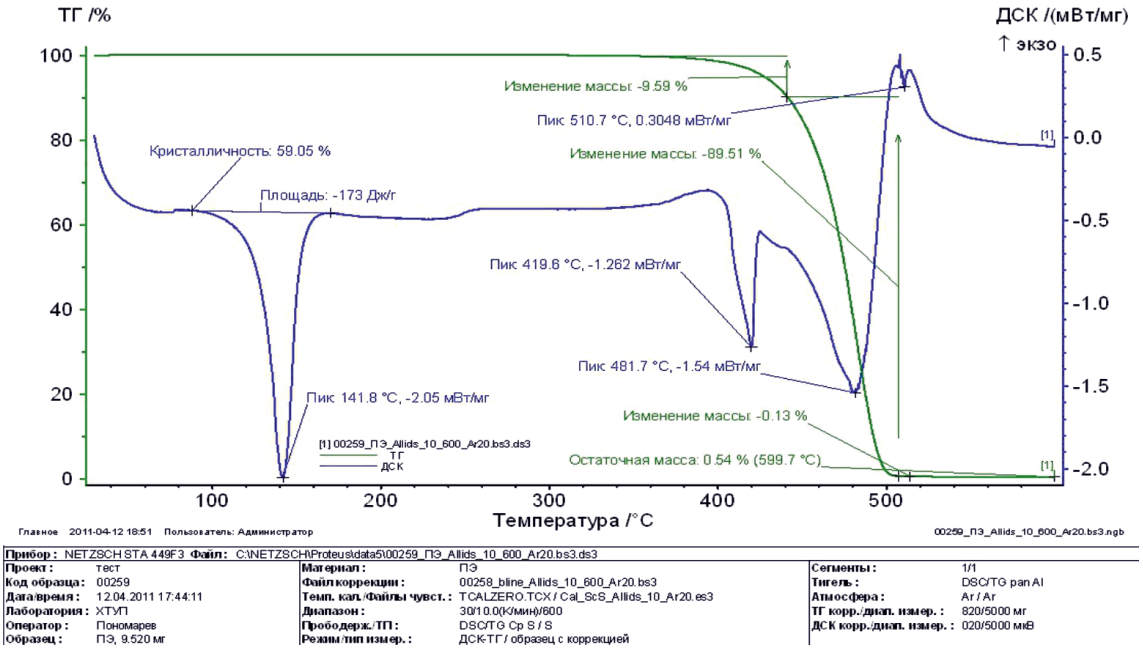

Рис. 2. ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПЭ

Подготовленные образцы измельченных вторичных полимеров массой 1 мг помещали в один из тиглей прибора, второй тигель оставался пустым. Далее производили нагревание образца со скоростью 10 °С в минуту. В это время компьютер регистрировал показания температур и изменение массы образцов по мере нагрева. Результаты эксперимента представлены на рис. 2–4.

На рис. 2 (ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПЭ) кривая, обозначенная синим цветом, показывает изменение теплового потока, исходящего от полимера (в сравнении с эталонным пустым тиглем). Эта ДСК – кривая. По ней можно судить об изменении энергетического состояния образца, т.е. об изменениях в структуре. Кривая, обозначенная на графике зеленым цветом, показывает потерю массы композита с увеличением температуры. Эта ТГ (термогравиметрическая) – кривая.

По количеству пиков на ТГ-кривой можно судить о количестве компонентов в пластике. Их число – два, т.е. вторичный полимер изначально представляет собой сложную систему. Максимальный пик ТГ-кривой – 89,51 % соответствует деструкции основного компонента смеси – ПЭ. Температура деструкции вторичного ПЭ равна 419,6 °С. Такой вывод можно сделать на основе анализа ДСК-кривой и соответствующего пика при температуре 419,6 °С.

Остаточная масса образца по достижении температуры в 599,7 °С – 0,54 % соответствует содержанию в ПЭ незначительных минеральных добавок.

Таким образом, на основе полученных данных установили, что образец ПЭ-пластика состоит из двух компонентов; полимерная составляющая – 99 %; минеральные добавки – 0,54 %; температура деструкции полимера – 419,6 °С; температура переработки полимера – 175–245С.

На графике, представленном на рис. 3, отражены изменения вторичного ПП при нагревании. Максимальный пик ТГ-кривой – 77,70 % соответствует деструкции основного компонента смеси – ПП. Температура деструкции вторичного ПП равна 404,4 °С. Остаточная масса образца по достижении температуры в 599,7 °С – 0,09 % соответствует содержанию в ПП незначительных минеральных добавок.

Анализ кривых позволил установить, что образец ПП-пластика состоит из двух компонентов; полимерная составляющая – 99 %; минеральные добавки – 0,09 %; температура деструкции полимера – 404 °С, температура переработки полимера – 180–270 °С.

ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПВХ представлены на рис. 4. Максимальный пик ТГ-кривой – 46,14 % соответствует деструкции основного элемента смеси – ПВХ. Процесс деструкции сопровождается

значительными энергетическими затратами, связанными с полным изменением структуры образца, и протекает плавно во времени, что свидетельствует о последовательном прохождении нескольких этапов, характеризующихся различным состоянием системы. Такой вывод можно сделать на основе анализа ДСК-кривой и соответствующего пика при температуре 295 °С. Эта температура соответствует температуре деструкции ПВХ и в ходе работы над композитом эту температуру превышать запрещено.

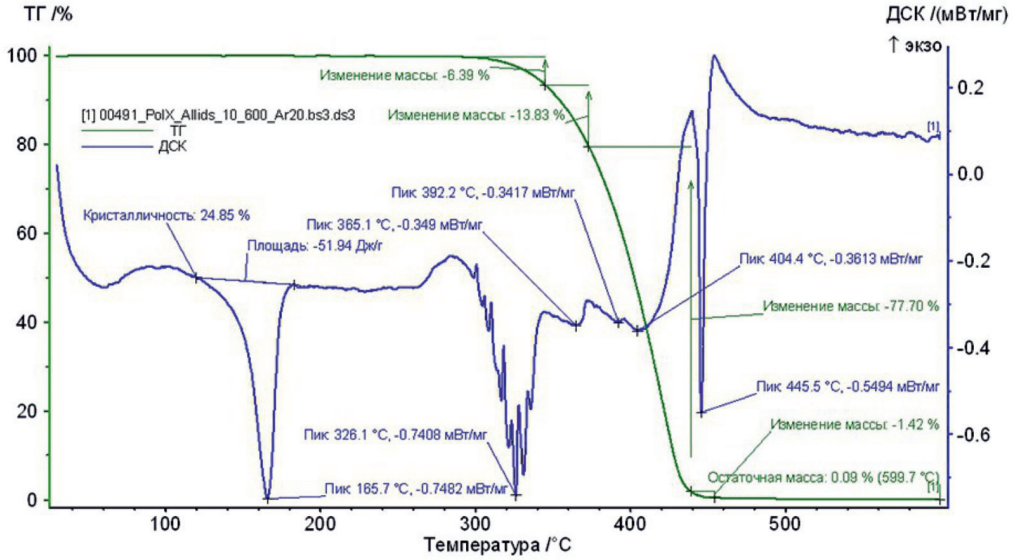

Рис. 3. ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПП

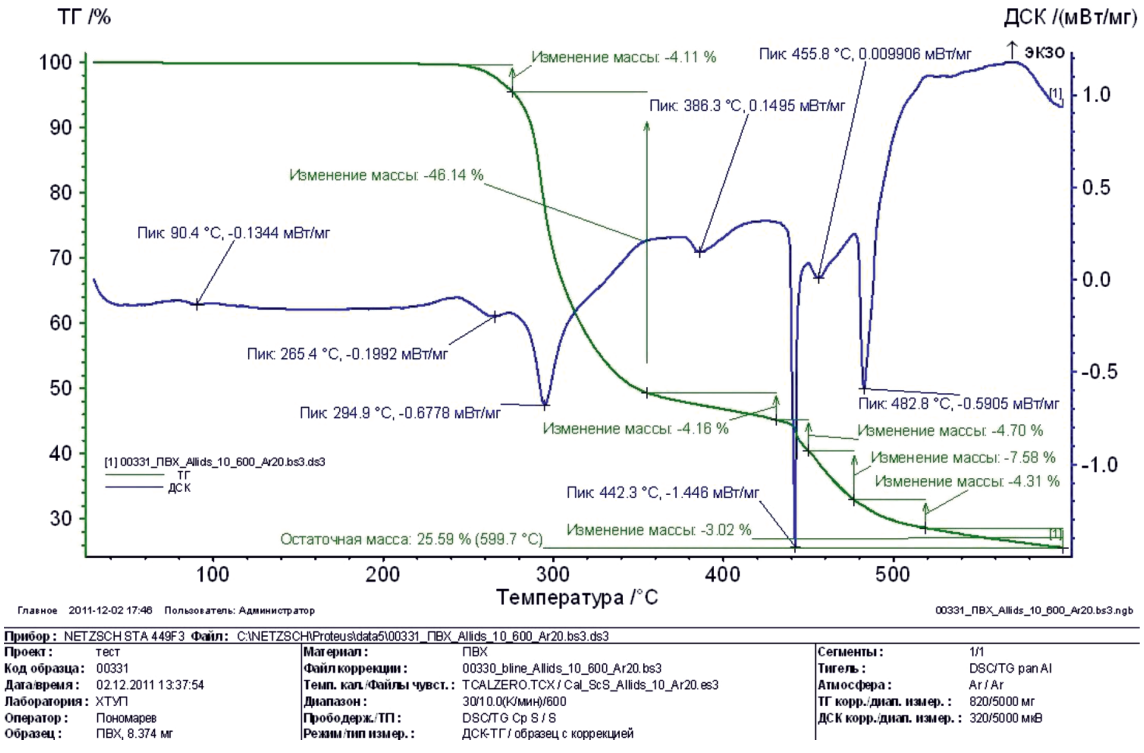

Рис. 4. ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПВХ

Остаточная масса образца по достижении температуры в 600 °С – 25,59 % соответствует содержанию в ПВХ минеральных добавок (предположительно – оксид титана TiO_2, используемый в качестве красителя). Большое содержание позволяет предположить, что в рецептуре при изготовлении ПВХ-профиля присутствовал вторичный материал, и для устранения желтого оттенка было увеличено содержание красителя. Содержание вторичного сырья в пластике также усложняет последующую переработку, поэтому данный факт необходимо учитывать при производстве композита.

Первый пик ТГ-кривой при температуре около 265 °С соответствует деструкции легколетучих добавок в полимере. Первый же пик ДСК-кривой при температуре 90 °С показывает изменение физического состояния полимера (температура стеклования) и не сопровождается изменением массы полимера.

Результаты эксперимента показали, что образец ПВХ-пластика состоит из семи компонентов; полимерная составляющая – 46 %; минеральные добавки – 25 %; температура деструкции полимера – 295 °С; температура переработки лежит в диапазоне температур от 90 °С до 265 °С.

Таким образом, в результате исследования установили состав вторичных полимеров и температуру деструкции, используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Полученные данные необходимы для создания композитов на основе полимерной матрицы и их дальнейшей переработки.

Список литературы

1. Берлин, А.Л., Вольфсон, С.А., Ошмян, В.Г., Ениколопов, Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов – М.: Химия,1990. – 240 с.

2. Бобович, Б.Б. Переработка отходов производства и потребления // Б.Б. Бобович, В.В. Девяткин. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 495 с.

3. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. – С. 26; URL: www.science-education.ru/116-12363 (дата обращения: 09.11.2015).

4. Ершова О.В., Коляда Л.Г., Крапивко Ю.С. Исследование свойств композиционного материала на основе техногенных полимерных и минеральных отходов// Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2012. – Т. 1. № 70. – С. 195–198.

5. Ершова О.В., Чупрова Л.В. Получение композиционного материала на основе вторичного поливинилхлорида и техногенных минеральных отходов// Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 5–1. – С. 9–12.

6. Ивановский С.К., Бахаева А.Н., Ершова О.В., Чупрова Л.В. Экологические аспекты проблемы утилизации отходов полимерной упаковки и техногенных минеральных ресурсов // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1–5. – С. 813–815.

7. Ивановский С.К., Гукова В.А., Ершова О.В. Исследование свойств вспененных композитов на основе вторичных полиолефинов и золы уноса // В сборнике: Тенденции формирования науки нового времени Сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях. отв. редактор А.А. Сукиасян. г. Уфа, республика Башкортостан, 2014. – С. 18–24.

8. Колокольцев В.М. Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2014. – № 1. – С. 5–6.

9. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов: учеб. – справ. gособие – СПб.: Профессия, 2005. – 240 с.

10. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный. – 2013. – № 5. – С. 123–125.

11. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В., Ершова О.В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4. – С. 212; URL: www.science-education.ru/118-14200 (дата обращения: 10.11.2015).

12. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика./ Пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.

13. ASTM E 1131. Стандартный метод испытаний композиционного термогравиметрического анализа – (перевод с англ.).

14. DIN 51006. Термический анализ. Термогравиметрия. Основы – Введ. 01.07.2005 (перевод с нем.).

15. ISO 11357. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия – (перевод с англ.).

16. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties// В сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna. – 2014. – P. 144–151.