

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри ХТКМ

_____ В.А. Свідерський

«__» _____ 201__р.

Магістерська дисертація

з напрямку підготовки
спеціальність

6.051301 Хімічна технологія

8.05130107 Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів

на тему Вплив стеарату кобальту на дестабілізацію поліетилену

ВИСОКОГО ТИСКУ

Виконала студентка VI курсу, групи ХП –31м

_____ Клещова Анастасія Олегівна _____
(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Науковий керівник д.т.н. Петухов А.Д. _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Консультант охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях _____

доц. Полукаров Ю.О. _____

_____ (підпис)

Рецензент _____ Мікульонок І.О. _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

Київ - 2015 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Хіміко-технологічний факультет
Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

Освітньо-кваліфікаційний рівень «магістр»

Напрямок підготовки 6.051301 Хімічна технологія
Спеціальність 8.05130107 Хімічні технології переробки полімерних
та композиційних матеріалів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ХТКМ

_____ В. А. Свідерський
«_____» _____ 201_ р

З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

_____ Клещовій Анастасії Олегівні _____.

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Вплив стеарату кобальту на дестабілізацію поліетилену високого тиску _____.

Науковий керівник д.т.н. Петухов А.Д. _____,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від "09" 04 2015 року № 858 - с

2. Строк подання студентом дисертації 09.06.2015 _____

3. Об'єкт дослідження утилізація полімерних відходів _____.

4. Предмет дослідження зміна властивостей самодеградууючої полімерної плівки на основі ПЕ високого тиску від концентрації стеарату кобальту _____.

5. Перелік питань, які потрібно розробити визначити відсотковий склад дослідної композиції, обґрунтувати вибір технологічної схеми отримання зразків плівки та визначити основні технологічні параметри процесу, визначити основні методики дослідження властивостей плівки, дослідити основні властивості самодеградууючих плівок з різним вмістом стеарату кобальту, провести аналіз отриманих результатів, розробити практичні рекомендації з удосконалення технології отримання самодеградууючих плівок

6. Перелік ілюстративного матеріалу Виміряні значення залежності міцності при розриву і відносного видовження при розриву від концентрації стеарату кобальту та часу витримки під дією УФ-випромінювання, як фактора старіння. Обладнення, на якому проводились дослідження та отримувалась композиція.

7. Перелік публікацій Klieschova Anastasiya. Importance of PVA application in modern industry.- Innovations in Science and Technology.Part II. V All-Ukrainian Students Conference. Abstracts. December 16, 2010. – Kyiv, 2010. – p. 302; Klieschova Anastasiya. The supercapacitous polymeric accumulator.- Innovations in Science and Technology.Part I. VI International Students Conference. Abstracts. April 19, 2011. – Kyiv, 2011. – p. 43;

Klieschova Anastasiya. The newest antibacterial polimer.- Innovations in Science and Technology.Part I. VIII All-Ukrainian Students Conference. Abstracts. April 3, 2012. – Kyiv, 2012. – p. 59;

Клещова А.О., Шнирук О.М., Басалкевич В.В. Кутова кільцева головка та екструзія і спінування плівки. – Збірка матеріалів VI Міжнародної науково-технічної WEB- конференції «Композиційні матеріали». Травень, 2012, – Київ, 2012. - с. 205;

Клещова А.О., Петухов А.Д., Шнирук О.Н. Вплив концентрації спінувала і конструкції головки на якість рукавної плівки. – Матеріали доповідей IX Науково-практичної конференції молодих вчених «Новітні технології пакування». – Київ, 2013. - с. 5;

Клещова А.О., Шнирук О.Н. Реологічні і технологічні властивості суміші поліетилену зі стеаратом кобальту. – Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Травень, 2015, - Київ, 2015.

Заявка u2015 01352 Спосіб одержання пакетів типу "Майка" промислового призначення з "таймерної" суміші на основі поліетилену високого тиску А.О. Клещова – Росписка 18.02.2015

8. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4.	Доц. Полукаров Ю.О.		

9. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Видача завдання	22.12.14	Виконала
2.	Складання плану експерименту	24.12.14	Виконала
3.	Термо-механічний аналіз стеарату кобальту	15.01.15	Виконала
4.	Проведення ДТА стеарату кобальту	26.01.15	Виконала
5.	Вибір режимів переробки	30.01.15	Виконала
6.	Одержання плівки	2.02.15	Виконала
7.	Підготовка зразків	13.02.15	Виконала
8.	Проведення опромінення	20.02.15	Виконала
9.	Проведення комплексу досліджень	14.05.15	Виконала
	Нормоконтроль	15.06.15	Виконала

Студент

_____ (підпис)

_____ (прізвище та ініціали)

Науковий керівник

_____ (підпис)

_____ (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до магістерської дисертації на тему: «Вплив стеарату кобальту на деградацію поліетилену високого тиску»: 68 сторінок, 17 таблиць, 41 рисунок, 3 джерел.

Вибрано та обґрунтовано склад фотодеградуєчої полімерної плівки.

Проведено дослідження фізико-механічних властивостей плівок, на прикладі – фотодеградуєчих плівок на основі поліетилену високого тиску.

Досліджено такі властивості, як відносне видовження при розриві, міцність при розриві, водопоглинання, проведено визначення сухого залишку при розчиненні в ксилолі.

В даній роботі було розроблено та досліджено самодеградуєчу композицію та вивчено характер змін її фізико-механічних властивостей після старіння від концентрації стеарату кобальту.

ФОТОДЕГРАДАЦІЯ, САМОДЕГРАДАЦІЯ, СТАРІННЯ, КОМПОЗИЦІЙНИЙ ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ, РЕЦЕПТУРА, СТЕАРАТ КОБАЛЬТУ, ПОЛІЕТИЛЕН ВИСОКОГО ТИСКУ, КСИЛОЛ, ВОДОПОГЛИНАННЯ.

ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis entitled " Effect of Cobalt stearate on selfdegradable of polyethylene waste ": 68 pages, 17 tables, 41 figures, 30 sources.

Selected and justified composition photodegradable polymer films.

A study of physical and mechanical properties of polyethylene, such as hpotodegradable films based on polyethylene of high pressure.

Investigated properties such as relative elongation at break, tensile strength, water adsorbation, determining dry residue by dissolving in xylene.

This makes the work has been developed and investigated selfdegradable studied composition and nature of changes in physical and mechanical properties after aging the concentration of Cobalt stearate.

PHOTODEGRADABLE, COMPOSITE POLYMER MATERIAL, RECIPE, COBALT STEARATE, HIGH PRESSURE POLYETHYLENE, , XYLENE, WATER ADSORBATION.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів.....	7
Вступ.....	8
1. Літературний огляд.....	11
1.1 Саморуйнівні плівки в пакувальній індустрії.....	11
1.2 Біодеградуючі плівки як частковий випадок саморуйнівних.....	13
1.3 Стеарат кобальту як фотодеградуюча добавка.....	17
1.4 Екологічна безпечність кобальту і його сполук.....	19
1.5 Мета і задачі дослідження.....	23
2. Обладнання і методики досліджень.....	25
2.1 Матеріали для проведення досліджень.....	25
2.2 Лабораторна установка для виробництва рукавної плівки та методикао тримання зразків рукавних плівок.....	26
2.2.1 Технологія отримання полімерної рукавної плівки.....	26
2.2.2 Лабораторний екструдер (черв'ячно-дисковий).....	30
2.2.3 Методика отримання плівки.....	34
2.3 Опис камери для витримки під УФ-випромінюванням.....	37
2.4 Методики дослідження основних технологічних властивостей стеарату кобальту.....	39
2.4.1 Побудова термо-механічної кривої стеарату кобальту...	39
2.4.2 Диференційно-термічний аналіз стеарату кобальту.....	42
2.5 Методики дослідження основних властивостей плівки.....	43
2.5.1 Побудова кругло грами товщин.....	43
2.5.2 Інфрачервона спектроскопія.....	44
2.5.3 Визначення усадки.....	46
2.5.4 Визначення міцності та відносного видовження.....	48
2.5.5. Визначення сухого залишку при розчиненні в Ксилолі.....	51
2.5.6 Визначення водопоглинення.....	52
3. Експериментальні дослідження.....	54
3.1 Термо-механічна крива стеарату кобальту.....	54
3.2 Диференційно-термічний аналіз стеарату кобальту.....	55
3.3 Побудова круглограм.....	57
3.4 Інфрачервона спектроскопія.....	60
3.5 Визначення усадки.....	64
3.6 Визначення міцності та відносного видовження.....	65
3.7 Визначення сухого залишку при розчиненні в ксилолі.....	68
3.8 Визначення водопоглинення.....	71
4. Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях.....	74

4.1 Охорона праці.....	74
4.1.1 Виявлення та аналіз шкідливих та небезпечних виробничих.....	74
4.1.1.1 Повітря робочої зони.....	74
4.1.1.2 Освітлення.....	76
4.1.1.3 Виробничий шум.....	77
4.1.1.4 Випромінювання.....	77
4.1.1.5 Електробезпека.....	78
4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях.....	79
4.2.1 Атестація робочого місця.....	79
4.2.2 Безпека проведення експериментів.....	81
4.2.3 Пожежна безпека.....	81
4.2.4 Аналіз небезпеки об'єкта.....	84
Висновки.....	86
Перелік посилань.....	88

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ

G – продуктивність, кг/год

V – швидкість прийому плівки, м/хв

σ – умовна міцність, Па

У – усадка, %

ε – відносне видовження при розтязі, %

b – товщина плівки, мкм

ПЕ- поліетилен

ПЕВТ – поліетилен високого тиску

СК – стеарат кобальту

ДТА – диференційно-термічний аналіз

ВСТУП

Актуальність теми. Полімерні плівкові матеріали широко використовуються в різних галузях народного господарства. За останні роки все більшого значення набувають плівки як тара і упаковка. Полімерні плівкові матеріали сприяють розвитку галузей промисловості, що випускає продукти споживання, збільшують термін зберігання продуктів і зменшують їх втрати. Полімерні плівки увійшли до побуту сучасної людини. Розширення використання, а також тенденція щодо автоматизації багатьох процесів пакування супроводжується тим, що виникає не тільки потреба в збільшенні об'ємів виробництва, але і розширюється асортимент полімерних плівкових матеріалів [1].

Але зростання номенклатури та об'ємів випуску плівок пов'язано з невідворотністю проблеми їх утилізації після використання.

Тема дисертації є актуальною, тому що вона спрямована на вирішення одної з екологічно нерозв'язаних проблем – утилізації засобу переміщення тонкостінних полімерних міні-пакетів типу «майка».

Щорічно супермаркети і подібні до них торгові організації реалізують сотні мільонів мікро-пакетів. Їх незручність в утилізації – це невирішувана задача збирання. На пункти збору споживальних відходів полімерів не надходять мініпакети.

Один з рятівних методів боротьби з цими відходами – створення для виготовлення міні-пакетів самодеградуючої полімерної композиції з регульованим часом її існування.

Мета і завдання досліджень. Створення ефективною полімерної композиції на основі поліетилену високого тиску і стеарату кобальту, яку можна використовувати у виробництві міні-пакетів і зменшити забруднення навколишнього середовища.

Для досягнення поставленої мети були вирішені такі завдання:

- проаналізовані та узагальнені існуючі методи утилізації полімерних відходів;

- на основі аналізу існуючих методів утилізації полімерних відходів, опублікованих спроб створення самодеградуючих плівок запропонований підхід рішення проблеми утилізації міні-пакетів;

- на основі досліджень фізико-механічних змін властивостей полімерної композиції, її складу, умов виготовлення вихідної плівки для міні-пакетів, створення складу композиції і технології переробки її в плівку.

- обгрунтована можливість використання самодеградуючих міні-пакетів для пакування в харчовій промисловості.

Методи досліджень. Використано набір сучасних методів досліджень:

- Термо-механічний аналіз
- Диференціально-термічний аналіз
- Визначення умовної міцності та відносного видовження
- ІЧ-спектроскопія
- Визначення усадки
- Водопоглинання
- Визначення сухого залишку методом розчинення у ксилолі

Наукова новизна одержаних результатів полягає в розвитку наукового напрямку утилізації полімерних відходів. Дослідження дозволили отримати:

- доведена залежність ступіню деградації поліетилену високого тиску від концентрації стеарату кобальту в композиції;

- винайдено метод підготовки стеарату кобальту до введення в поліетилен високого тиску;

- розроблена технологія переробки запропонованої композиції в регульовано деградууючу рукавну плівку;

- одержано патент України на корисну модель Заявка u2015 01352 Спосіб одержання пакетів типу "Майка" промислового призначення з "таймерної" суміші на основі поліетилену високого тиску А.О. Клещова – Розписка 18.02.2015.

Практичне значення одержаних результатів. Здійснені в роботі дослідження дозволили створити технологічний регламент на технологічний процес виготовлення регульовано деградууючої плівки для міні-пакетів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Саморуйнівні плівки в пакувальній індустрії

Дослідження динаміки споживання поліетиленових пакетів підтвердили стабільний попит на найбільш доступні рекламоносії XXI століття. При цьому споживачі все частіше віддають переваги товару, сертифікованому відповідно до європейських норм. Так які ж відмітні риси має технологія виробництва екологічно чистих поліетиленових пакетів?

Ще кілька років тому екологи били на сполох, посилаючись на унікальні властивості сучасних пластиків протистояти дії природних окислювачів протягом декількох десятків років. При цьому основну групу ризику формували звичайні поліетиленові пакети і пляшки. Подібні пакувальні матеріали набули широкого поширення завдяки підвищеній міцності, еластичності, а також газо- і вологонепроникності. Такі властивості обумовлені молекулярною структурою полімерів, створених з довгих вуглецевих ланцюжків. Будова полімеру забезпечує не тільки міцність, але і стійкість до дії кисню або водню (руйнування матеріалу). У природних умовах розкладання поліетиленових та поліпропіленових пакетів відбувається за рахунок дії тепла і світла. Однак даний процес нерідко розтягується на десятиліття.

Принципово новий продукт - самодеградуючий пакет поліетиленовий починається розпадатися на воду і вуглекислоту вже через кілька місяців. Прискорене розкладання поліетилену відбувається за рахунок каталізаторів, що містяться в основі матеріалу.

Використання поліетилену і поліпропілену в упаковці за обсягом займає перше місце. Виробники поліолефінів розуміють, що використання важких для розкладання полімерів може бути в майбутньому заборонено і готуються до такої ситуації.

На замовлення провідних світових виробників пластмас лабораторії розробляють технологічні процеси, які забезпечують промислове виробництво саморуйнівних пластиків.

У більшості випадків передбачається додавання в полімер на стадії його виробництва каталізаторів, завдяки яким відбувається швидке руйнування довгих молекулярних ланцюжків. Це дозволяє атомам вуглецю в полімері взаємодіяти з киснем і утворювати вуглекислий газ. Паралельно з цим полімер стає доступним для мікроорганізмів, які ініціюють процес прискореного біодеградації пластмаси.

Каталізатори вводяться в полімер у вигляді добавки, від 1 до 3% до маси матеріалу. Крім каталізаторів, в матеріал вводяться також стабілізатори, які нейтралізують або послаблюють дію каталізатора при екструдюванні матеріалу.[1]

Саме завдяки подібним компонентам атоми вуглецю в полімерній структурі легко зв'язуються з киснем, утворюючи вуглекислий газ. Паралельно з цим процесом поліетиленові пакети стають доступними і для мікроорганізмів, які ініціюють і стимулюють етап прискореного біодеградації матеріалу [2].

Вирішити проблему утилізації пластикових відходів фахівці пропонують за допомогою полімерних фото-, біо- і водоруйнівних упаковок. Всі разом вони називаються «саморуйнівними». Вивезені на звалища, ці матеріали під впливом різних факторів навколишнього середовища перетворюються на низькомолекулярні сполуки, які не можуть завдати шкоди ні природі, ні здоров'ю людини.

Все це відбувається без використання спеціального складного і дорогого обладнання. Для запуску процесу розкладання достатньо лише сонячного світла, вологи, температури, впливу мікроорганізмів ґрунту протягом декількох тижнів або місяців. Це стало можливим завдяки тому, що полімери, з яких виробляють такі упаковки, створюють шляхом синтезу низькомолекулярних сполук (мономерів).

В даний час різні види упаковки виробляють з поліетилену, поліпропілену, полівінілхлориду, полістиролу, полікарбонату і їх модифікацій.

Розкладання полімерних упаковок стає можливим у процесі розпаду макромолекулярних ланцюгів. У фотодеградуючих полімерних пакувальних матеріалах це відбувається за рахунок впливу сонячних променів; в

біодеградуєчих - ферментів, що містяться в грибах і бактеріях ґрунту; в водоруйнівних - вологи.

Виробництво самодеградуєчої упаковки в промислових масштабах сьогодні ведеться в кількох європейських країнах, США, Японії та Росії [3].

1.2 Біодеградуєчі плівки як частковий випадок саморуйнівних

В останні десятиліття біодеградуєчі пластики стали справжнім проривом і стали першим кроком на шляху створення екологічної упаковки. Здатність полімерів розкладатися і засвоюватися мікроорганізмами залежить від ряду їхніх структурних характеристик. Найбільш важливими є хімічна природа полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроцепі (наявність і природа бічних груп), надмолекулярна структура.

Природні і синтетичні полімери, що містять зв'язку, які легко піддаються гідролізу, мають високу здатність до біодеструкції. Присутність замісників в полімерному ланцюзі часто сприяє підвищенню біодеструкції. Остання залежить також від ступеня заміщення ланцюга і довжини його ділянок між функціональними групами, гнучкості макромолекул.

Важливим фактором, який визначає стійкість полімеру до біоруйнування, є величина його молекул. У той час як мономері або олігомери можуть бути уражені мікроорганізмами і служать для них джерелом вуглецю, полімери з великою молекулярною масою стійкі до дії мікроорганізмів. Біоруйнування більшості технічних полімерів, як правило, ініціюють процесами небіологічного характеру (термічне і фотоокислення, термоліз, механічна деградація і т.п.). Згадані деградаційні процеси призводять до зниження молекулярної маси полімеру. При цьому виникають низькомолекулярні біоасимілюєчі фрагменти, які мають на кінцях ланцюга гідроксильні, карбонільні чи карбоксильні групи.

Не менш значущим фактором, що робить вплив на біодеградацію, є надмолекулярна структура синтетичних полімерів. Компактне розташування структурних фрагментів напівкристалічних і кристалічних полімерів обмежує їхнє набрякання у воді і перешкоджає проникненню ферментів у полімерну

матрицю. Це утрудняє вплив ферментів не тільки на головний вуглецевий ланцюг полімеру, але і на біодеградуючі частини ланцюга. Аморфна частина полімеру завжди менш стійка до біодеструкції, ніж кристалічна.

Відомі різні технологічні підходи до створення біодеградуючих полімерів. Серед них слід виділити наступні напрямки:

а) селекція спеціальних штамів мікроорганізмів, здатних здійснювати деструкцію полімерів.

Даний напрямок увінчався успіхом тільки по відношенню до полівінілового спирту. Японські вчені виділили з ґрунту бактерії, які виробляють фермент, що розщеплює полівініловий спирт. Після розкладання макроланцюга, її фрагменти повністю засвоюються бактеріями. Бактерії додають до активного мулу на водоочисних спорудах для більш повної очистки стічних вод від цього полімеру.

б) синтез біодеградуючих полімерів методами біотехнології.

Отримано мікробний поліоксібутірат, який за своїми пластичними властивостями близький до класичних полімерів - поліетилену і поліпропілену. Поліоксібутірат і вироби з нього легко піддаються розкладанню під дією мікроорганізмів, а також ферментів плазми тваринних тканин. Цей полімер застосовують не тільки в якості пакувального матеріалу, відходи якого руйнуються природною ґрунтовою мікрофлорою до мономерів, але і використовують у хірургії і фармакології.

Англійська фірма ICI створила нові полімерні матеріали, одержувані за допомогою бактерій на натуральних субстратах: цукрі, етанолі, суміші газів (CO_2 і H_2). Синтезований бактеріями полімер - полі-3-гідроксибутират - відноситься до термопластів і за своїми фізичними властивостями аналогічний поліпропілену. Однак він не стійкий до дії розчинників і має низьку теплостійкість. В полі-3-гідроксибутират вводять інший продукт бактеріального синтезу - полі-3-гідроксівалеріанову кислоту і отримують полімерну композицію Вюро1™, яка повністю руйнується мікроорганізмами протягом декількох тижнів.

в) синтез біодеградуючих полімерних матеріалів, що мають хімічну структуру, подібну зі структурою природних полімерів.

Прикладом такого синтезу є біоруйнування складних полієфір аліфатичного ряду, що має хімічну структуру, аналогічну структурі поліоксил-ацетобутірат целюлози. Синтетично одержані полімери - аналог лігніну (метоксіоксістірол); біоруйнуючий поліамід;

руйнуючийся мікроорганізмами складний полієфір, до складу якого входять молочна і фенілмолочна кислоти.

г) розробка матеріалів, вироблених з використанням відновлювальних біологічних ресурсів.

У зв'язку з тим, що традиційні джерела сировини для синтезу полімерів обмежені, даний напрямок, за оцінками фахівців, є найбільш перспективним і економічно вигідним. Крім того, існує думка, що застосування таких матеріалів зменшить "парниковий ефект", так як вирощувана для їх виробництва рослинна сировина поглинає вуглекислий газ.

За останні роки широке поширення одержали дослідження в області виробництва біоруйнуючих упаковок на основі природних полімерів.

У пакувальній галузі широко поширені плівки на основі целюлози, хітину і хітозану, желатину, поліпептидів та ін.. В даний час підвищився інтерес до крохмалю, як до одного з найбільш дешевих видів сировини для організації промислового виробництва біопластика.

Однак слід зазначити, що виробництво і споживання біодеградуючих пакувальних матеріалів і упаковок практично не вирішує проблеми охорони середовища проживання від використаної та зношеної полімерної упаковки і тари. Причин тут декілька:

- Трудність регулювання швидкості розпаду на звалищах під впливом факторів навколишнього середовища, так як час розкладання не є регламентованою та встановленою величиною;

- Досить висока вартість введення добавок. Наприклад, один з найпопулярніших за останній час біодеградуючих полімерів Biopol (фірма ICI, Великобританія). Він являє собою біосинтетичний сополімер -

полігідроксібутірат або полігідроксівалерат. Сополімер витягують з біомаси бактерій певного штаму, який культивують у вуглеводних поживних середовищах. Таке культивування вимагає великих затрат і обладнання.;

- Технологічні труднощі виробництва. Так як в більшості своїй біодеградуючі добавки – органічні компоненти рослинного походження, що мають низькі температури плавлення та горіння, значно нижчі за температури плавлення та переробки полімерної матриці. Такий розкид призводить до необхідності знижувати температуру переробки, що знижує густину і підвищує навантаження на обладнання;

- Екологічні проблеми, пов'язані з тим, що, за даними деяких досліджень, не знижується небезпека негативного впливу матеріалів і продуктів їх розпаду на природу і тварин;

- Безповоротна втрата цінних сировинних і паливно-енергетичних ресурсів, які при правильному і грамотному вирішенні могли б приносити досить високий прибуток народному господарству.

З цих причин знищення відходів шляхом створення та застосування швидко деградуючих упаковок повинно бути обмеженим і контрольованим [4].

Більшість з цих проблем вирішує перехід до використання саморуїнливих пластиків. В даній роботі розглядається саме фотодеградуюча плівка на основі поліетилену високого тиску. Основною перевагою її перед біодеградуєчими плівками є простота і дешевизна рецептури а також можливість визначення часу розкладання вище згаданої.

1.3 Стеарат кобальту як фотодеградуюча добавка.

В якості ініціатора УФ-деструкції було використано стеарат кобальту, характеристика якого представлена в табл. 1.1

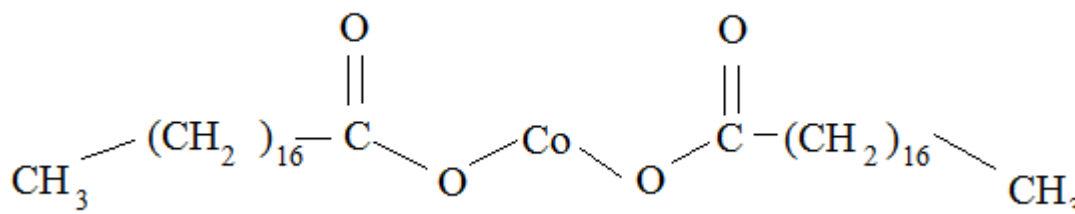
Таблиця 1.1 - Характеристика стеарату кобальту 13586-84-0 ($C_{36}H_{70}CoO_4$)

ТУ	Молекулярн а маса	Вміст кобальту	Вміст летучих речовин	Температура розм'якшення
ТУ 2494-	625	Не менше 9,5-	0,5%	85-110°C

02-539048		11%		
59-01				

Стерат кобальту – крихкі кристали фолетового-сірого кольору, широко використовується в гумовій промисловості як промотор адгезії а також як сиккатив та прискорювач у виробництві поліолефонових пластиків [5].

Формула молекули стеарату кобальту наведена нижче.



Доцільність його використання окрім поширеності (активно використовується на гумових, шинних виробництвах) а також економічною доступністю, дією як каталізатора фотостаріння.

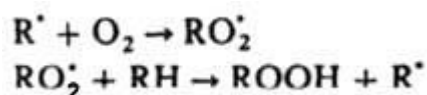
Під впливом УФ-променів і наданні додаткової енергії, найменш міцний зв'язок ~Co - O~ рветься і утворюється активний макро-радикал, що починає руйнувати ланцюг поліетилену.

В даному процесі має місце фотохімічна деструкція (фотоліз) викликається світлом, і спричиняється стеаратом кобальту. При фотолізі, крім розриву хімічних зв'язків, відбуваються зшивання, утворення подвійних зв'язків і вільних радикалів. Процес характеризують квантовим виходом розривів ланцюга (числом розривів на поглинений квант світла), який для різних полімерів лежить в межах 10^{-4} - 10^{-1} . Через високу концентрацію вільних радикалів у відносно невеликих ділянках, ця деструкція супроводжується зшиванням макромолекул, іноді переважаючим над самою деструкцією.

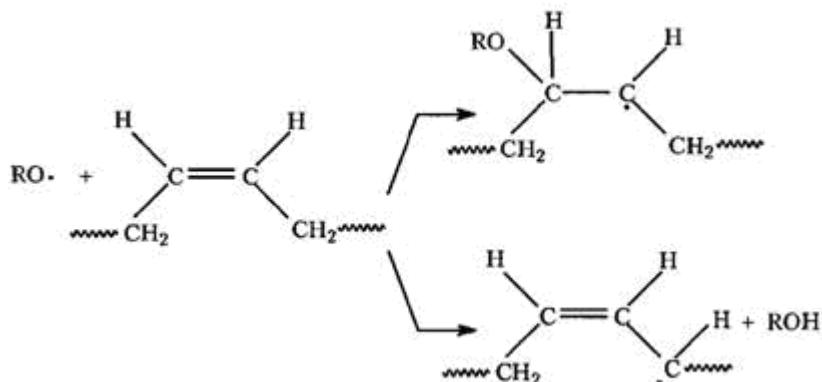
Перша стадія – утворення макро-радикала. У випадку зі стеаратом кобальту, стеарин-аніон зтягує на себе електронну густину і тим самим розвиває подвійний зв'язок, завдяки чому утворюється макро-радикал [23].



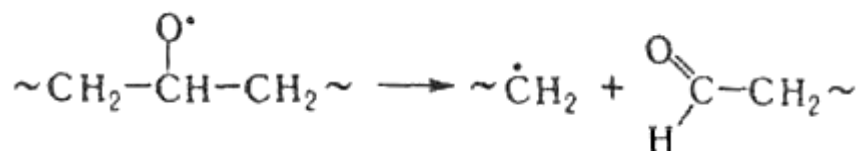
Далі в полімері можуть протікати ті ж процеси, що і при термодеструкції. Так як розрив ланцюга вже відбувся, починається його подальший ріст:



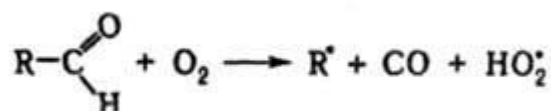
Окрім цього, вплив радикалу RO^{\bullet} можна також описати наступним механізмом:



Паралельно утворюються низькомолекулярні сполуки. Радикали RO^{\bullet} можуть далі розпадатися за схемою, що приведена нижче [24,25].



Альдегідні групи, продовжують окислюватись:



1.4 Екологічна безпеність кобальту та його сполук

Знаходячись в складі тріад на таблиці Д.І.Менделєєва, Co відносять до важких металів, тому варто розглянути аспект його використання з точки зору екологічної безпеності.

Річки та озера можуть забруднитися кобальтом, як наслідок вилуговування мідних і інших руд, з ґрунтів під час розкладання вимерлих організмів (тварини

та рослини), ну і звичайно ж в результаті активності хімічних, металургійних і металообробних підприємств.

Головні форми сполук кобальту знаходяться в розчиненому і зваженому станах. Варіації між цими двома станами можуть відбуватися, через зміни рН, температури і складу розчину. У розчиненому стані, кобальт міститься у вигляді органічних комплексів. Річки та озера мають особливість, що в них кобальт представлений двовалентних катіоном. При наявності великої кількості окислювачів в розчині, кобальт може окислюватися до тривалентного катіона.

Він входить до складу рослин і тварин, бо грає важливу роль у їх розвитку. Входить до числа основних мікроелементів. Якщо в ґрунті спостерігається дефіцит кобальту, то його рівень в рослинах буде менше звичайного і як наслідок можуть з'явитися проблеми зі здоров'ям у тварин (виникає ризик виникнення недокрів'я). Цей факт спостерігається особливо в тайгово-лісовій нечорноземній зоні. Він входить до складу вітаміну В12, регулює засвоєння азотистих речовин, підвищує рівень хлорофілу і аскорбінової кислоти. Без нього рослини не можуть нарощувати необхідну кількість білка. Як і всі важкі метали, він може бути токсичним у великих кількостях.

Вміст кобальту в природних водоймах. Рівень кобальту в річках варіює від кілька мікрограмів до міліграмів на літр.

У морях в середньому рівень кобальту - 0,5 мкг / л.

Гранично допустима концентрація кобальту для водного середовища ГДК кобальту для водного середовища - 0,1 мг / л, а в рибогосподарських ставах ГДКрибгосп - 0,01 мг / л [28].

В Таблиці 1.2 наведені показники, що характеризують граничну концентрацію кобальту і його оксидів що впливають на якість питної води. За основу був взятий список, приведений в СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода и водоснабжение населенных мест" (як найбільш повний). Прочерк означає, що параметр не нормується [29].

Таблиця 1.2 – Нормування основних екологічно-важливих параметрів світовими організаціями

Речовина	ВООЗ	USEPA	ЕС	СанПиН		
Кобальт і його оксиди	-	-	-	0,1	С.-т.	2

Нижче описані пункти, за якими діють всесвітні організації в контексті водозбереження та якості води.

Всесвітня Організація Охорони Здоров'я (ВООЗ)

Всесвітня Організація Охорони Здоров'я (World Health Organization) - це спеціалізована установа Організації Об'єднаних Націй, основна функція якого полягає у вирішенні міжнародних проблем охорони здоров'я та охорони здоров'я населення.

"Керівництво з контролю якості питної води", випущене цією організацією в 1984 році (переглянуте і доповнене в 1992 році) є основним стандартом, на підставі якого розробляються нормативи інших держав. Рекомендації ВООЗ з'явилися результатом багаторічних фундаментальних досліджень і засновані на понятті переносимості добового споживання (ПДП).

ПДП - це кількість речовини в їжі або воді в перерахунку на масу тіла (мг / кг або мкг / кг), яке може споживатися щодня протягом усього життя без помітного ризику для здоров'я.

Агентство з охорони навколишнього середовища США (USEPA).

Агентство з охорони навколишнього середовища США (US Environment Protection Agency) - урядова установа США, в завдання якого входить захист здоров'я населення та охорона навколишнього середовища. Цим агентством був розроблений федеральний стандарт якості питної води США. Даний стандарт включає в себе два розділи: National Primary Drinking Water Regulations - це обов'язковий для дотримання стандарт, який об'єднує на сьогоднішній день 79 параметрів (органічні та неорганічні домішки, радіонукліди, мікроорганізми), потенційно небезпечних для здоров'я людини;

National Secondary Drinking Water Regulations - стандарт, що носить рекомендаційний характер і включає перелік з 15 параметрів, перевищення нормативів по яких може погіршити споживчі якості води.

Цікавою особливістю американського стандарту є те, що в ньому з 1986 року по кожному параметру встановлено два нормативу Maximum Contaminant Level Goal (MCLG) і Maximum Contaminant Level (MCL).

Перший з них - MCLG - являє собою той максимальний рівень, при якому дана речовина (вплив) гарантовано не має шкідливого впливу на організм людини. Суворе дотримання цього рівня не є обов'язковим. Це як би мета, до якої слід прагнути. MCL - це обов'язкова для дотримання величина, що є гранично допустимий рівень по кожному параметру якості води. Ця величина встановлюється максимально близько до MCLG з урахуванням сучасних технологічних можливостей та економічної доцільності.

По більшості позицій величини MCLG і MCL збігаються, однак у ряду параметрів (канцерогени, мікробіологія, радіонукліди) величина MCLG значно жорсткішим і, як правило, дорівнює нулю, що означає прагнення досягти повної відсутності даного забруднення. Як параметр, що приводиться в наших таблицях, у стовпці USEPA ми використовували значення Maximum Contaminant Level.

Європейський союз (ЕС)

Директива Європейського Співтовариства (European Community, ЕС), що стосується "якості води, призначеної для споживання населенням" (80/778 / ЕС) була прийнята Європейською Радою 15 липня 1980. Більш відомий під назвою "Директива по питній воді" (Drinking Water Directive), даний документ ліг в основу водного законодавства європейських країн-членів ЄС.

У Директиві нормуються 66 параметрів якості питної води, розбиті на декілька груп (органолептичні показники; фізико-хімічні параметри; речовини, присутність яких у воді у великих кількостях небажано; токсичні речовини, мікробіологічні показники і параметри пом'якшеної води, призначеної для споживання).

ЄС встановлює для більшості параметрів два рівні гранично допустимої концентрації. Рівень G - це довготривала мета, яку країнам-членам ЄС бажано досягти в перспективі. Рівень I - це обов'язковий для виконання всіма країнами порядок величин, що визначають якість води. У Директиві ці норми закріплені у вигляді величин МАС (Maximum Admissible Concentration) для кожного параметра. Законодавство країн-членів ЄС має встановлювати норми якості води не гірше, ніж величина МАС [30].

Доцільно розглянути токсичний вплив стеарату кобальту на людину і тварин.

ГДК аерозоля Стеарату кобальту складає 1 мг/м³. В результаті проведених досліджень було встановлено, що ГДК у нафтовому розчиннику становить 3,9 г/кг ваги піддослідного. При вдиху піддослідними щурами протягом 2 годин 3,1 мл/л отруєння протікає без симптомів, але у померлих щурів спостерігаються крововиливи та набряк легень. У тварин, що вижили – спостерігається лейкоцитоз та моноцитоз. А при дозі 25 мг/кг, що вводилася в шлунок тварини двічі на тиждень протягом 8 тижнів, надовго підвищила кількість еритроцитів крові, рівень гемоглобіну та вміст ретикулоцитів. З боку ферментивних систем, у внутрішніх органах не відмічено ніяких змін.

Вплив на шкіру людини. При одно- та двократному нанесенні порошку стеарату кобальту на внутрішню поверхню передпліччя у 8 з 9 піддослідних осіб ніякої реакції не помічено. Легке покрасіння та дрібний висип у однієї особи, у якої помічена загальна підвищена шкірна чутливість. Реакція в більшій мірі викликана нафтоновими кислотами [26].

1. 5 Мета і задачі дослідження

Аналіз літературних джерел показує, що дослідження в галузі створення економічної упаковки пішли по шляху створення біодеградуєчих композицій. Дуже мало уваги приділяється «таймерним» композиціям, тобто таким, до яких відноситься і досліджувані в даній роботі фотодеградуєчі композиції на основі поліетилену високого тиску. Літературні дані, патентна і рекламна інформація

по даній темі обмежені. Фірми-виробники, як правило, не розкривають рецептур і технологічних особливостей процесу переробки таких композицій.

Основними задачами дослідження являються:

- вибрати та обґрунтувати склад фотодеградууючої композиції на основі поліетилену

- вибрати технологічне обладнання та визначити основні технологічні режими екструзійної установки для одержання плівки на основі поліетилену;

- систематичні дослідження основних реологічних (ПТР, а також відносне видовження, і міцність при розриві) властивостей плівок від концентрації стеарату кобальту;

- розробка математичних емпіричних залежностей для прогнозування вищевказаних властивостей наповнених композицій;

- провести дослідження з прогнозу терміну зберігання фотодеградууючої композиції;

- розглянути варіанти регулювання часу спрацювання «таймеру» на руйнування фотодеградууючої плівки.

розробити практичні рекомендації по вдосконаленню технології виробництва з метою покращення якості готових виробів.