

УДК 678.65.011.56

С. І. БУХКАЛО

ДЕЯКІ МОДЕЛІ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОГО СПІНЮВАННЯ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

В статті наведені можливості вирішення деяких задач для процесів хімічного спінювання вторинного поліетилену як частки ТПВ. Дослідження спрямовані на вивчення таких питань, як розробка синергетичних моделей утилізації-модифікації полімерної частини ТПВ. При цьому враховувалися фактори вибору науково-обґрунтованих методів переробки та утилізації полімерів; розробка необхідних технологічних схем і устаткування для переробки полімерних відходів; вибір підприємств для реалізації утилізації полімерів і виду енергетичних ресурсів для втілення цих проектних рішень.

Ключові слова: комплексні енерготехнології, полімерна частка ТПВ, моделі синергетичних процесів, тара та пакування, екологічна безпека, науково-обґрунтовані методи, переробка та утилізація.

В статье приведены возможности решения некоторых задач для процессов химического вспенивания вторичного полиэтилена как части ТПВ. Исследования направлены на изучение таких вопросов, как разработка синергетических моделей утилизации-модификации полимерной части ТПВ. При этом учитывались факторы выбора научно-обоснованных методов переработки и утилизации полимеров; разработка необходимых технологических схем и оборудования для переработки полимерных отходов; выбор предприятий для реализации утилизации полимеров и вида энергетических ресурсов для реализации этих проектных

Ключевые слова: комплексные энерготехнологии, полимерная часть ТПО, модели синергетических процессов, тара и упаковка, экологическая безопасность, научно-обоснованные методы, переработка и утилизация.

The materials presented the possibilities of solving problems of improving the use of wastes of different industries on a complex enterprise that can provide all its energy needs alone. Some features of the possibilities of solving evidence-based problems of improving the use of wastes of different industries on a complex enterprise. The problem of wastes utilization and recycling is present as complex synergetic processes research and analysis of energy- and resource saving processes for treatment of polymer wastes of various origin. The research focused on the study of issues such as the development of models of waste-modifying polymer. The investigation are focused in researching such problems as selection of scientific based methods of wastes to be utilized or recycled; the development of appropriated process flow sheets and choice of modifications additives and equipment for polymers waste recycling. The choice of appropriate plants with selected energy resources is very important for projects realization.

Keywords: integrated energy technologies, synergetic processes, polymer waste, packaging, evidence-based methods, ecological safety, wastes conversion and recycling.

Вступ.

Як відомо, в Україні утилізують незначну частину так званих полімерних відходів, які є частиною твердих побутових відходів (ТПВ). Разом з тим, ці відходи здатні зазнавати шестикратну переробку в нові вироби, що визначає можливості ресурсо- та енергозбереження [1–5]. Тому наші дослідження спрямовані на вивчення таких питань, як розробка моделей синергетичної утилізації-модифікації полімерної частини ТПВ для процесів хімічного спінювання вторинного поліетилену. При цьому враховувалися фактори вибору науково-обґрунтованих методів переробки та утилізації полімерів; розробка необхідних технологічних схем і устаткування для переробки полімерних відходів; вибір підприємств для реалізації утилізації полімерів і виду енергетичних ресурсів для реалізації цих проектних рішень. Кожен із циклів переробки ТПВ вимагає інноваційного підходу, тому рішення задачі утилізації-модифікації ТПВ в загальному випадку ми розглядаємо як єдиний комплекс інноваційних проектів, що вимагає адекватних методів управління комплексним виробництвом [3, 6–11].

Відомі авторам даної роботи дослідження присвячені, в основному, переробці якісних полімерних відходів, які не входять до складу ТПВ. Разом з тим, найбільш імовірними великотоннажними джерелами вторинної полімерної сировини є відходи зі зниженими до критичного мінімуму фізико-механічними та фізико-хімічними властивостями, тобто полімерні відходи, що втратили свої якості з різних причин експлуатації: жорсткі умови, закінчення терміну споживання або сумішеві

композиції з іншими полімерами та матеріалами. Зрозуміло, що такі відходи вимагають застосування спеціальних науково-обґрунтованих методів переробки, конкретних в кожному випадку з урахуванням зацікавленості суспільства в переробці полімерних відходів, як фактора поліпшення екологічної безпеки [12–16]. Необхідно також виробляти позицію суспільства й держави по зниженню техногенного навантаження на навколишнє середовище.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями.

З метою успішного розвитку інноваційного проекту з утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ необхідний ґрунтовний аналіз методологічних і методичних основ механізмів різновидів «старіння» виробів при експлуатації та моделювання процесів утилізації-модифікації з метою конкретизації вибору технології та обладнання; розширенням застосування вторинних полімерних матеріалів, управління інноваційними проектами на всіх етапах від виникнення ідеї до її реалізації в умовах ринкових відносин [2–7, 9–14]. Під проектом необхідно об'єднати сукупність різних видів науково-технічної, технологічної, організаційної, екологічної, правової, соціальної та інших видів діяльності, зв'язаних досягненням єдиної мети, досить жорстко обмежених часом, засобами і вимогою до рівня якості.

З урахуванням проведених нами науково-обґрунтованих досліджень за обраними напрямками: ідентифікація-класифікація різновидів полімерної частки ТПВ та вибір критеріїв оцінки їх якості;

визначення змін властивостей полімерів у процесах експлуатації різновидів виробів з них; цілеспрямована утилізація-модифікація або кінцева газифікація з метою використання полімерної частки ТПВ можна, наприклад, визначити розширення галузей застосування вторинного поліетилену шляхом моделювання розробки технології виробництва спіненого вторинного поліетилену [17–20].

З метою науково-практичного обґрунтування був проведений огляд літературних даних. Класифіковані види й методи переробки великотоннажних відходів, наприклад поліолефінів. Встановлена необхідність дослідження основних структурно-хімічних змін поліолефінів при окисненні. Розроблені методи вивчення фізико-хімічних властивостей у процесі експлуатації виробів з поліетилену та виявлені закономірності зміни експлуатаційних його характеристик. Так, наприклад, запропоновані й досліджені, методи модифікації фізико-механічних і механічних властивостей вторинного поліетилену отриманого з поліетиленових відходів різного строку експлуатації. Виробництво спіненого поліетилену відомий процес за основними методами хімічного та фізичного спінювання. Берлін А.А. і Шутов Ф.А. [21] представили найбільш повну структуру за способом газонаповнення і фіксації комірчастої (ячеїстої) структури. Хімічне спінювання здійснюють: 1) газами які виділяються під час хімічної взаємодії компонентів композиції; 2) спінювання за рахунок термічного, каталітичного, радіаційного і т.д. розкладання твердих газотворювачів, уведених до складу композиції. Фізичне спінювання: 1) спінювання в результаті розширення введеного в полімер інертного газу нагріванням матеріалу або скиданням підвищеного тиску, за якого мало місце насичення полімеру стисненим газом; 2) спінювання

введенням газу в розчин, емульсію або дисперсію полімеру під час його механічного перемішування з наступним фіксуванням піни. Полімерна матриця для промислових марок поліетилену (ПЕ) при фізичному спінюванні є монолітною та складається з розривів суцільності за рахунок газових включень, розподілених по всьому об'єму матеріалу. Слід відмітити, що ПЕ розглядають як занадто м'який частково «наповнений» полімер, тому спінювання рекомендують супроводжувати зшиванням. З урахуванням наявної в ВВПЕ гелъфракції (20–50 %) полімерна матриця є монолітною за рахунок не тільки газових включень, розподілених по всьому об'єму матеріалу, але позитивним фактором до цих властивостей можна додати часткове зшивання за рахунок участі у процесі спінювання хаотично-розташованих часток гелъфракції [13].

Основним структурним елементом ВВПЕ спіненої пластмаси є ячейка, яка містить газ. Ячейки можуть бути у формі сфери, багатогранників, витягнутих капілярів тощо, з розмірами від декількох мікрон до декількох міліметрів. Властивості спінених вторинних полімерів, фізико-механічні, фізико-хімічні, теплофізичні і т.д., здебільшого залежать від способів первинної експлуатації виробів, і визначаються, в основному, утворенням газової фази в пінопласті при наявності структурних змін. Тому однією з найважливіших характеристик спінених пластмас є уявна густина та розміри ячеїстої структури.

Таким чином, для забезпечення якісних властивостей ВВПЕ та з метою розширення асортименту виробів з нього при максимальному економічному ефекті спінений матеріал повинен мати ячеїсту структуру з рівномірно розподіленими сферичними порами (рис. 1).

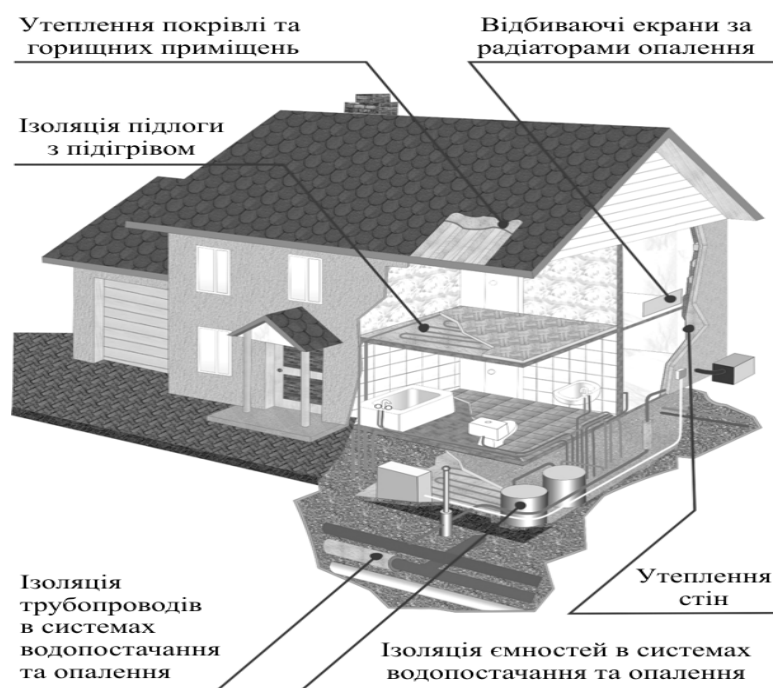


Рис. 1. Деякі різновиди виробів з вторинного спіненого поліетилену на об'єктах будівництва

Викладання основного матеріалу досліджень.

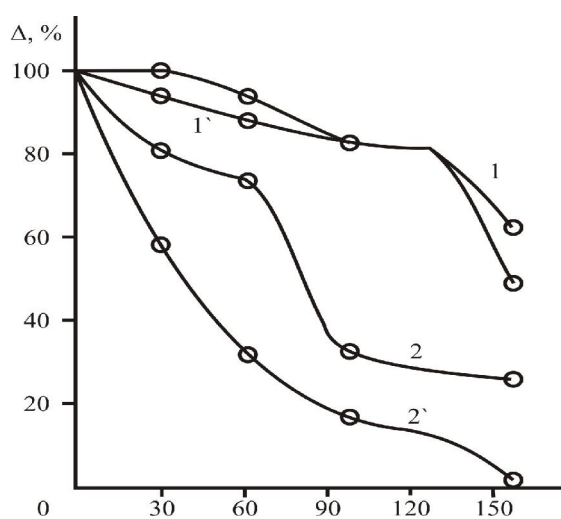
Актуальність даної роботи обумовлена новим підходом до проблеми утилізації-модифікації за рахунок синергетичних процесів та хімічних реакцій вторинних полімерів як частини ТПВ та нової полімерної сировини. Для прогнозування основних властивостей ВПЕ та визначення умов його експлуатації-працездатності (довговічність, міцність і термостійкість) необхідним є вивчення критеріїв оцінки якості спіненого вторинного полімеру, які визначають ці параметри. З урахуванням вивчених методів використання полімерних відходів, найбільш перспективним ресурсо- та енергозберігаючим методом є розроблений нами напрямок одержання й переробки вторинних полімерів з урахуванням можливостей синергії. Це дозволить розширити сировинну базу для виробництва виробів і підвищити ефективність використання сировини. Дослідження проводилися на основі вивчення властивостей відходів різного походження, їх нового складу й можливості організованого збору. У роботах [9, 11–13,17] представлена спроба наукового обґрунтування доцільності синергетичного модульного підходу до моделювання процесу переробки вторинного поліетилену (ВПЕ) у виробу шляхом хімічного

спінювання. Під модулями розуміються елементи: 1) вибору реагенту для спінювання та комплексу для активації з метою зниження температури спінювання; 2) визначення параметрів процесу спінювання при пресуванні та їх вплив на якість отриманих виробів; 3) додаткового зшивання при спінюванні з урахуванням кількості гельфракції у вторинному поліетилені; 4) визначення можливості проведення фізичного спінювання з метою значного розширення об'ємів випуску і т.і.

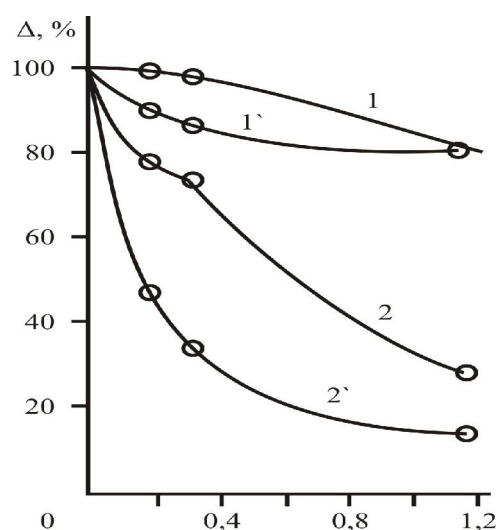
Модульний підхід дозволяє будувати моделі процесів підготовки розплаву полімеру як набір певної послідовності модулів, що з'єднуються відповідним чином умовами формування якості виробів. Цей набір модулів залежить від конструктивної схеми процесу формування виробів з ВПЕ. Потрібно зазначити, що поліетилен у процесі експлуатації набуває нових властивостей (табл. 1, визначена нами кількість киснеутримуючі групи: 1 – складноэфірні, 2 – карбоксильні, 3 – гідроксильні; 4 – кількість гель-фракції; δ_p – руйнівне напруження при розтяганні; ε – відносне подовження при розриві, рис.2), які далі надають у процесі повторної переробки неізотермічність його розплаву.

Таблиця 1. Порівняльна характеристика зміни властивостей поліетиленової плівки у процесі експлуатації

| Місце експлуатації | Час експлуатації, діб | Визначена кількість, % | | | | ММx10 ³ | δ_p , МПа | ε , % |
|--------------------|-----------------------|------------------------|------|------|------|--------------------|------------------|-------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | | | |
| Харків | 60 | 1,53 | 0,31 | 0,19 | 35,3 | 43 | 9,6 | 221 |
| | 120 | 0,19 | 1,15 | 0,44 | 34,8 | 18 | 9,4 | 182 |
| Сочі | 60 | 2,10 | 0,72 | 0,91 | 29,4 | 18,4 | 9,4 | 130 |
| | 120 | – | 1,28 | 1,21 | 40,8 | 14,2 | 9,3 | 212 |
| Олайн | 60 | 1,10 | 0,57 | 0,30 | 28,5 | 26,6 | 9,7 | 134 |
| | 120 | 0,04 | 0,90 | 0,61 | 39,4 | 18,1 | 9,5 | 151 |
| Лівні | 60 | 1,20 | 0,20 | 0,28 | 22,8 | 22,4 | 9,8 | 340 |
| | 120 | 0,03 | 1,10 | 1,26 | 29,7 | 18,3 | 9,5 | 300 |



а) тривалість експлуатації, діб



б) кількість карбоксильних груп, %

Рис. 2. Залежність фізико-механічних властивостей поліетиленової плівки (1, 2) та пресованих з неї зразків (1', 2') від тривалості експлуатації у літній період (а) і кількості карбоксильних груп (б): 1, 1' – руйнівне напруження при розтяганні; 2, 2' – відносне подовження при розриві.

Така ситуація створює неоднорідності процесів спінування для ВПЕ, що, наприклад, впливає на значення коефіцієнтів тертя при екструзії і, у свою чергу, впливає на характер розподілу сил тертя і весь процес подачі матеріалу. Фізико-механічні властивості поліетиленової плівки при експлуатації у літній період знижуються: руйнівне напруження при розтяганні (δ_p) за п'ять місяців – на 35 %, а відносно подовження при розриві (ε) змінює своє значення вже за два місяці і далі зберігає показники на досягнутому рівні (рис. 2а).

Найбільш суттєве зниження фізико-механічних властивостей корелює з визначеним перегрупуванням киснеутримуючих груп (рис. 2б). В осінній період експлуатації процеси окислення виражені не так різко, що проявляється у повільному зниженні ε , а для δ_p можна спостерігати навіть деяке зростання показників. Для зразків отриманих вальцюванням з подальшим пресуванням з означеної поліетиленової плівки (для фізико-механічних іспитів) структурні особливості змінилися: різко знижується ε – після двох місяців експлуатації на 160–180 %, а вже після третього – менше 100 %.

Теоретичний аналіз на основі проведеного експерименту сприяє появі нових обґрунтованих рішень для процесів спінування ВПЕ, які можна розглядати для вторинного поліетилену (спеціального здрібнення) у початковий період спінування як процеси у системі газ-тверде (Г–Т). Математичний опис швидкості (W_i) процесів для такої системи можна визначити за механізмами їх протікання (за умовами стаціонарності): дифузія газоподібних реагентів (ГР) для спінування до зовнішньої поверхні полімеру (1); дифузія ГР до наступного шару полімера – внутрішня дифузія (2); хімічна реакція (3):

$$W_1 = -dN_1 / dt = \beta \Delta C F_R = 4\pi R^2 \beta (C_1 - C_R) \quad (1)$$

$$W_2 = -dN_2 / dt = D dC_2 / dr F_r = 4\pi r^2 D dC_2 / dr \quad (2)$$

$$W_3 = -dN_3 / dt = k_f C_{Af} F_f = 4\pi r_f^2 k_f C_{Af} \quad (3)$$

де: N_i – кількість молей ГР; t – час процесу; β – коефіцієнт масопереносу; ΔC – рушійна сила процесу, градієнт концентрацій; F_R, F_r – відповідно зовнішня та внутрішня поверхня дифузії для частки ВПЕ; R, r – відповідно радіус зовнішньої та внутрішньої поверхні дифузії для частки ВПЕ; k_f – поверхнева константа швидкості реакції; F_f – поверхня фронту хімічної реакції.

При розгляді закону Генрі у випадку спінування ВПЕ (основна стадія спінування) процеси можна розглядати для системі газ-рідина (Г–Р) прийнято, що будь-який газ має здатність тією чи іншою мірою розчинитися в рідині (розплаві полімеру). Відповідно до закону Генрі (можна використовувати для ідеальних розчинів і невисоких тисків), кількість

газу, здатного розчинитися, залежить від природи рідини і газу і від зовнішніх умов (тиску, температури).

Розчинність газів в «рідини-розплаві полімеру» (С) приблизно можна описати законом Генрі (3):

$$C = K_0 \exp(-Q/RT) P_n \quad (3)$$

де K_0 – константа, що залежить від природи рідини і газу, Q – теплота розчинення, T – температура, P_n – зовнішній тиск.

Зменшити розчинність газу в рідині можна підвищенням температури або зниженням тиску. Тому отримати пересичений розчин газу в полімері можна: за рахунок підвищення температури, за рахунок зниження тиску, або через виділення (введення) додаткової кількості газу хімічного газоутворювача. Вибір способу створення пересиченого розчину газу в полімері залежить від методу і технології спінування; часто вдаються до спільного використання цих способів.

При спінуванні ВПЕ газом, що виділяється в полімері, процес формування газових ячеек можна умовно розділити на наступні стадії, які, в основному протікають за паралельними реакціями: 1) розчинення в полімері газу, що виділяється або вводиться ззовні; 2) утворення перенасиченого розчину газу в полімері; 3) зародження часток нової газової фази; 4) зростання частинок газової фази; 5) фіксація отриманої піни.

Крім того, всі газонаповнені полімери поділяють за ступенем спінування або по удаваному питомій вазі. Розрізняють 5 категорій: 1) найлегші ($3 \div 50$ кг/м³), 2) легкі ($50 \div 150$ кг/м³), 3) середні ($150 \div 400$ кг / м³), 4) важкі ($400 \div 700$ кг/м³), 5) надважкі (700 і більше кг/м³). Ступінь спінування для ВВПЕ визначає основні його властивості, такі як, наприклад фізико-механічні характеристики і їх цільові властивості, такі як, тепло- та звукоізоляційні (теплопровідність спіненого ПЕ знижується зі збільшенням ступеня спінування).

Основними структурними параметрами ВВПЕ, що визначають його властивості, є такі характеристики: об'ємна частка газової фази в композиті або ступінь спінування; кількість газових ячеек (осередків) в одиниці об'єму; розмір (діаметр) газової ячейки; частка відкритих ячеек або безперервність газової фази. Розмір ячеек спіненіх полімерів досить суттєво впливає на їх властивості: зі зменшенням розміру бульбашок газової фази (тобто з збільшення їх кількості в одиниці об'єму) міцність помітно підвищується і зростає величина граничної деформації при розриві.

Для розробки процесу спінування вторинного поліетилену, отриманого на основі об'єкта дослідження – поліетиленової плівки (табл. 2), тривалої експлуатації, використовували методи повного факторного експерименту (ПФЕ).

Досліджували **кількість утворених ячеек на 1 см² перетину зрізу ВВПЕ**, прийняте в якості

вихідного параметра Y (%). ВВПЕ (ОСТ 63–786–72) додатково контролювали за кількістю геліфракції, карбонільних, карбоксильних і складноєфірних груп.

У якості ГР використовували азодикарбонамід (ЧХЗ-21), до складу комплексу з активації процесу спінування входить оксид цинку, стеаринова кислота та стеарат кальцію.

Таблиця 2. ПФЕ для функцій відклику

| № | X_0 | X_1 | X_2 | X_3 | X_1X_2 | X_1X_3 | X_2X_3 | $X_1X_2X_3$ | Y |
|---|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|-------------|------|
| 1 | + | + | + | + | + | + | + | + | 3800 |
| 2 | + | - | + | + | - | - | + | - | 3200 |
| 3 | + | + | - | + | - | + | - | - | 3400 |
| 4 | + | - | - | + | + | - | - | + | 2900 |
| 5 | + | + | + | - | + | - | - | - | 3400 |
| 6 | + | - | + | - | - | + | - | + | 3000 |
| 7 | + | + | - | - | - | - | + | + | 2300 |
| 8 | + | - | - | - | + | + | + | - | 1900 |

Фактори (табл. 2) були параметри проведення процесу спінування: X_1 – кількість комплексу для активації, %; X_2 – температура спінування, °C; X_3 – час витримки при температурі спінування, хв. Вихідні дані: $X_{10}=3$; $X_{20}=170$; $X_{30}=15$; $\Delta X_1=1$; $\Delta X_2=10$; $\Delta X_3=5$.

Для першої функції відгук описує лінійна модель (1.1):

$$Y_1 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3, \quad (1.1)$$

Параметри лінійної моделі та їх довірчі інтервали представлені в таблиці 3.

Таблиця 3. Параметри лінійної моделі та їх довірчі інтервали

| Параметр | Нижня границя | Значення | Верхня границя |
|----------|---------------|----------|----------------|
| b_0 | 2720,9215 | 2987,5 | 3254,0785 |
| b_1 | -29,0785 | 237,5 | 504,0785 |
| b_2 | 95,9215 | 362,5 | 629,0785 |
| b_3 | 70,9215 | 337,5 | 604,0785 |

З довірною ймовірністю 95% довірні інтервали для b_1 , b_2 , b_3 охоплюють нуль. Уточнена математична модель (1.2) має вигляд:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_1x_2 + b_5x_1x_3 + b_6x_2x_3, \quad (1.2)$$

має такі параметри та довірні інтервали (табл. 4):

Таблиця 4. Параметри уточненої моделі та довірні інтервали для них

| параметр | нижня границя | значення | верхня границя |
|----------|---------------|----------|----------------|
| b_0 | 2828,6724 | 2987,5 | 3146,3276 |
| b_1 | 78,6724 | 237,5 | 396,3276 |
| b_2 | 203,6724 | 362,5 | 521,3276 |
| b_3 | 178,6724 | 337,5 | 496,3276 |
| b_4 | -146,3276 | 12,5 | 171,3276 |
| b_5 | -121,3276 | 37,5 | 196,3276 |
| b_6 | -346,3276 | -187,5 | -28,6724 |

Долучення для дослідження ще однієї, восьмої базисної функції $x_1x_2x_3$, перетворює задачу на інтерполяційну: функція відгуку Y буде точним аналітичним виразом (1.3):

$$Y = 2987,5 + 237,5x_1 + 362,5x_2 + 337,5x_3 + 12,5x_1x_2 + 37,5x_1x_3 - 187,5x_2x_3 + 12,5x_1x_2x_3, \quad (1.3)$$

Слід відмітити відсутність довірних інтервалів у цьому випадку розрахунків.

На рисунках 3–5 показані досліджені нами двовимірні перерізи функції відгуку при сталому

(мінімальному або максимальному) значенні однієї якоїсь змінної. При цьому оптимальний набір параметрів переробки (спінування) ВПЕ буде обумовлений координатами площини для різновидів дослідження: $Y = f(X_2X_3)$ (рис. 3), відповідно праворуч при $X_1 = 2$ і ліворуч – $X_1 = 4$; $Y = f(X_1X_3)$ (рис. 4), відповідно праворуч при $X_2 = 160$ і ліворуч – $X_2 = 180$; де $Y = f(X_1X_2)$ (рис. 5), відповідно праворуч при $X_3 = 10$ і ліворуч – $X_3 = 20$.

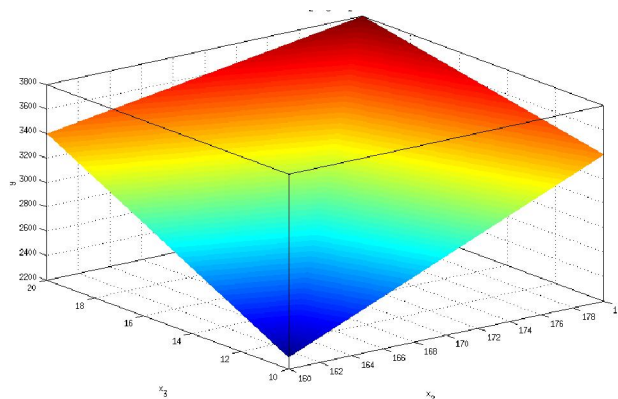
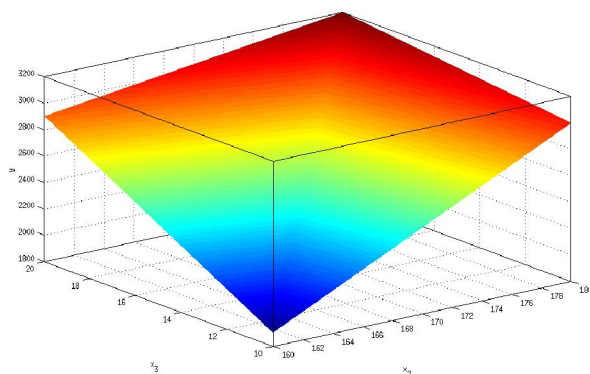


Рис. 3. Моделі впливу параметрів спінювання X_1 для функції відгуку Y .

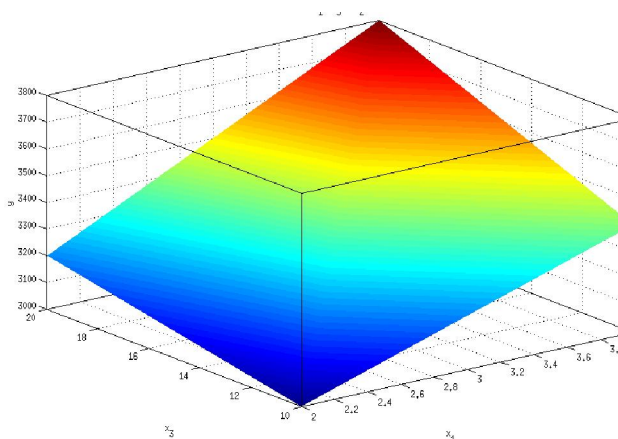
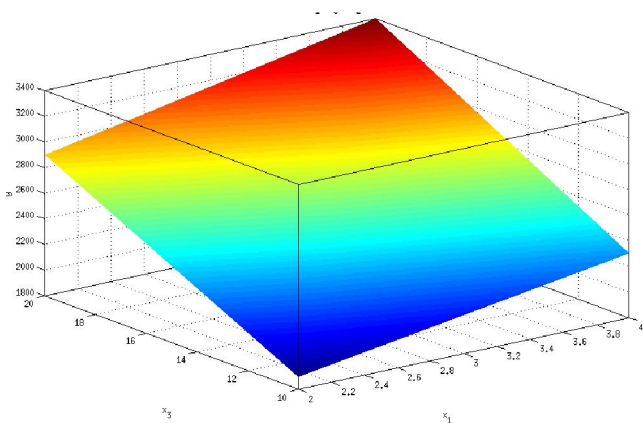


Рис. 4. Моделі впливу параметрів спінювання X_2 для функції відгуку Y .

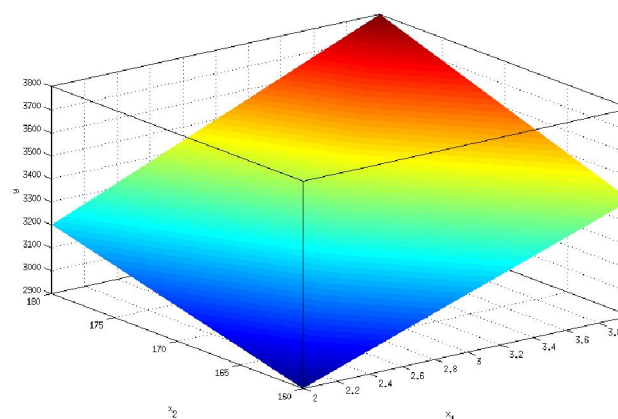
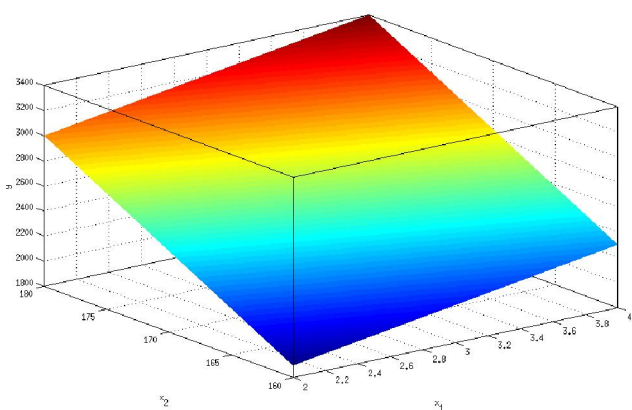


Рис. 5. Моделі впливу параметрів спінювання X_3 для функції відгуку Y .

Для подальшого дослідження контролювали об'єм газової фази у процесі отримання ВВПЕ, прийнятий в якості вихідного параметра Y (%).

Фактори (табл. 5) були параметри проведення процесу спінювання: X_1 – кількість комплексу для активації, %; X_2 – температура спінювання, °C; X_3 –

час витримки при температурі спінювання, хв. 10; $\Delta X_3 = 5$.
 Вихідні дані: $X_{10} = 3$; $X_{20} = 170$; $X_{30} = 15$; $\Delta X_1 = 1$; $\Delta X_2 =$

Таблиця 5. ПФЕ для функцій відклику

| № | X_0 | X_1 | X_2 | X_3 | X_1X_2 | X_1X_3 | X_2X_3 | $X_1X_2X_3$ | Y |
|---|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|-------------|-------|
| 1 | + | + | + | + | + | + | + | + | 59,4 |
| 2 | + | - | + | + | - | - | + | - | 53,6 |
| 3 | + | + | - | + | - | + | - | - | 66,1 |
| 4 | + | - | - | + | + | - | - | + | 38,3 |
| 5 | + | + | + | - | + | - | - | - | 57,56 |
| 6 | + | - | + | - | - | + | - | + | 38,15 |
| 7 | + | + | - | - | - | - | + | + | 22,89 |
| 8 | + | - | - | - | + | + | + | - | 23,24 |

Таблиця 6. Параметри лінійної моделі та їх довірчі інтервали

| Параметр | Нижня границя | Значення | Верхня границя |
|----------|---------------|----------|----------------|
| b_0 | 34,4361 | 44,9050 | 55,3739 |
| b_1 | -3,8864 | 6,5825 | 17,0514 |
| b_2 | -3,1964 | 7,2725 | 17,7414 |
| b_3 | -1,0239 | 9,4450 | 19,9139 |

Для першої функції при означених вище умовах проведення експерименту, відгук функції описує лінійна модель (1.1). Параметри лінійної моделі та їх довірчі інтервали представлені в таблиці 6.

З довірною ймовірністю 95% довірні інтервали для b_1 , b_2 , b_3 охоплюють нуль.

Уточнена математична модель має вигляд (2.2) та має такі параметри та довірні інтервали (табл. 7).

На рисунках 6–8 показані досліджені нами двовимірні перерізи функції відгуку при сталому (мінімальному або максимальному) значенні однієї якоїсь змінної. Слід відмітити відсутність довірних інтервалів у цьому випадку розрахунків. Долучення для дослідження ще однієї, восьмої базисної функції $x_1x_2x_3$, перетворює задачу на інтерполяційну: функція відгуку Y буде точним аналітичним виразом (2.4):

$$Y = 44,9050 + 6,5825x_1 + 7,2725x_2 + 9,4450x_3 - 0,2800x_1x_2 + 1,8175x_1x_3 - 5,1225x_2x_3 - 5,2200x_1x_2x_3 \quad (2.4)$$

Оптимальний набір параметрів переробки (спінювання) ВПЕ буде обумовлений координатами

дослідженої площини: $Y = f(X_2X_3)$ (рис. 6), відповідно праворуч при $X_1 = 2$ і ліворуч – $X_1 = 4$; $Y = f(X_1X_3)$ (рис. 7), відповідно праворуч при $X_2 = 160$ і ліворуч – $X_2 = 180$; де $Y = f(X_1X_2)$ (рис. 8), відповідно праворуч при $X_3 = 10$ і ліворуч – $X_3 = 20$.

З метою розширення ресурсів ВПЕ як сировини для спінювання досліджено вплив кількості гелфракції (38,5; 55,0; 60,0; 70,0 %) на властивості отриманого ВВПЕ.

Усі зразки ВПЕ спінювали при однакових умовах: кількість спінювача – 2%; температура спінювання – 180 °С, тривалість витримки 20 хв. (табл. 8: φ – об'єм газової фази; ρ – щільність ВВПЕ; n – кількість ячеек на 1 см²; \bar{D} – середній діаметр ячеек; δ_p – руйнівне напруження при розтяганні; ε – відносне подовження при розриві).

Таблиця 7. Параметри уточненої моделі та довірні інтервали для них

| параметр | нижня границя | значення | верхня границя |
|----------|---------------|----------|----------------|
| b_0 | -21,4214 | 44,9050 | 111,2314 |
| b_1 | -59,7439 | 6,5825 | 72,9089 |
| b_2 | -59,0539 | 7,2725 | 73,5989 |
| b_3 | -56,8814 | 9,4450 | 75,7714 |
| b_4 | -66,6064 | -0,2800 | 66,0464 |
| b_5 | -64,5089 | 1,8175 | 68,1439 |
| b_6 | -71,4489 | -5,1225 | 61,2039 |

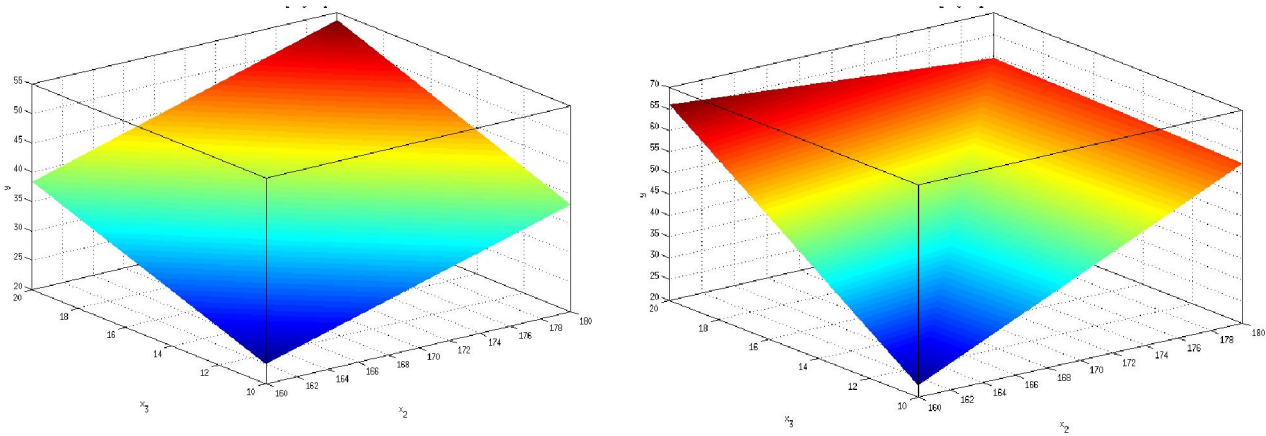


Рис. 6. Моделі впливу параметрів спіювання X_1 для функції відгуку Y .

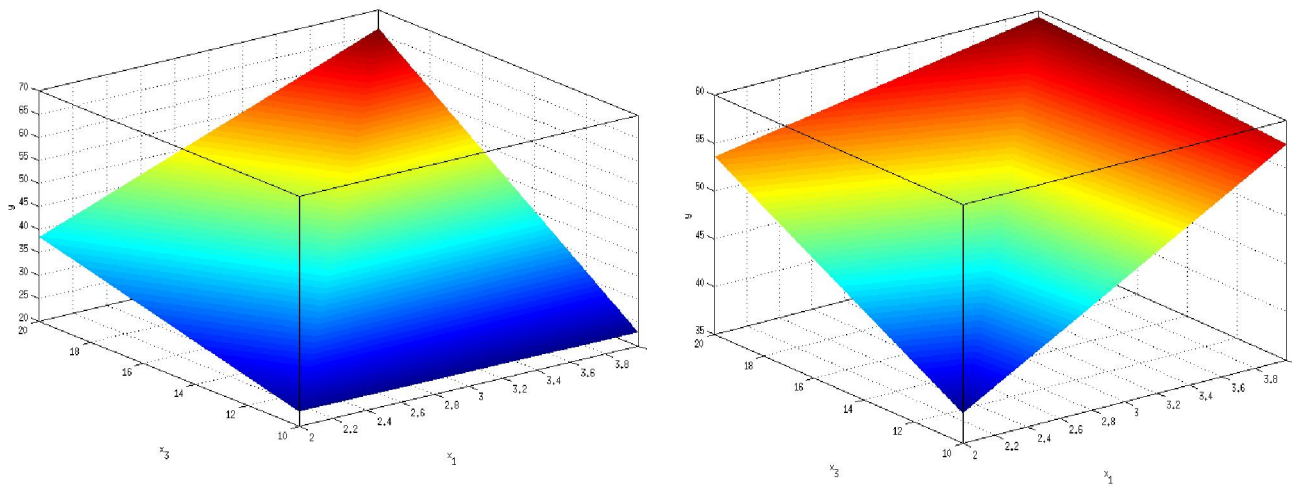


Рис. 7. Моделі впливу параметрів спіювання X_2 для функції відгуку Y .

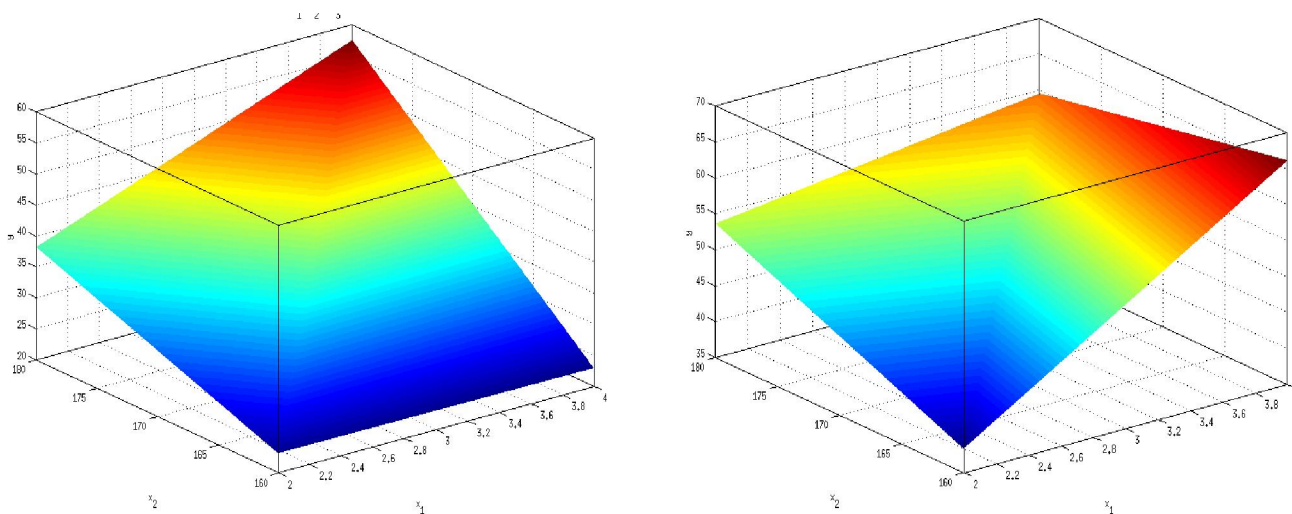


Рис. 8. Моделі впливу параметрів спіювання X_3 для функції відгуку Y .

Таблиця 8. Залежність властивостей ВВПЕ від кількості геліфракції у ВПЕ

| Кількість геліфракції | ρ , кг/м ³ | φ , % | δ_p , МПа | ε , % | n | $\bar{D} \cdot 10^2$, см |
|-----------------------|---------------------------------|---------------|------------------|-------------------|------|---------------------------|
| 38,5 | 0,096 | 57 | 12,0 | 155 | 3200 | 1,79 |
| 55,0 | 0,101 | – | 17,1 | 102 | 5100 | 1,46 |
| 60,0 | 0,122 | – | 21,6 | 110 | 6200 | 1,32 |
| 70,0 | ВВПЕ має нерівномірну структуру | | | | | |

Перенасичений розчин (розплав) для утворення ВВПЕ термодинамічно нестійкий і має більшу, у порівнянні зі спінуванням ПЕ, схильність до розпаду на фази у зв'язку зі змінами властивостей ПЕ у процесах експлуатації та ідентифікації-класифікації. Але виділення газової фази починається типово для таких процесів – з зародкоутворення. Наприклад, для зародження газової фази необхідно, щоб концентрація розчиненого газу в полімері перевищувала на певну величину його рівноважну концентрацію. Необхідна для цього ступінь перенасиченості розчину виражається внутрішнім тиском системи.

У свою чергу, внутрішній тиск перенасиченого газу в системі – це тиск, до якого необхідно стиснути перенасичений газ розчину для його переходу в рівноважний стан. Необхідна для виділення газової фази ступінь перенасичення рідини (у нашому випадку полімеру ВПЕ) газом зростає зі збільшенням модуля пружності і поверхневого натягу рідини.

Модуль зсуву полімеру пропорційний його в'язкості. Тому для спінування ВПЕ перенасиченість розчину повинна бути тим вище, чим більше в'язкість полімерного середовища і її поверхневий натяг. У високов'язких або твердих полімерах навіть дуже високе перенасичення полімеру газом не призводить до утворення газової фази. У цьому випадку газ поступово випаровується з полімеру через зовнішню поверхню виробу за рахунок дифузії.

У низьков'язких середовищах вторинних полімерів виділення газу відбувається при невеликому їх перенасиченні. Джерелом зародків газової фази можуть бути тверді включення (наприклад, геліфракція для ВПЕ), перегріті місця в полімері і т.і.

При відсутності джерел зародкоутворення або їх малій кількості може статися багаторазове перенасичення полімеру газом, що є малоймовірним процесом, наприклад, для дослідженого нами ВПЕ [17–19].

Кількість утворених газових бульбашок визначає, в основному, концентрація утворювача зародків і ступінь перенасиченості розчину. Чим вище концентрація утворювача зародків і ступінь перенасиченості розчину, тим більше утворюється бульбашок в одиниці об'єму композиції.

Отже, для отримання дрібнопористої структури пінопласту необхідно вводити утворювачі зародків, які у ВПЕ присутні у невеликій кількості, а також треба враховувати наявність киснеутримуючих груп, які надають можливості для проведення

синергетичних процесів утилізації-модифікації.

Такими утворювачами зародків можуть бути також деякі високодисперсні наповнювачі, включення речовин, що розкладаються з виділенням тепла (перекиси, газоутворювачі, фотоініціатори) та мають різноманітний вплив на вторинні полімери.

Якщо зародками газової фази є частинки утворювача зародків, то для отримання дрібнопористої структури необхідно так відрегулювати технологічні параметри технологічного процесу переробки вторинної сировини, щоб ці частинки до моменту спінування ще не встигли повністю розклатися.

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку.

В даній роботі подовжена вперше запропонована нами [2–7, 9–14] науково-обґрунтована ідентифікація-класифікація, утилізація-модифікація та кінцева спрямована газифікація полімерної частки ТПВ у вигляді комплексу інноваційних проєктів підприємства, спроможного самостійно виробляти енергоресурси. З метою досягнення цих цілей, а також запобігання забруднення навколишнього середовища мільйонами тон полімерних відходів необхідно вирішувати й одне з основних питань цієї проблеми – вибір методів спрямованої утилізації-модифікації для поліпшення якості вторинної полімерної сировини за допомогою методів математичного моделювання.

Наша робота також спрямована на вибір науково-обґрунтованих методів комплексної синергетичної утилізації-модифікації, переробці й кінцевій утилізації полімерних відходів різного походження й строку експлуатації разом з іншими видами відходів. Це дозволить знизити, насамперед, загальну кількість відходів, що підлягають похованню на смітниках або забруднюючих навколишнє середовище шкідливими викидами. Такий підхід дозволить використовувати ресурсний потенціал цих видів відходів, а також створить передумови для дотримання нормативно-правових, санітарно-екологічних, економічних і організаційних аспектів проблеми керування відходами в цілому

Таким чином, у результаті подовження роботи за вищевказаними напрямками, досягнуті наступні результати:

1) основна мета представленої розробки – визначення нових властивостей полімерної частки ТПВ, освоєння нових технологій ВПЕ з організації, виконання та упровадження комплексного інноваційного проєктування для забезпечення повної синергетичної утилізації-модифікації ТПВ з

урахуванням дослідження та аналізу літературних даних про можливість спінювання ВПЕ без одночасного зшивання хімічними реагентами;

2) за результатами дослідження встановлено механізми «старіння» ПЕ під дією натурних умов експлуатації: встановлена залежність утворення кисневмісних груп від терміну та регіону експлуатації; досліджена кінетика набухання ВПЕ і показано зв'язок коефіцієнтів кінетичних рівнянь з вмістом гельфракції;

3) визначено ієрархію лімітуючих рівней на основі дослідження синергетичних властивостей ВПЕ та методології його утилізації-модифікації з метою підвищення енергоефективності утилізації полімерної частки ТПВ;

4) розроблено деякі режимно-технологічні параметри виробництва ВВПЕ у вигляді виробів плит

та блоків рекомендовано та досліджено хімічне спінювання при пресуванні;

5) для виробництва ВВПЕ у вигляді погонажних виробів рекомендовано фізичне спінювання, газоподібний реагент для спінювання – азот;

б) досліджено вплив кількості гельфракції у ВПЕ на характер та властивості отриманого з нього ВВПЕ; встановлено, що зі зростанням кількості гельфракції вище за 50% погіршується уявна щільність і структура ВВПЕ;

7) запропоновано подовжити роботи з наукового обґрунтування вибору синергетичних процесів екологічно-безпечної утилізації-модифікації полімерної частки ТПВ, які будуть направлені на дослідження методів та технологій подібних до хімічного спінювання ВПЕ з метою розширення галузей використання нової великотоннажної полімерної сировини.

Список літератури

1. Загальна технологія харчової промисловості у прикладах і задачах (інноваційні заходи). Підручник з грифом МОН / ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., БУХКАЛО С.І., ОЛЬХОВСЬКА О.І. та ін. – К.: «Центр учбової літератури», 2016. – 468 с.
2. Бухкало С.І. Применение математического моделирования для комплексных предприятий по переработке отходов / С.И. Бухкало, С.Е. Гардер, О.Ю. Химич и др. // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2012. – № 10. – с. 73–78.
3. Бухкало С.І., Сериков А.В., Ольховська О.І. и др. Об утилизации полимерных отходов как комплексе инновационных проектов / С.И. Бухкало, А. В. Сериков, О.И. Ольховская и др. // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2012. – № 10. – с. 160–166.
4. Бухкало С.І., Ольховська О.І. Основні складові комплексних підприємств енергетичного міксу. Вісник НТУ «ХП». 2015. – Х. :НТУ «ХП». № 7 (1116), с. 103–108.
5. Бухкало С.І. К вопросу энергосбережения процесса агломерирования полимерной упаковки. Интегрированные технологии и энергосбережение. 2005. № 2, с. 29–33.
6. Бухкало С.І., Гардер С.Е., Ольховська О.І. и др. Регулирование эффективности ресурсо- и энергосбережения на комплексных предприятиях по переработке отходов // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2011. – № 21. – с. 72–80.
7. Бухкало С.І. Анализ эколого-правовой базы комплексной утилизации отходов полимеров / С.И. Бухкало, Н.Н. Зипунников, О.И. Ольховская и др. // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2011. – № 21. – с. 140–145.
8. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., КОШЕЛОВА М.К., БУХКАЛО С.І. Общая химическая технология в примерах, задачах, лабораторных работах и тестах (уч. пособие) / Москва ИНФРА-М, 2015. С. 447.
9. Бухкало С.І., Іглін С.П. Деякі моделі дослідження структурно-хімічних змін при експлуатації полімерних виробів / Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХП». 2016. – № 3. – с.52–57. 10. Бухкало С.І. Ресурсосберегающие технологии использования полимерных отходов. Інтегровані технології та енергозбереження. Х.: НТУ «ХП», 2001, № 2, с. 106–112.
11. Бухкало С.І. Інноваційні технології використання відходів. 4-й міжн. конгрес Сталій розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність.

- Збалансоване природокористування, 21–23 вересня 2016 р., Львів. 2016, – с. 111.
12. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., БУХКАЛО С.І., КАПУСТЕНКО П.А., ХАВИН Г.І. Основные технологии пищевых производств и энергосбережение. Уч. пособие. – Х.: НТУ «ХП». 2005. – 460 с.
 13. Бухкало С.І. Изменение свойств в процессе эксплуатации пленки и направленная модификация вторичного полиэтилена: дис. канд. техн. наук: 25.01.88 / Бухкало Светлана Ивановна. – М., 1988. – 150 с.
 14. Бухкало С.І. Выбор направлений и разработка технологических процессов переработки вторичного полиэтиленового и лавсанового сырья: промежуточный отчет: № 827341, 21.02.80. – Х., 1979. – 96 с.
 15. Бухкало С.І. Загальна технологія харчової промисловості у прикладах і задачах (інноваційні заходи) [текст] підручник. Київ «Центр учбової літератури»: 2014, 456 с.
 16. Бухкало С.І. Деякі властивості полімерних відходів у якості сировини для енерго- і ресурсозберігаючих процесів // Інтегровані технології та енергозбереження. – Х.: НТУ «ХП». 2014. – № 4. – с. 29–33.
 17. Бухкало С.І. Моделі енергетичного міксу для утилізації полімерної частки ТПВ // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». 2016. – № 19 (1191). – с. 23–32.
 18. Бухкало С.І. Структура потоків комплексного підприємства / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжн. н/практ. конф. MicroCAD-2017, 17-19 травня 2017. // За ред. проф. Сокола Є.І. Ч.ІІІ, – Х.: НТУ «ХП», с. 14.
 19. Бухкало С.І. Комплексна екологічно-інформаційна безпека проектів підприємства / Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXV міжн. н/практ. конф. MicroCAD-2017, 17-19 травня 2017. // За ред. проф. Сокола Є.І. Ч.ІІІ, – Х.: НТУ «ХП», с. 15.
 20. Бухкало С.І. Технології ресурсо- та енергозбереження для полімерної тари та пакування / Ресурсо- та енергоощадні технології виробництва і пакування харчової продукції – основні засади її конкурентноздатності. Матеріали V міжн. спеціалізованої науково-практичної конференції. 14 вересня 2016 р., – Київ. – К. НУХТ, 2016. – с. 21–23.
 21. Берлин А.А., Шутков Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров / М., 1978, 276 с.

Bibliography (transliterated)

- Zagal'na tehnologija harchovoї promislovosti u prikladah i zadachah (innovacijni zahodi). Pidruchnik z grifom MON / Tovazhnjanskij L.L., Bukhhalo S.I., Ol'hovs'ka O.I. ta in. – K.: «Centr uchbovoї literaturi», 2016. – 468 p.
- Bukhhalo S.I.* Primenenie matematicheskogo modelirovanija dlja kompleksnyh predpriyatij po pererabotke othodov / S.I. Bukhhalo, S.E. Garder, O.Ju. Himich i dr. // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2012. – № 10. – p. 73–78.
- Bukhhalo S.I., Serikov A.V., Ol'hovskaja O.I. i dr.* Ob utilizacii polimernyh othodov kak komplekse innovacionnyh proektov / S.I. Bukhhalo, A. V. Serikov, O.I. Ol'hovskaja i dr. // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2012. – № 10. – p. 160–166.
- Bukhhalo S.I., Ol'hovs'ka O.I.* Osnovni skladovi kompleksnih pidpriemstv energetichnogo miks. Visnik NTU «HPI». 2015. – H.: NTU «HPI». № 7 (1116), p. 103–108.
- Bukhhalo S.I.* K voprosu jenergosberezenija processa aglomerirovanija polimernoї upakovki. Integrirovannye tehnologii i jenergosberezenie. 2005. № 2, p. 29–33.
- Bukhhalo S.I., Garder S.E., Ol'hovskaja O.I. i dr.* Regulirovanie jeffektivnosti resurso- i jenergosberezenija na kompleksnyh predpriyatijah po pererabotke othodov // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2011. – № 21. – p. 72–80.
- Bukhhalo S.I.* Analiz jekologo-pravovoj bazy kompleksnoj utilizacii othodov polimerov / S.I. Bukhhalo, N.N. Zipunnikov, O.I. Ol'hovskaja i dr. // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2011. – № 21. – p. 140–145.
- Tovazhnjanskij L.L., Kosheleva M.K., Bukhhalo S.I.* Obshhaja himicheskaja tehnologija v primerah, zadachah, laboratornyh rabotah i testah (uch. posobie) / Moskva INFRA-M, 2015. P. 447.
- Bukhhalo S.I., Iglin S.P.* Dejaki modeli doslidzhennja strukturno-himichnih zmin pri ekspluatacii polimernih virobiv / Integrovani tehnologii ta energozbrezhennja. – H.: NTU «HPI». 2016. – № 3. – p. 52–57.
- Bukhhalo S.I.* Resursovberigajushhie tehnologii ispol'zovanija polimernyh othodov. Integrovani tehnologii ta energozbrezhennja. H.: NTU «HPI», 2001, № 2, p. 106–112.
- Bukhhalo S.I.* Innovacijni tehnologii vikoristannja vidhodiv. 4-j mizhn. kongres Stalij rozvitok: zahist navkolishn'ogo seredovishha. Energooshhadnist'. Zbalansovane prirodokoristuvannja, 21–23 veresnja 2016 r., L'viv. 2016. – p. 111.
- Tovazhnjanskij L.L., Bukhhalo S.I., Kapustenko P.A., Khavin G.L.* Osnovnye tehnologii pishhevyyh proizvodstv i jenergosberezenie. Uch. posobie. – Khr. NTU «Khpi». 2005. – 460 p.
- Bukhhalo S.I.* Izmenenie svojstv v processe jekspluatacii plenki i napravlenija modifikacija vtorichnogo polijetilena: dis. kand. tehn. nauk: 25.01.88 / Bukhhalo Svetlana Ivanovna. – M., 1988. – 150 p.
- Bukhhalo S.I.* Vychor napravlenij i razrabotka tehnologicheskikh processov pererabotki vtorichnogo polijetilenovogo i lavsanovogo syr'ja: promezhutochnyj otchet: № 827341, 21.02.80. – H., 1979. – 96 p.
- Bukhhalo S.I.* Zagal'na tehnologija harchovoї promislovosti u prikladah i zadachah (innovacijni zahodi) [tekst] pidruchnik. Kiiv «Centr uchbovoї literaturi»: 2014, 456 p.
- Bukhhalo S.I.* Dejaki vlastivosti polimernih vidhodiv u jakosti sirovini dlja energo- i resursovberigajuchih procesiv // Integrovani tehnologii ta energozbrezhennja. – H.: NTU «HPI». 2014. – № 4. – p. 29–33.
- Bukhhalo S.I.* Modeli energetichnogo miks dlja utilizacii polimernoї chastki TPV // Visnik NTU «HPI». – H.: NTU «HPI». 2016. – № 19 (1191). – p. 23–32.
- Bukhhalo S.I.* Struktura potokiv kompleksnogo pidpriemstva / Informacijni tehnologii: nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: tezi dopovidej HHV mizhn. n/prakt. konf. MicroCAD-2017, 17-19 travnja 2017 // Za red. prof. Sokola Є.I. Ch.III, – H.: NTU «HPI», p. 14.
- Bukhhalo S.I.* Kompleksna ekologichno-informacijna bezpeka proektiv pidpriemstva / Informacijni tehnologii: nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: tezi dopovidej HHV mizhn. n/prakt. konf. MicroCAD-2017, 17-19 travnja 2017 // Za red. prof. Sokola Є.I. Ch.III, – H.: NTU «HPI», p. 15.
- Bukhhalo S.I.* Tehnologii resurso- ta energozbrezhennja dlja polimernoї tari ta pakuvannja / Resurso- ta energooshhadni tehnologii virobництва i pakuvannja harchovoї produkcii – osnovni zasadi ii konkurentnozdatnosti. Materiali V mizhn. specializovanoї nauko-vo-praktichnoї konferencii. 14 veresnja 2016 r., – Kiiv. – K. NUHT, 2016. – p. 21-23.
- Berlin A.A., Shutov F.A.* Penopolimery na osnove reakcionnosposobnyh oligomerov / M., 1978, 276 p.

Надійшла (received) 23.05.2017

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Деякі моделі процесів хімічного спінування вторинного поліетилену / С. І. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – X. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 18(1240). – С. 35–45. – Бібліогр.: 21 назв. – ISSN 2220-4784.

Некоторые модели процессов химического вспенивания вторичного полиэтилена / С. И. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – X. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 18(1240). – С. 35–45. – Бібліогр.: 21 назв. – ISSN 2220-4784.

Some models of the process chemical foaming secondary polyethylene / S. I. Bukhhalo // Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2017. – № 18 (1240). – p. 35–45. Bibliog.: 21 titles. – ISSN 2220-4784.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бухкало Світлана Іванівна – кандидат технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», тел.: +380673010613; e-mail: bis.khr@gmail.com

Bukhhalo Svetlana Ivanovna – Phd, candidate of technical sciences, Professor, Department of Integrated technologies, processes and apparatus National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», tel. : +380673010613; e-mail: bis.khr@gmail.com

Бухкало Светлана Ивановна – кандидат технических наук, профессор кафедры интегрированных технологий, процессов и аппаратов, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», тел.: +380673010613; e-mail: bis.khr@gmail.com