

УДК 678.742.3

А. Г. Любимов, аспирант (БГТУ);**А. Ф. Мануленко**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕГРАНУЛЯТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛЕНОЧНОЙ НИТИ**

Рассмотрена проблема возврата технологических отходов в цикл производства. Описаны особенности вторичного полимерного сырья. Произведен анализ различных способов сохранения первоначальных физико-механических свойств полиолефинов. Изучена возможность введения вторичного полипропилена в технологический процесс получения тонкой ориентированной полипропиленовой нити. Данная нить предназначена для производства вагонных мешков. Полученные композиции сравнивались по различным характеристикам с композицией, которая используется на данный момент на «СПО Химволокно». Некоторые композиции были испытаны на производстве.

The problem of the process technological waste recycle was reviewed. The features of secondary polymer materials were described. The analysis of different ways to preserve the original physical and mechanical properties of polyolefins was made. The possibility of introducing recycled polypropylene into the process of obtaining a thin oriented polypropylene thread was studied. This thread is intended for produce of carriage bags. The obtained compositions were compared on various characteristics with the composition currently being used at the «СПО Химволокно». Some compositions have been tested in the workplace.

Введение. В настоящее время при создании изделий из полимерных материалов решают две главные задачи. Первая – правильно выбрать полимерный материал (или создать композицию), чтобы он полностью подходил для заданных условий эксплуатации и был технологичным при переработке. Вторая задача – максимально сохранить свойства полимерного материала на всех стадиях его жизненного цикла, чтобы обеспечить его эффективную работоспособность в заданных условиях эксплуатации в течение всего требуемого срока службы.

С позиций экологии и экономики важно также обеспечить возможность возврата технологических отходов и отработавшей свой срок полимерной продукции в новый жизненный цикл. Сегодня это становится все более актуальным в связи с возрастающими объемами потребления полимерных материалов.

Решение перечисленных вопросов, выдвигаемых современной экономикой к полимерным материалам, возможно, если предусматривается их эффективная модификация, обеспечивающая максимальную защиту с учетом всех воздействий, которые они должны воспринять на всех стадиях жизненного цикла.

В течение жизненного цикла полимерные материалы проходят несколько различных стадий, на каждой из которых они могут подвергаться негативному воздействию разнообразных факторов (тепло, кислород, высокие напряжения сдвига, влага, УФ-излучение и др.). В результате этого полимерные материалы разрушают (разрушаются на молекулярном уровне) и теряют свои технологические и эксплуатационные свойства. Это обуславливает необходимость решения становящейся все более актуальной задачи: защиты полимерных материалов от негативного влияния факторов окружающей среды

на каждой стадии их жизненного цикла, чтобы в полной мере реализовать возможности их эффективного использования.

В последние годы одной из основных тенденций дальнейшего развития технологии производства полимерных материалов является интенсификация технологических процессов их переработки (грануляции, компаундирования, переработки непосредственно в изделия). Поэтому технологические режимы переработки становятся все более близкими к предельно допустимым по воздействию на них тепла, давления, напряжений сдвига.

Применение стабилизирующих концентратов в составе полимерных материалов эффективно и при переработке их отходов, когда материал «ослаблен» (содержит большое число инициаторов возможной при последующей вторичной переработке деструкции). Существуют два основных варианта возврата полимерных отходов в новый жизненный цикл. Первый – возврат технологических отходов, образующихся при производстве продукции. В этом случае наибольший экономический эффект имеет их возврат непосредственно в то же самое производство (в рамках одного предприятия и по «замкнутому» циклу). Второй вариант – возврат изделий после окончания срока их эксплуатации на стадию компаундирования или в повторную переработку. В этом случае требуются последовательные стадии сбора, отмывки, дробления, измельчения полимерных отходов и последующего придания им готовых форм полуфабриката (гранулированная форма, агломерат и пр.).

Отходы, классифицируемые по этим двум вариантам их возврата (технологические и эксплуатационные отходы соответственно), существенно отличаются по степени деструкции основ-

ного полимера, а также по содержанию «посторонних» примесей, включая другие полимеры.

В отличие от первичного материала полимер в отходах разрушен. Степень разрушения может быть разной в зависимости от стабильности первичного материала и условий его переработки. Разрушенный полимер содержит активные продукты разрушения, которые при последующей переработке сами являются инициаторами его дальнейшего разрушения. Поэтому при вторичной переработке полимерных материалов (ПМ) – переработке отходов, степень разрушения возрастает из-за наличия в материале этих инициаторов разрушения, которые образовались при первичной переработке. При этом ухудшаются эксплуатационные свойства полимера. В материале накапливаются активные включения, инициирующие разрушение при последующей переработке, и развитие разрушения приобретает лавинообразный характер.

Применение стабилизирующих концентратов прерывает лавинообразный характер нарастания разрушения с увеличением числа переработок, ингибирует процессы разрушения и поддерживает ее скорость примерно на одном уровне, при котором степень разрушения сравнительно небольшая и свойства изменяются в допустимых пределах.

В случае если отходы достаточно однородны по составу (например, технологические отходы в одном и том же производстве), целесообразно применять стабилизирующие концентраты, которые защищают полимеры от термоокислительной разрушения и предотвращают возникновение высоких напряжений сдвига в расплаве перерабатываемого ПМ, вызывающих его механическое разрушение. Эти стабилизирующие концентраты содержат антиоксиданты и смазки (внутренние и внешние). Однако может быть и другой вариант, когда отходы ПМ содержат примеси других полимеров. Если отходы ПМ имеют «посторонние» полимерные или не полимерные включения, целесообразно применять стабилизирующие концентраты, которые содержат три добавки (что называется, «три в одном»): антиоксиданты, смазки, совместители полимеров, которые способствуют более качественному диспергированию компонентов в основном полимере и лучшему их совмещению с ним.

Если в состав композиций входит регранулят, то могут применяться стабилизирующие концентраты. Они содержат пластификаторы, которые в некоторой степени компенсируют охрупчивание и снижение эластичности вторичных полимеров. Кроме того, стабилизирующие концентраты могут содержать отбеливатели, которые делают малозаметным изменение цвета отходов ПМ.

Снижение свойств полимерных материалов в процессе переработки (особенно при использовании вторичных полимерных материалов) может быть сведено к минимуму при использовании оптимальных режимов переработки на различных стадиях технологического процесса [1, 2, 3, 4].

Композиции, в составе которых применяется вторичный полимерный материал, а также модификатор, который является полимером другой природы, представляют собой смеси. Особенно интересны двух- и многокомпонентные полимерные смеси и сплавы. При получении таких полимерных материалов имеется потенциальная возможность сочетать привлекательные качества каждого компонента смеси в конечном продукте. На формирование полезных свойств смесей влияют такие характеристики, как природа дисперсной и дисперсионной фаз, объемное соотношение этих фаз, размеры и распределение по размерам частиц дисперсной фазы, межфазное взаимодействие.

Морфология дисперсной фазы определяется рядом факторов, в частности поверхностным натяжением, соотношением вязкости и упругости компонентов, составом смеси, молекулярно-массовым распределением компонентов, скоростью сдвига и температурой при смешении полимеров [5].

Рассмотрим влияние некоторых свойств материалов на морфологию.

1. Отношение вязкостей. Отношение (вязкость дисперсной фазы) / (вязкость матрицы) является одной из наиболее значимых переменных, определяющих морфологию смесей. Как правило, если меньший компонент имеет более низкую вязкость, чем больший компонент, то меньший компонент будет равномерно и мелко диспергирован. Напротив, меньший компонент будет диспергирован крупными включениями, если его вязкость выше, чем у большего компонента.

2. Состав. Если для данной смеси А–В исследуется полный диапазон составов, то можно выделить три основных области: область, в которой фаза А диспергирована в матрице В; промежуточная область обращенных фаз, в которой обе фазы А и В непрерывны; область, в которой фаза В диспергирована в матрице А.

Конечная морфология отражает баланс между явлениями деформации и распада, с одной стороны, и коалесценции – с другой. Поэтому множество морфологических структур может быть получено путем изменения состава. Увеличение доли дисперсной фазы ведет к увеличению размера частиц из-за коалесценции.

В ряде исследований эффект коалесценции принимался в расчет при формировании морфологии смеси. Одна из теорий основана на

том факте, что смешение включает непрерывный распад и коалиценции диспергированных частиц и предсказывает, что по мере возрастания величины поля напряжений размер частиц и межфазное натяжение уменьшаются и объемная доля дисперсной фазы падает [5].

3. Упругость. Роль отношения модулей упругости в определении размера и формы меньшей фазы в полимерной смеси остается одним из наименее изученных аспектов этой области. При течении в капилляре существует два вида дисперсии: расслоение и переход капли-волокна. Такая морфология, как оказалось, зависит от размера частиц, межфазного натяжения и различий в вязкоупругих свойствах между двумя фазами.

4. Напряжение сдвига. Эффект напряжения сдвига показывает, что размер фаз обратно пропорционален приложенному напряжению сдвига, т. е. увеличение напряжения сдвига вызывает уменьшение размера капель.

Из всего рассмотренного выше можно сделать вывод, что управление морфологией дисперсной фазы во взаимонерастворимой полимерной смеси с помощью переработки в расплаве является сложной задачей, которая зависит от множества физико-химических и технологических параметров. Контроль границ раздела очень важен при формировании морфологии, а также для стабильности уже возникшей структуры. Этот подход к разработке материалов является многообещающим, но требует хорошо определенной стратегии и детального знания базовых параметров, влияющих на формирование морфологии [6].

Основная часть. В работе исследовалась возможность использования вторичных материалов в производстве полипропиленовой нити. Технологическая схема производства представлена на рис. 1.

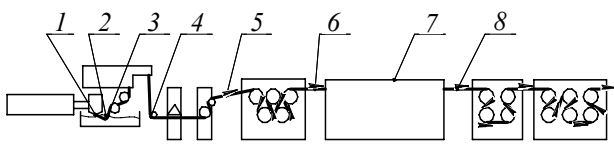


Рис. 1. Схема производства полипропиленовой нити:

- 1 – плоскощелевая головка (210–215°C);
- 2 – поверхность охлаждающей воды (42–43°C);
- 3 – пленка на выходе из охлаждающей ванны (35–37°C); 4 – пленка на входе в толщиномер (28–30°C); 5 – пленка после резки на нити (28–29°C); 6 – пленка на входе в термокамеру (28°C); 7 – термокамера (140–150 °C); 8 – пленка на выходе из термокамеры (37–40°C).

В экструдере полипропилен расплавляется, расплавленная масса пропускается через плоскощелевую головку экструдера, на выходе из

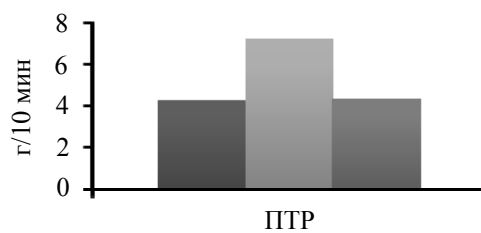
которой получают пленку. Полипропиленовая пленка охлаждается, нарезается на полосы. Полосы для придания им высоких физико-механических свойств пропускаются через камеру продольной ориентации. Полученные таким образом готовые полипропиленовые нити протягиваются через валы и наматываются на шпули. Именно на участке изготовления ориентированных полипропиленовых нитей формируются основные заданные характеристики продукции.

Установлено, что наибольшему термическому воздействию в процессе переработки методом экструзии полипропилен подвергается в экструдере при плавлении полимера (250°C), в плоскощелевой головке при формировании пленки (260°C) и термокамере в процессе ориентации и вытяжки нитей (140–150°C).

Образцы для испытаний изготавливались методом литья под давлением. Характеристики полученных образцов определялись по действующим ГОСТам. Композиции, обладающие повышенными показателями, прошли промышленную апробацию на предприятии «СПО Химволокно».

При изготовлении композиций в качестве базового полимера в работе использовали полипропилен марки PPG-1035-08 (ТУ 2211-008-50236110-06), в качестве модификатора – Гроднамид ПА-6 ЛУ1, Регранулят (Марки Б) производства «СПО Химволокно»; термостабилизатор торговой марки «Kretilen» ПП АО 15 (ТУ 2243-001-79683189-2009).

На рис. 2 представлены результаты определения показателя текучести расплава (ПТР).

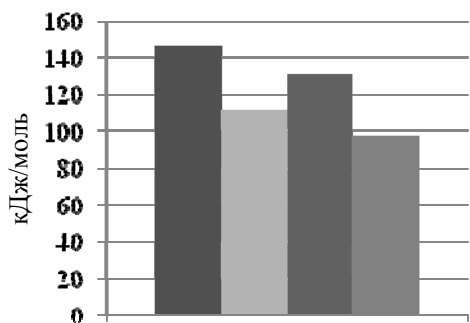


- Полипропилен первичный
- Полипропилен регранулят
- Полипропилен, полипропилен регранулят 10 мас. %, полиамид 3 мас. %, стабилизатор 1 мас. %

Рис. 2. Сравнение ПТР

Увеличение ПТР регранулята свидетельствует о том, что материал подвергся деструкции. В результате деструкции произошло уменьшение молекулярной массы. Введение 10 мас. % регранулята не приводит к сильному увеличению ПТР.

На рис. 3 представлены результаты расчета энергии активации термоокислительной деструкции (E_d). По значениям E_d можно судить о способности материала находиться в определенном поле температур без существенной деструкции.



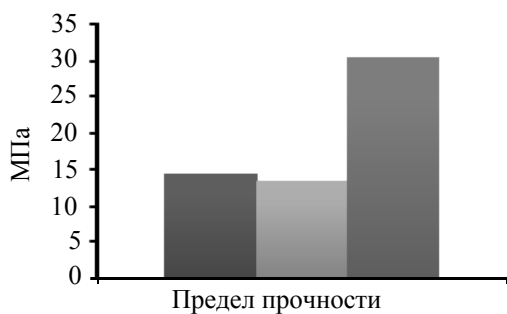
Энергия активации процесса деструкции

- Полипропилен первичный (ПП)
- Полипропилен – вторичное сырье (Ппвтор)
- ПП, Ппвтор 10 мас. %, стабилизатор 1 мас. %
- ПП, Ппвтор 10 мас. %, полиамид 5 мас. %, стабилизатор 1 мас. %

Рис. 3. Сводная диаграмма энергий активации термоокислительной деструкции различных композиций

По значениям E_d можно судить о том, что композиция, содержащая 10 мас. % регранулята полипропилена и 1 мас. % стабилизатора, может быть сравнима с первичным полипропиленом. Падение значения энергии активации в композиции, содержащей полиамид, скорее всего, связано с содержанием влаги в полиамиде. При производстве полипропиленовой нити это выражалось в частом обрыве пленки. При использовании высушенного полиамида обрывов пленки не наблюдалось.

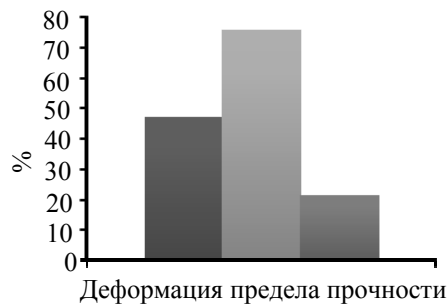
На рис. 4 и 5 представлены результаты физико-механических испытаний.



- Полипропилен первичный
- Полипропилен регранулят
- Полипропилен, полипропилен регранулят 10 мас. %, полиамид 3 мас. %, стабилизатор 1 мас. %

Рис. 4. Диаграмма предела прочности различных композиций

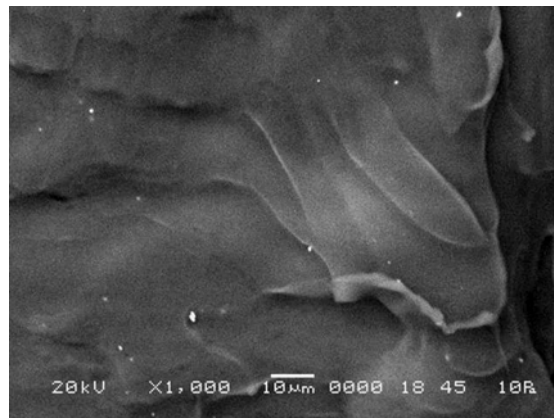
По значениям физико-механических характеристик полученных композиций можно сделать вывод о том, что композиция, содержащая полиамид, превосходит по прочности первичный полипропилен. Это связано с тем, что полиамид выполняет армирующую функцию.



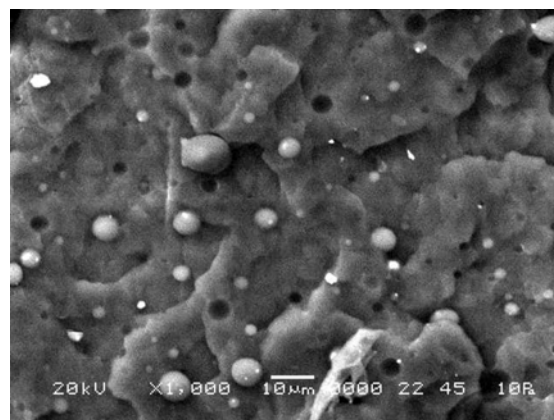
- Полипропилен первичный
- Полипропилен регранулят
- Полипропилен, полипропилен регранулят 10 мас. %, полиамид 3 мас. %, стабилизатор 1 мас. %

Рис. 5. Деформация при пределе прочности различных композиций

Результаты электронной микроскопии (рис. 6) подтверждают предположение о том, что полиамид выполняет армирующую функцию.



а



б

Рис. 6. Результаты электронной микроскопии (сколы):

- а – первичный полипропилен;
- б – полипропилен, регранулят 10 мас. %, полиамид 5 мас. %, стабилизатор 1 мас. %

Как следует из описанных ранее свойств полимерных смесей, мы наблюдаем закономерную

картину распределения полиамида в полипропиленовой матрице: полиамид имеет меньшую вязкость и он равномерно и мелко диспергирован. Также наблюдается более мелкая структура самой полимерной матрицы. Гомополимер полипропилена обладает монолитной структурой.

В условиях производства на предприятии «СПО Химволокно» изготавливалась ориентированная нить, содержащая регранулят полипропилена.

В таблице представлены результаты физико-механических испытаний полипропиленовых нитей из разработанных композиций. Как следует из результатов испытаний образцов, изготовленных методом литья под давлением и ориентированных нитей, композиция, содержащая 10 мас. % регранулята, по прочности не уступает композиции, где применяется только первичный полипропилен.

Результаты физико-механических испытаний полипропиленовой нити

Состав композиции	Удельная прочность, сн/текс	Удельная толщина, текс	Усилие, Н	Деформация, %
Полипропилен первичный, мел 3 мас. % (согласно ТУ ВУ 400031289.169)	48,2	93	45	22,8
Полипропилен, регранулят 10 мас. %, полиамид 3 мас. %, стабилизатор 1 мас. %	51,5	92	47,38	24

Заключение. Композиции, содержащие регранулят полипропилена, соответствуют ТНПА

на выпуск плоской ориентированной полипропиленовой нити. Разработанные композиции могут применяться для производства мешков для вагонов. Введение 10 мас. % регранулята в композицию не оказывает существенного воздействия на физико-механические характеристики нити, однако если не использовать полиамид, происходит частый обрыв нити при вытяжке на столе. Применение полиамида в качестве армирующего вещества позволяет избежать обрыва при ориентации. Применение в готовой продукции регранулята снижает конечную стоимость и позволяет предприятию избавляться от технологических отходов производства.

Литература

1. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия; пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
2. Denisov, E. T. Mechanism of regeneration of hindered nitroxyl and aromatic amines / E. T. Denisov // Polymer Degradation and Stability. – 1989. – Vol. 25. – P. 209–215.
3. Абдель-Бари, Е. М. Полимерные пленки / Е. М. Абдель-Бари; пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2005. – 352 с.
4. Шварц, О. Переработка пластмасс / О. Шварц, Ф.-В. Эбелинг, Б. Фурт; пер. с нем. под ред. А. Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.
5. Уайт, Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой; пер. с англ. под ред. Е. С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
6. Пол, Д. Р. Полимерные смеси: в 2 т. / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – Т. 2: Систематика. – 606 с.

Поступила 11.03.2011