

УДК 678.024

О. И. Карпович, А. Н. Калинка, А. Л. Наркевич
Белорусский государственный технологический университет

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПЛАСТ-ФОРМОВАНИЯ**

Определены технологические характеристики материалов на основе металлсодержащих полимерных отходов, необходимые для расчета и оптимизации параметров технологического процесса пласт-формования. По методу сжатия диска между плоскопараллельными плитами определены параметры закона течения – коэффициент консистенции и показатель степени. Получены данные об условном пределе текучести, коэффициенте трения, коэффициенте температуропроводности и усадке композиций на основе полимерных отходов. Установлено влияние количества металлсодержащих отходов на технологические характеристики композиций. По уровню вязких свойств показана возможность переработки композиций по методу пласт-формования с количеством металлсодержащих полимерных отходов до 70 мас. %. Оценены параметры процесса переработки в изделия композиций на основе металлсодержащих полимерных отходов методом пласт-формования. В зависимости от геометрии и массы получаемых изделий рассчитаны параметры, определяющие производительность процесса и выбор основного технологического оборудования.

Ключевые слова: металлсодержащие полимерные отходы, пласт-формование, технологические характеристики, время цикла, производительность.

O. I. Karpovich, A. N. Kalinka, A. L. Narkevich
Belarusian State Technological University

**TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS
BASED ON METAL-CONTAINING POLYMERIC WASTES
PRODUCED BY SEAM-FORMING METHOD**

The technological characteristics of materials based on metal-containing polymeric wastes to calculate and optimize the seam-forming process parameters were defined. According to the method of the disk compression between parallel plates, the parameters of the flow law, consistency coefficient, and the exponent were determined. The data on the conditional yield strength, coefficient of friction, diffusivity and shrinkage of compositions based on polymer waste were obtained. The effect of the amount of metal-containing wastes on the technological characteristics of the compositions was determined. The level of viscous properties gives the possibility of processing the compositions by the seam-forming method from metal-containing up to 70% polymer waste. The parameters of the conversion process in the product compositions based on metal-plastic waste by seam-forming method were estimated. Depending on the geometry and mass of the resulting products the parameters that determine the performance of the process and selection of basic technological equipment were calculated.

Key words: metal-containing polymer waste, seam-forming, technological parameters, cycle time, performance.

Введение. Проблема переработки отходов, образующихся в результате потребления и производства изделий полимерной промышленности, для развитых стран всегда будет актуальной, так как ее решение позволяет, во-первых, снизить объемы захоронения твердых бытовых отходов на полигонах и, во-вторых, получить относительно дешевое сырье для производства новых изделий.

В Республике Беларусь значительное внимание уделяется вторичной переработке полимерсодержащих отходов. Так, одним из перспективных экологических проектов, реализуемых в ОАО «Белцветмет», является переработка отработавших автомобильных аккумуляторных батарей. Еще в конце 2009 г. для этой цели было введено в строй современное оборудо-

вание, на котором аккумуляторы разделяются не вручную, а механическим способом на составляющие фракции. В результате разделки получают отходы двух типов [1]:

1) отходы, которые образуются в результате разделки корпусов аккумуляторных батарей (далее КАБ);

2) полимерсодержащие отходы, которые образуются в результате разделки внутренней части аккумуляторных батарей (далее ПОАБ).

На данный момент эти отходы не находят применения, поэтому у предприятия имеется большая заинтересованность к разработке технологических процессов переработки их в изделия.

В предыдущих работах [1, 2] существенное внимание было уделено структуре и составу

образующихся отходов, а также физико-механическим характеристикам материалов на их основе. Было установлено, что в состав КАБ входят около восьми материалов различной природы (полипропилен, АБС-пластик, полиэтилен высокого давления, резина, древесина, стекловолокно, поливинилхлорид). Массовое содержание полипропилена в отходах КАБ более 90%, что говорит о том, что их можно использовать в качестве связующего. В составе отходов ПОАБ также около восьми различных материалов (сшитый полиэтилен высокого давления, эбонит, поливинилхлорид, АБС-пластик, полипропилен, свинец, стекловолокно, резина), но, в отличие от отходов КАБ, массовое содержание неплавких компонентов в них около 90%. Это говорит о том, что их можно использовать только в качестве наполнителя. Кроме того, отходы ПОАБ являются металлосодержащими, так как в их состав входит около 1% свинца.

В результате исследования физико-механических свойств материалов на основе вышеуказанных отходов было установлено [2], что их прочностные характеристики сохраняются на вполне приемлемом уровне по сравнению с первичными и вторичными ненаполненными полимерами. Т. е. подобные материалы могут использоваться для изготовления неотчетственных изделий, к характеристикам которых не предъявляются повышенные требования.

Также в работе [2] была показана принципиальная возможность и экономическая целесообразность переработки композиций на основе отходов КАБ и ПОАБ (с массовым содержанием до 70%) методом прессования предварительно пластицированной заготовки, или пластформования. Однако для расчета и оптимизации параметров процесса пластформования, прежде всего определяющих его производительность, необходимы сведения о технологических характеристиках композиций, которые на данный момент отсутствуют.

Цель работы – определение технологических характеристик материалов на основе металлосодержащих отходов КАБ и ПОАБ, необходимых для оптимизации параметров технологического процесса пластформования.

Основная часть. Технологический процесс изготовления изделий методом пластформования включает следующие стадии (рис. 1): подготовку и совмещение компонентов в дозирующем устройстве; пластикацию композиции в червячном экструдере; накопление дозы и формирование заготовки в накопителе; перемещение заготовки в пресс-форму; деформирование заготовки на гидравлическом прессе (формообразование изделия); охлаждение в форме и извлечение изделия.

Для обеспечения конкурентоспособности изделий время цикла и в целом трудоемкость и энергоемкость его изготовления должны быть минимизированы. Из этого условия вытекает необходимость обеспечения высокой производительности процесса формования изделий.

Производительность процесса пластформования определяется двумя основными факторами: производительностью пластикации композиции и производительностью охлаждения изделия в форме.

Время t_{ϕ} растекания заготовки, имеющей исходную толщину h_0 , до конечной толщины h определяют по формуле [3]

$$t_{\phi} = 2,5nB^{-s} \left(h^{-2,5s} - h_0^{-2,5s} \right), \quad (1)$$

где n – показатель степени в законе течения композиции при температуре формования;

$$B = \frac{F}{2\pi f \mu R_{\text{пр}}^3} \sqrt{\frac{(1-f^2)^n}{3^{n-2} h^3}}; \quad F - \text{усилие прессования};$$

μ – коэффициент консистенции; f_t – коэффициент трения; $R_{\text{пр}}$ – приведенный радиус; $s = 1/n$.

Продолжительность охлаждения плоского изделия $t_{\text{охл}}$ вычисляют по следующей формуле:

$$t_{\text{охл}} = \frac{h^2}{\pi^2 a} \ln \left[\frac{4 T_{\phi} - T_1}{\pi T_{\phi} - T_2} \right], \quad (2)$$

где a – коэффициент температуропроводности композиции в направлении, перпендикулярном плоскости изделия; T_{ϕ} – температура формы; T_1 и T_2 – начальная и конечная температура материала.

Время цикла находят, складывая продолжительность формообразования, рассчитанную по формуле (1), и продолжительность охлаждения по формуле (2) и умножая на коэффициент $k_{\text{ц}}$, учитывающий затраты времени на вспомогательные операции:

$$t_{\text{ц}} = k_{\text{ц}} (t_{\phi} + t_{\text{охл}}). \quad (3)$$

Усилие, необходимое для деформирования заготовки в диск радиусом $R_{\text{пр}}$ и толщиной h , может быть приближенно вычислено по конечному (квазиравновесному) состоянию на основе модели композиции как пластичного тела с пределом текучести по критерию Треска – Сен-Венана и с трением на поверхности [3]:

$$F = 2k_F \tau_0 A \left[1 + \frac{f}{3} \frac{R_{\text{пр}}}{h} \right], \quad (4)$$

где k_F – коэффициент запаса усилия, учитывающий неоднородность материала и возможные отклонения условий формообразования от номинальных; τ_0 – предел текучести композиции; A – площадь изделия в плане.

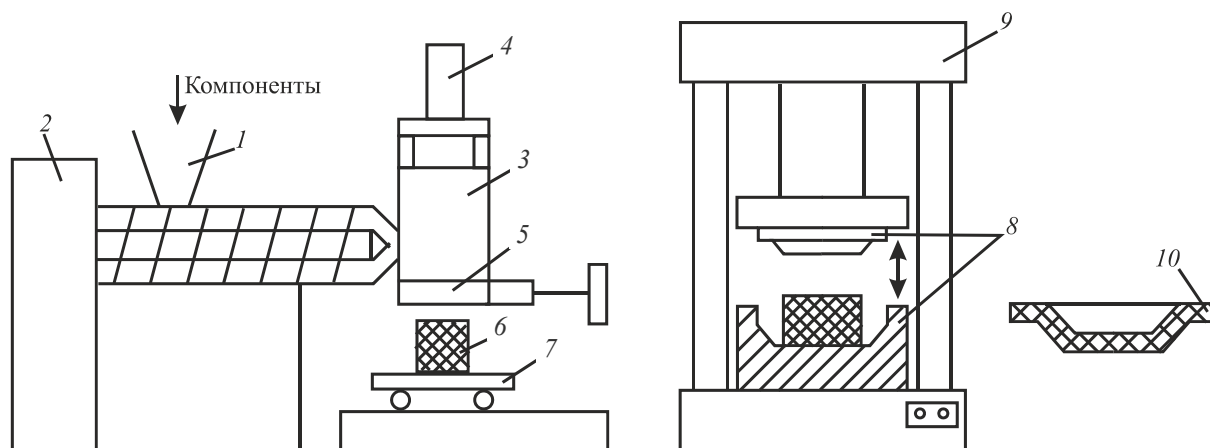


Рис. 1. Схема технологического процесса пласт-формования:

1 – дозирующее устройство; 2 – экструдер; 3 – накопитель; 4 – гидроцилиндр; 5 – заслонка; 6 – заготовка; 7 – приемное устройство; 8 – пресс-форма; 9 – гидравлический пресс; 10 – изделие

Для определения технологических характеристик, входящих в формулы (1)–(3), по методу пласт-формования, используя режимы, описанные в [2], изготавливали плиты с размерами 250×250×(5–10) мм из отходов КАБ с массовым содержанием отходов ПОАБ 20, 30, 50 и 70%.

Параметры степенного закона течения расплава (коэффициент консистенции μ и показатель степени n) оценивали по методу сжатия диска между плоскопараллельными плитами [4]. По значениям коэффициента консистенции в исследованном диапазоне температур вычисляли параметры температурной зависимости коэффициента консистенции в форме закона Аррениуса:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5)$$

где μ_0 – константа вязкости материала; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура.

Коэффициент трения композиции по поверхности формообразующих плит определяли по методу, изложенному в статье [5]. Стальную полосу протягивали между двумя образцами, фиксируя при этом силу трения. Температуру испытаний варьировали от 20 до 140°C. Скорость скольжения варьировали от 5 до 20 мм/с. Давление варьировали от 210 до 350 кПа.

Коэффициент температуропроводности определяли по продолжительности достижения в центре образца прямоугольного сечения с размерами 50×50×(14,0 ± 0,2) мм, нагреваемого между плоскопараллельными плитами (температура плит (100 ± 1)°C) температуры, равной половине температуры плит. Коэффициент температуропроводности a рассчитывали по формуле

$$a = \frac{h_0^2}{\pi^2 t} \ln\left(\frac{4(T_1 - T_0)}{\pi(T_1 - T(t))}\right), \quad (6)$$

где h_0 – толщина образца; T_1 – температура плит; T_0 – начальная температура образца; $T(t)$ – достигаемая температура в центре; t – время достижения в центре образца заданной температуры.

Линейную усадку материала определяли как относительную разность размеров пресс-формы и отформованных в ней образцов, выраженную в процентах от размеров пресс-формы (по ГОСТ 18616–69).

Значения параметров степенного закона течения расплавов исследуемых композиций приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что коэффициент консистенции возрастает с увеличением содержания ПОАБ. При содержании 70 мас. % ПОАБ коэффициент консистенции увеличивается практически в три раза.

Таблица 1

Параметры степенного закона течения и закона Аррениуса

Параметр	КАБ	Содержание ПОАБ, мас. %				
		20	30	50	70	
μ , Па · с ⁿ	200°C	2630	4311	4423	6646	10 390
	230°C	807	1631	2416	3109	7831
n	200°C	0,93	0,86	0,80	0,61	0,30
	230°C	0,92	0,86	0,79	0,56	0,30
τ_0 , Па	200°C	967	1338	1350	2368	4368
	230°C	577	941	1214	1683	3631
E_a , кДж/моль		77,9	64,1	39,8	50,1	18,6
μ_0 , Па · с ⁿ		6,6 · 10 ⁻⁶	3,6 · 10 ⁻⁴	0,175	0,02	90,7

С увеличением температуры коэффициент консистенции снижается, что типично для наполненных термопластов. На рис. 2 представлена зависимость коэффициента консистенции от массового содержания ПОАБ.

Показатель степени в законе течения в исследуемом диапазоне температур практически не зависит от температуры, но существенно зависит от массового содержания ПОАБ. С увеличением содержания ПОАБ показатель степени снижается. Условный предел текучести возрастает с увеличением содержания ПОАБ и снижается с увеличением температуры.

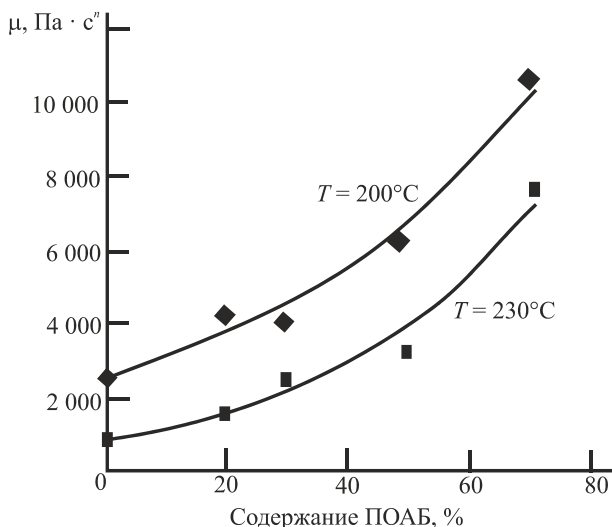


Рис. 2. Зависимость коэффициента консистенции от массового содержания ПОАБ

При оценке предела текучести предполагается, что на границе расплава с формообразующей поверхностью имеется идеальное прилипание. Такое предположение оправдывается, если температура формообразующей поверхности равна температуре расплава. При пластформовании температуру формы задают обычно меньше, чем температура расплава. Поэтому на контактной поверхности при растекании заготовки имеет место скольжение. При этом коэффициент трения существенно зависит от содержания ПОАБ и температуры поверхности.

Коэффициент трения КАБ ($f = 0,32$), полученный в эксперименте при комнатной температуре, лежит в пределах типичных для полимерных термопластичных материалов. С увеличением содержания ПОАБ коэффициент трения возрастает до $f = 0,5$ при содержании 70 мас. % ПОАБ. Это говорит о том, что при формовании изделий из композиций с большим содержанием ПОАБ потребуются большие усилия прессования в связи с увеличением коэффициента консистенции, с одной стороны, и коэффициента трения, с другой.

С увеличением температуры коэффициент трения снижается (табл. 2), что не типично для ненаполненных термопластичных полимеров (в диапазоне до температуры размягчения он возрастает за счет увеличения фактической площади контакта). Снижение коэффициента

трения, вероятно, связано с присутствием на поверхностях трения частиц наполнителя, что препятствует деформации неровностей контактирующих поверхностей.

Таблица 2

Коэффициент трения в зависимости от температуры для материала КАБ + 50% ПОАБ

Температура, °C	20	50	80	110	140
f	0,50	0,43	0,37	0,33	0,28

Значения коэффициента температуропроводности и линейной усадки для исследуемых материалов приведены в табл. 3. С увеличением содержания ПОАБ коэффициент температуропроводности незначительно возрастает, а усадка снижается.

Таблица 3

Коэффициент температуропроводности и линейная усадка

Параметр	КАБ	Содержание ПОАБ, мас. %			
		20	30	50	70
a , мм ² /с	0,093	0,099	0,099	0,100	0,120
Усадка, %	2,5	2,5	2,7	2,1	1,9

Используя полученные в результате экспериментов показатели технологических свойств материалов на основе металлсодержащих полимерных отходов, оценивали по формулам (1)–(3) параметры процесса пластформования, определяющие, прежде всего, производительность процесса.

На рис. 3 показана зависимость времени цикла формования изделий по методу пластформования от толщины стенок изделия и температуры, до которой происходит охлаждение. Расчеты выполнены для диапазона толщин от 4 до 10 мм при $T_1 = 220^\circ\text{C}$, $T_\phi = 50^\circ\text{C}$ и значениях коэффициента температуропроводности из табл. 3.

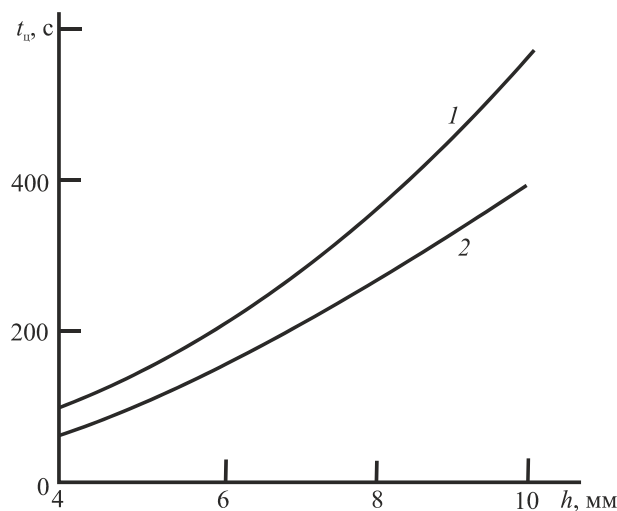


Рис. 3. Время цикла формования изделий: 1 – $T_2 = 55^\circ\text{C}$; 2 – $T_2 = 65^\circ\text{C}$

Расчеты показали, что временем $t_{\text{ф}}$ растекания заготовки можно пренебречь, так как оно мало по сравнению с временем охлаждения. Таким образом, время цикла прессования изделий из пластицированных заготовок составляет примерно $1,5t_{\text{охл}}$.

Для обеспечения непрерывности процесса получения изделий необходимо, чтобы в течение времени $t_{\text{ц}}$ пластикатор (червячный экструдер) обеспечивал подготовку новой заготовки в накопителе. Необходимая для этого производительность экструдера зависит от массы получаемого изделия и максимальной толщины его стенки (рис. 4).

Данные на рис. 4 можно использовать для подбора экструдера при получении конкретного изделия методом пласт-формования.

Заключение. Определены технологические характеристики материалов на основе металлосодержащих полимерных отходов. Содержание отходов ПОАБ оказывает существенное влияние на вязкие свойства композиций. При содержании 70 мас. % ПОАБ коэффициент консистенции увеличивается практически в три раза, что существенно ограничивает выбор метода переработки таких отходов. Данные характеристики позволили оценить технологические параметры процесса формообразования изделий

по методу пласт-формования. Показано, что, используя метод пласт-формования, можно перерабатывать материалы с массовым содержанием ПОАБ до 70%.

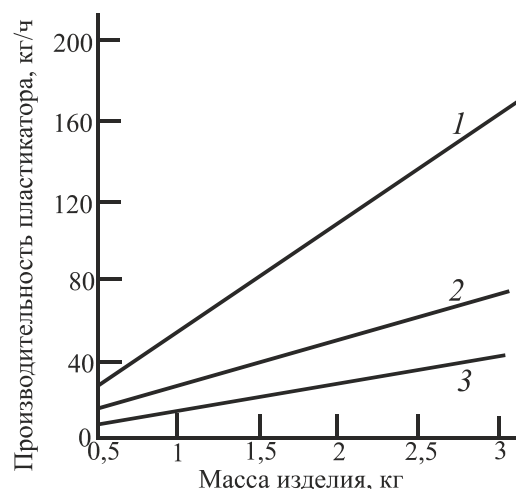


Рис. 4. Требуемая производительность пластикатора при толщине изделия: 1 – 4 мм; 2 – 6 мм; 3 – 8 мм

Полученные данные можно использовать для проектирования технологических процессов производства конкурентоспособных изделий из металлосодержащих полимерных отходов.

Литература

1. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 74–77.
2. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 78–82.
3. Ставров В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов. Минск: БГТУ, 2006. 482 с.
4. Карпович О. И. Формообразование изделий из композиционных материалов. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2014. 111 с.
5. Спиглазов А. В., Ставров В. П. Закономерности трения композиций полипропилен-древесные частицы в состоянии переработки // Трение и износ. Т. 24, № 4. 2003. С. 425–428.

References

1. Karpovich O. I., Revyako M. M., Khrol E. Z., Dubina A. V. Composition and structure of polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 74–77 (In Russian).
2. Karpovich O. I., Narkevich A. L., Khrol E. Z., Petrushenya A. F., Pozhen'ko Ya. I. Physical and mechanical properties of composite materials based on polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 78–82 (In Russian).
3. Stavrov V. P. *Formoobrazovanie izdeliy iz kompozitsionnykh materialov* [Forming of products from composite materials]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 482 p.
4. Karpovich O. I. *Formoobrazovanie izdeliy iz kompozitsionnykh materialov. Laboratornyy praktikum: ucheb.-metod. posobie* [Forming of products from composite materials. Laboratory practical work: a teaching manual]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 111 p.
5. Spiglazov A. V., Stavrov V. P. Laws of friction compositions polypropylene-wood particles in a state of recycling. *Trenie i iznos* [Friction and deterioration], 2003, vol. 24, no. 4, pp. 425–428 (In Russian).

Информация об авторах

Карпович Олег Иосифович – кандидат технических наук, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: karpovich@belstu.by

Калинка Анна Николаевна – инженер кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.n.k@mail.ru

Наркевич Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Information about the authors

Karpovich Oleg Iosifovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karpovich@belstu.by

Kalinka Anna Nikolaevna – engineer, Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.k@mail.ru

Narkevich Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Поступила 20.02.2016