

УДК 678.027

В. П. Ставров, профессор (БГТУ); А. Н. Калинка, инженер (БГТУ);  
О. И. Карпович, ст. преподаватель (БГТУ); А. В. Спиглазов, доцент (БГТУ)

### ДВУСТАДИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕЩЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ СТЕКЛОПЛАСТИКА И СМЕШАННЫХ ОТХОДОВ ТЕРМОПЛАСТОВ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Исследованы особенности компаундирования смешанных отходов термопластов и волокнистых отходов стеклопластика контактного формования по двустадийной технологии, включающей пластикацию полимерной смеси в червячном экструдере ЧП 32-25 и совмещение расплава с волокнистой фракцией в дисковом экструдере. Логарифм удельных энергозатрат на компаундирование уменьшается пропорционально логарифму производительности. При производительности более 25 кг/ч энергоемкость компаундирования не превышает 1 кВт · ч/кг. Коэффициент консистенции композиций возрастает с увеличением доли стекловолокнистого наполнителя, а параметр расплава уменьшается, причем степень изменения зависит от фракционного состава наполнителя. Механические свойства материалов, полученных из смеси отходов АБС-полипропилен и АБС-этамид, наполненных волокнистыми отходами, соизмеримы со свойствами матричных полимеров, что позволяет использовать эти компаунды для прессования изделий строительного, коммунального и иного назначения.

Characteristics of two stages technology of compounding the mixed polymer wastes and the fibrous wastes of glass-reinforced plastic made by contact moulding, including the plastication of polymer mixture in screw extruder WP32-25 and combining of polymer melt with fibrous fraction in the disk extruder, are investigated. The logarithm of energy intensity for compounding is reduced in proportion to the logarithm of productivity. Compounding energy intensity does not exceed 1 kW · h/kg at productivity more than 25 kg/h. The coefficient of consistence of compositions is raised with the glass fiber degree increasing, the melt parameter is reduced and variation degree depends on fractional structure of filler. The mechanical characteristics of materials from the mixture of ABS-polypropylene and ABS-etamid wastes filled with fibrous wastes are comparable to the properties of matrix polymers, that allows to use these compounds for article pressing of building, communal and other purpose.

**Введение.** Постоянно ужесточающиеся экологические требования вынуждают перерабатывать в изделия ранее не утилизовавшиеся промышленные и бытовые отходы, в частности смеси термодинамически несовместимых термопластичных полимеров, отходы полиэфирных стеклопластиков контактного формования и т. п. По экономическим соображениям при утилизации отходов стеклопластика путем компаундирования с отходами термопластичных полимеров целесообразна высокая степень наполнения – 50 мас. % и выше. Однако ввиду высокой вязкости расплавов высоконаполненных композиций переработка смешанных отходов в формованные изделия сопряжена с повышенными энергозатратами на подготовку, пластикацию и совмещение компонентов, а также на формообразование изделий.

Процесс прессования пластицированной заготовки (пласт-формование [1]) включает накопление дозы пластицированного материала, формирование из него заготовки, перемещение заготовки в пресс-форму и прессование изделия. Все перечисленные стадии характеризуются низкой энергоемкостью, тем более в случае достижения баланса тепла, отдаваемого заготовкой и рассеиваемого формой, когда не требуется дополнительный нагрев формы [2]. Затраты энергии непосредственно на деформирование заго-

товки в этом случае малы по сравнению с энергозатратами на пластикацию материала.

При совмещении термопластичных полимеров со стекловолокнистой фракцией в червячном экструдере-пластикаторе наблюдается интенсивное абразивное воздействие стекловолокна на шнек и цилиндр. Этого можно избежать путем совмещения волокнистого наполнителя с полимерным расплавом в дополнительном экструдере-смесителе. Высокой эффективности совмещения (по критерию накопленной деформации сдвига) характеризуются дисковые экструдеры. Однако типичные для экструдеров этого типа высокие скорости сдвига ведут к повышенным энергозатратам и к более интенсивному разрушению хрупкого стекловолокнистого наполнителя.

Цель работы – установление приемлемых по технико-экономическим критериям условий компаундирования смеси высоковязких полимерных отходов и стекловолокнистых отходов по двустадийной схеме с использованием дискового экструдера-смесителя для совмещения компонентов.

**Основная часть.** В качестве наполнителя использовали стекловолокнистые отходы (СВО), получаемые путем обработки стеклопластика контактного формования в центробежно-ударной

мельнице (разработка А. Э. Левданского, Д. И. Чиркуна): 1 – неклассифицированные (волокна с полимерным частицами); 2 – классифицированные (остаток на сите с диаметром ячейки 2 мм); 3 – отходы классификации (полимерная пыль и волокна длиной менее 2 мм). Содержание наполнителя – от 30 до 60 мас. %.

В качестве матриц использовали некондиционные смеси АБС-полипропилен (АБС-ПП) и АБС-этамид (АБС-ЭА) неопределенного состава, образующиеся при замене материала в литейных машинах.

Процесс компаундирования изучали на экспериментальной установке с экструдером-пластикатором ЧП 32-25 производительностью до 20 кг/ч, оснащенной дополнительно дисковым экструдером-смесителем (рис. 1). Диаметр диска 200 мм, зазор между диском и корпусом 10 мм.

Наполнители вводили в дисковый экструдер с помощью дозирующего устройства, включающего ленточный транспортер и загрузочный бункер с коническим шнеком. Номинальная производительность дозирующего устройства 2,5 кг/ч. Степень наполнения композиции варьировали, изменяя расход полимерной композиции, генерируемой червячным пластикатором.

Заготовку для получения образцов материала формировали в нагреваемом накопителе. Температуры по зонам червячного экструдера 220, 230, 240°C, температура дискового экструдера и накопителя 240°C. Частота вращения шнека пластикатора до 175 об/мин, диска – 240 об/мин. Температуру заготовки измеряли при помощи бесконтактного термометра Raytek ST 20 Pro.

Производительность процесса рассчитывали по отношению массы и продолжительности формирования заготовки, удельную энергоёмкость компаундирования – как отношение суммарной мощности, потребляемой экструдерами, к производительности процесса формирования заготовки.

Из пластицированной заготовки прессовали плиты с размерами 250×250×(4–6) мм. Среднее давление прессования 7 МПа. Температура формы 40–60°C, время выдержки 1 мин.

Из плит вырезали образцы для определения показателей физико-механических свойств материала.

Коэффициент консистенции, показатель степени в законе течения и предел текучести композиций определяли путем сжатия диска между плоскопараллельными плитами [1]. Температурную зависимость коэффициента консистенции принимали в форме закона Арениуса:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp(E_a / R \cdot T),$$

где  $\mu_0$  – константа вязкости;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – термодинамическая температура.

Показатели механических свойств определяли по стандартизованным методам. На изгиб испытывали образцы с размерами 100×15×(4–6) мм. Расстояние между опорами 60 мм. На растяжение испытывали образцы типа 2 по ГОСТ 11262-80. Прочность при срезе определяли на образцах с размерами 80×15×(4–6) мм. Для определения ударной вязкости по Шарпи испытывали образцы с размерами 80×(4–6)×10 мм без надреза. Скорость движения маятника в момент удара ( $2,9 \pm 10\%$ ) м/с, запас энергии маятника не менее 4 Дж.

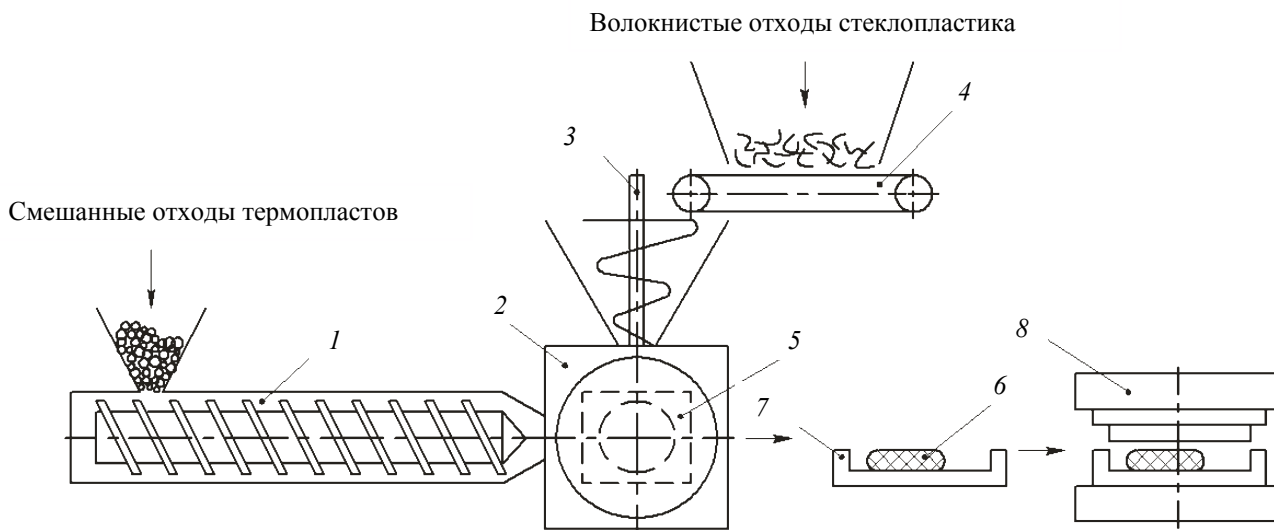


Рис. 1. Схема компаундирования: 1 – червячный пластикатор; 2 – дисковый экструдер-смеситель; 3 – дозатор; 4 – транспортер; 5 – накопитель; 6 – заготовка; 7 – пресс-форма; 8 – гидравлический пресс

Взвешивая остаток после выжигания матричного полимера, определяли содержание стекловолокон в композиции.

По результатам экспериментов определены энергозатраты на компаундирование при различном составе композиции. С увеличением производительности процесса удельная энергоемкость компаундирования снижается. Энергоемкость процесса возрастает, а производительность, напротив, снижается по мере увеличения доли наполнителей. В двойных логарифмических координатах зависимость удельной энергоемкости от производительности практически линейная (рис. 2).

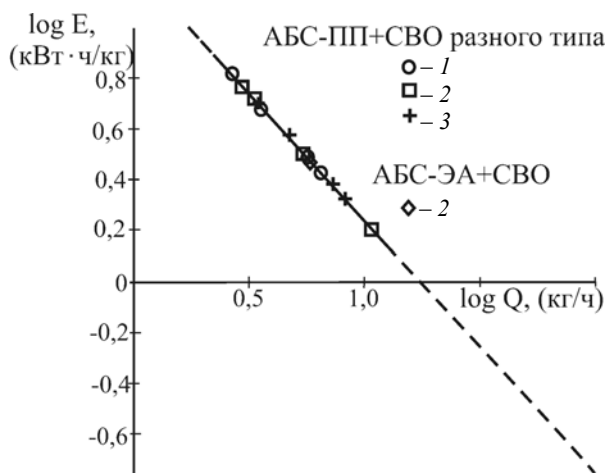


Рис. 2. Зависимость удельной энергоемкости компаундирования АБС-ПП и АБС-ЭА с отходами стеклопластиков разного типа от производительности процесса:  
1–3 – тип наполнителя

Из этой зависимости следует, что при производительности компаундирования исследованных композиций более 25 кг/ч энергоемкость процесса не превысит 1 кВт · ч/кг. Учитывая, что при переработке термопластов крупнотоннажного производства традиционными методами норматив энергозатрат находится в диапазоне 2–3 кВт · ч/кг, предложенный вариант получения композиций можно считать энергоэффективным.

При некоторых вариантах наблюдали разогрев композиции в дисковом экструдере до 300°C и частичную деструкцию полиэфирной смолы – матричного полимера стеклопластика, из которого выделяли волокна наполнителя.

Возможное приращение температуры расплава за счет диссипации энергии сдвигового деформирования оценивали по формуле:

$$\Delta T = N / (C_p \cdot Q), \quad (1)$$

где  $N$  – рассеиваемая мощность;  $C_p$  – удельная теплоемкость материала;  $Q$  – производительность.

Оценки дают значения, близкие к значениям, полученным в эксперименте. Очевидно, что во избежание нежелательного перегрева композиции необходимо снизить рассеиваемую мощность.

Рассеиваемая мощность приближенно оценивается по формуле:

$$N = 2 \cdot \pi \cdot \omega \cdot \int_{R_0}^{R_d} \mu \cdot \dot{\gamma}(r)^n \cdot r^2 dr, \quad (2)$$

где  $\omega$  – угловая скорость диска;  $R_d$  – радиус диска;  $R_0$  – радиус выходного отверстия в корпусе;  $\mu$  – коэффициент консистенции;  $n$  – показатель степени в законе вязкого течения;  $\dot{\gamma}(r)$  – скорость сдвига.

Видно, что приращение температуры зависит от вязких свойств композиции, от радиуса и частоты вращения диска. От радиуса и частоты вращения диска зависит и накопленная деформация сдвига, определяющая однородность композиции. Следовательно, оптимизация параметров процесса возможна только при сбалансированном учете этих двух факторов.

Известно, что коэффициент консистенции полимерных расплавов с увеличением температуры уменьшается, а показатель степени в законе течения, напротив, возрастает. Однако для исследуемых композиций существенную роль играет состав (рис. 3).

Согласно «модели первого порядка», удовлетворительно характеризующей влияние стекловолокна на вязкость расплава [1], зависимость коэффициента консистенции композиций от объемной доли наполнителя  $P_n$  приближенно характеризуется степенной функцией вида

$$\mu = \mu_m \cdot (1 - P_n)^{-n}, \quad (3)$$

где  $\mu_m$  – коэффициент консистенции расплава матричного полимера;  $n$  – показатель степени в законе течения расплава матричного полимера.

Для исследуемого матричного полимера  $\mu_m = 1,2 \text{ кПа} \cdot \text{с}^n$  при 240°C,  $\mu_m = 0,9 \text{ кПа} \cdot \text{с}^n$  при 260°C,  $n = 0,72$ . Однако экспериментальные зависимости, показанные на рис. 3, а и б, характеризуются более высокими значениями показателя степени, чем показатель степени в законе течения матричного расплава, причем этот показатель зависит от типа наполнителя: 3 – для наполнителя 1-го типа; 2 – для наполнителя 2-го типа и 1,7 – для 3-го. Следовательно, показатель степени в формуле (3) зависит от вида и характера связи частиц наполнителя. Наибольшее значение показателя соответствует неклассифицированному наполнителю, содержащему волокна с частицами связующего (тип 1).

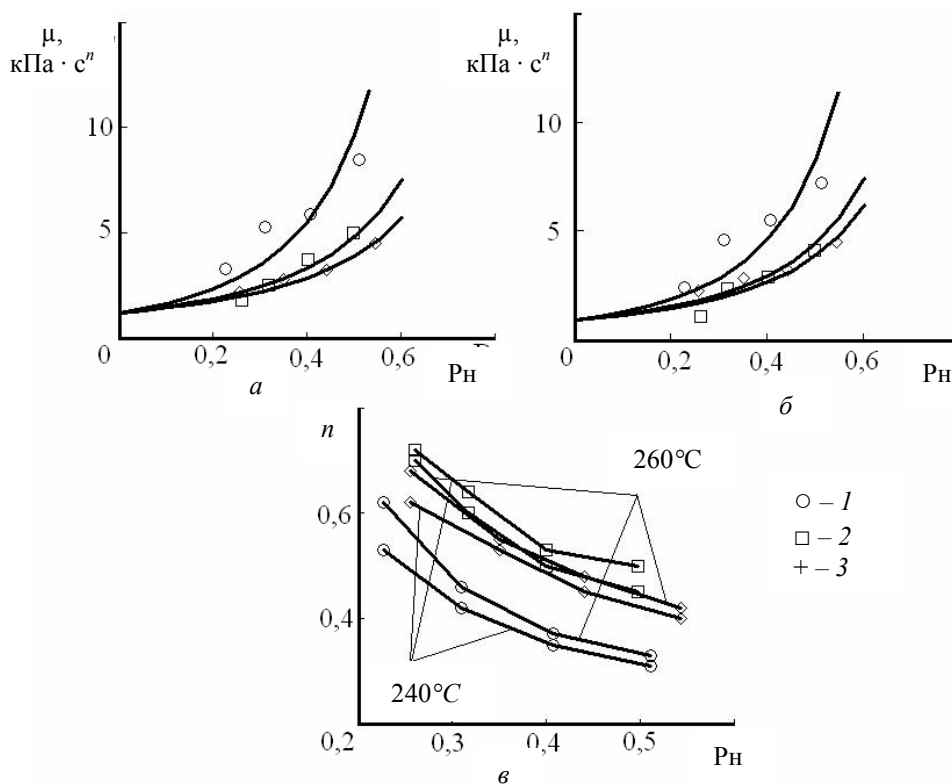


Рис. 3. Зависимость коэффициента консистенции (а – при  $240^\circ\text{C}$ , б – при  $260^\circ\text{C}$ ) и показателя степени в законе течения (в) композиций от состава:  
1–3 – тип наполнителя

Коэффициент консистенции композиций с неклассифицированными СВО в среднем в два раза больше, чем композиции с классифицированными СВО. Зависимость показателя степени в законе вязкого течения от состава композиции (см. рис. 3, в) также подтверждает влияние типа наполнителя.

Из результатов анализа показателей вязких свойств композиций следует, что затраты энергии на компаундирование полимерной смеси и неклассифицированного наполнителя, выделяемого из отходов стеклопластика, возрастают по мере увеличения степени наполнения. С увеличением степени наполнения снижается энергия активации вязкого течения композиций, а, следовательно, уменьшается температурная зависимость коэффициента консистенции, причем в большей мере это относится к композициям с наполнителями 1-го и 3-го типов. Данная закономерность отражает снижение роли матричного полимера в сопротивлении течению композиции.

С возрастанием степени наполнения вследствие более высокой вязкости композиции увеличивается температура компаунда в экструдер-смесителе (см. формулу (3)), а потому возрастает опасность термодеструкции матричных полимеров. По этой причине целесообразна классификация отходов измельченного стеклопластика.

Показатели механических свойств исследованных композиций в среднем соответствуют показателям свойств матричных полимеров. В то же время композиции с классифицированными волокнистыми отходами имеют более высокие механические свойства (рис. 4). В них удается хотя бы частично реализовать армирующий эффект стеклянных волокон, в результате чего по крайней мере до степени наполнения 50 мас. % возрастают жесткость и прочность получаемого материала.

При более высоком содержании наполнителя наблюдали снижение показателей прочности, обусловленное, очевидно, более интенсивным измельчением волокон. Чтобы избежать этого, необходимо усовершенствовать конструкцию экструдера-смесителя и оптимизировать параметры процесса компаундирования.

При компаундировании композиции типа 1 (с неклассифицированным наполнителем) и в композиции типа 3 (с остатками классификации) эффект армирования отсутствует и даже наблюдается снижение прочности с увеличением степени наполнения (см. рис. 4). Коэффициенты вариации значений показателей прочности при растяжении не превышают 15%, при изгибе – 10%, модулей упругости – 10%, прочности при срезе – 15%, ударной вязкости – 10%. Более однородны материалы, получаемые из классифицированных волокнистых отходов.

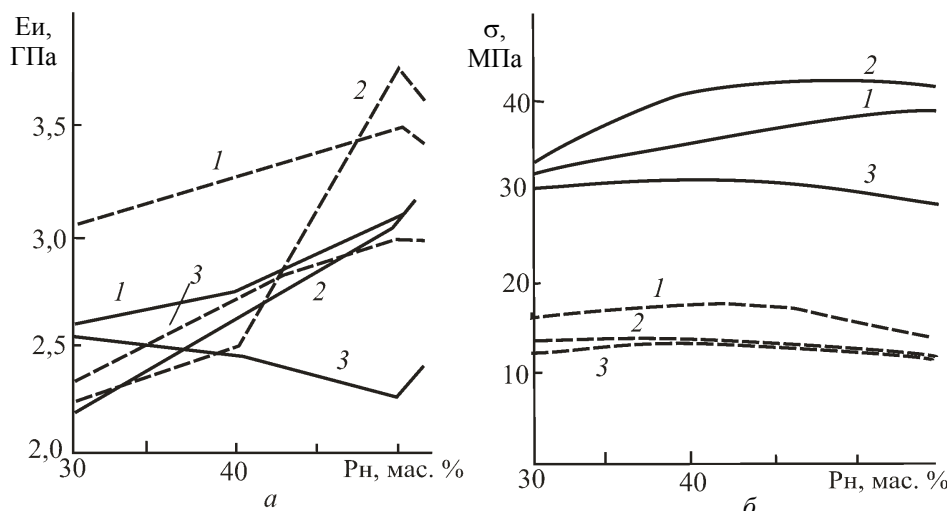


Рис. 4. Модули упругости (а) и показатели прочности (б) материалов, полученных из смеси ПП-АБС и отходов стеклопластика:

1–3 – тип наполнителя; сплошные линии – изгиб, штриховые – растяжение

Композиции с матричной смесью АБС-ЭА и неклассифицированными волокнами (30 мас. %) имеют более высокие (на 20–40%) показатели прочности, чем композиции на основе АБС-ПП, причем в большей мере различаются показатели прочности при растяжении, чем при изгибе и срезе.

Поскольку коэффициент консистенции композиций на основе АБС-ЭА на 70–80% больше, чем композиций на основе АБС-ПП, то можно было ожидать обратной закономерности вследствие более сильного измельчения армирующих волокон при компаундировании. Причиной более высокой прочности композиций на основе АБС-ЭА можно считать более высокую адгезию к стеклянным волокнам полиамида по сравнению с ПП.

Модули упругости сравниваемых композиций отличаются незначительно. Ударная вязкость выше у композиций с классифицированным наполнителем, но также мало отличается от ударной вязкости матрицы.

В целом значения вязкости расплавов и уровень физико-механических свойств исследованных композиций достаточен для получения из них методом прессования конкурентоспособных изделий строительного, коммунального и иного назначения.

**Заключение.** 1. Исследованы показатели вязкости композиций из смеси полимерных и волокнистых отходов, а также особенности компаундирования по двустадийной технологии, включающей пластикацию полимера в червячном экструдере и совмещение расплава с волокнистой фракцией в дисковом экструдере. Логарифм удельной энергоёмкости пластикации полимерной смеси в одношнековом экструдере уменьшается пропорционально логарифму производительности процесса. При пла-

стикации в экструдере с производительностью более 25 кг/ч энергоёмкость компаундирования не превышает 1 кВт · ч/кг.

2. Коэффициент консистенции и показатель степени в законе течения композиций зависят от доли стекловолокнутого наполнителя, извлекаемого из отходов стеклопластика, и от состава наполнителя, причем в большей степени, чем от содержания наполнителя в композициях на основе стеклоровинга.

3. Механические свойства материалов, полученных из смеси отходов АБС-ПП и АБС-ЭА, наполненных волокнистыми отходами стеклопластика, соизмеримы со свойствами матричных полимеров, что позволяет использовать эти компаунды для прессования конкурентоспособных изделий строительного, коммунального и иного назначения.

Исследования выполнены согласно заданию 1.29 ГППИ «Полимерные материалы и технологии», финансируемому Министерством образования Республики Беларусь.

### Литература

1. Ставров, В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов: учеб. пособие / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2006. – 482 с.

2. Спиглазов, А. В. Техничко-экономические показатели и параметры процесса прессования изделий из высоконаполненных термопластичных полимеров / А. В. Спиглазов, В. П. Ставров // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тез. докл. VII Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / ГНУ НИЦПР НАН Беларуси; редкол.: А. И. Свириденко (отв. ред.) [и др.]. – Гродно: ГрГУ, 2007. – С. 97–98.

Поступила 26.03.2010