

На кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов «Белорусского государственного технологического университета» ведутся исследования, позволяющие не только решить экологические проблемы, связанные с утилизацией вторичного использования полимерного сырья, но и создают новые композиционные материалы на основе отходов полимеров

Раиса Долинская,
кандидат химических наук
Андрей Евсей,
кандидат технических наук;
Евгений Щербина,
доктор технических наук;
Николай Прокопчук,
член-корреспондент НАН Б

НОВОЕ – ЭТО ХОРОШО ПЕРЕРАБОТАННОЕ СТАРОЕ

Композиционные материалы на основе отходов полимеров

Отходы полимеров получают свою вторую жизнь в новых изделиях. Известно, что повышение эффективности производства тесно связано с использованием вторичного сырья. В резиновой промышленности это имеет особо важное значение, т. к. стоимость сырья составляет большую часть себестоимости продукции.

В последние 20 лет наблюдается интенсивный рост объемов получения полимеров и их потребления в резиновой промышленности. Это связано с тем, что различные виды эластомеров и изделий из них находят все более широкое применение во всех отраслях народного хозяйства страны. Максимальное вовлечение отходов производства в народнохозяйственный оборот является неотъемлемой частью работы по экономии, а экономия материальных ресурсов становится в современных условиях важным источником обеспечения роста производства.

Особенно остро проблема экономического расходования материалов стоит в производстве резинотехнических изделий (РТИ), где отходы резины составляют в среднем 20–25% от объема изготавливаемых изделий.

С учетом того, что для резинового производства технологические отходы являются неизбежными, проблема рационального использования сырья и материалов должна решаться в двух направлениях. Во-первых, уменьшение отходов на технологических процессах производства за счет совершенствования оборудования, технологии и организации производства. Во-вторых, увеличение объема переработки и вторичного использования отходов производства.

Следует также отметить, что если материалоемкость РТИ в основном зависит от их конструкции, то величина отходов и потерь определяется техническим уровнем основных технологических процессов производства, состоянием технологической дисциплины и общего порядка на предприятии.

В связи с этим все образующиеся на предприятии отходы производства можно разделить на две группы: технически неизбежные, обусловленные существующим уровнем технологического производства изготовления РТИ, и отходы, образование которых вызвано неисправностью оборудования, организационными неполадками, недостаточной квалификацией обслуживающего персонала, нарушением технологической дисциплины.

Как и в других отраслях промышленности, вопросы утилизации отходов тесно связаны с проблемой охраны природы, так как из-за стойкости резины к действию кислорода,

озона, солнечной радиации, бактериям она загрязняет окружающую среду на длительный период.

Отходы производства РТИ неоднородны. Они различаются по составу, внешнему виду и другим характеристикам. В первую очередь к ним относятся отходы, связанные с особенностями технологического процесса, так называемые «технологически неизбежные отходы». При изготовлении формовых изделий как компрессионным формованием, так и литьем под давлением неизбежно образование выпрессовок.

При изготовлении неформовых изделий неизбежны потери в начале работы при регулировании размера профиля, кроме того, часть резиновой смеси остается после окончания работы в червячном прессе.

В процессе изготовления рукавов неизбежны потери при обрезке их концов, при шприцевании камер или наложении промежуточных и наружных слоев и т. д. В процессе изготовления конвейерных лент и плоских приводных ремней отходы получают при обрезке кромок, при каландровании тканей у заправочных концов и в месте стыка.

Для учета правильного выбора способа переработки образующиеся отходы квалифицируются по некоторым определяющим признакам.

Отходы различают:

- по источникам образования (отходы формовых изделий, неформовых, рукавов, клиновых ремней, конвейерных лент и т. д.);
- по составу и степени структурирования (резиновые невулканизованные и вулканизованные, резинотканевые и т. д.);
- по возможности использования (неперерабатываемые), тоннажности, действию на организм человека и окружающую среду и т. д.

При определении направления переработки, рационального способа использования наиболее правильно квалифицировать отходы по составу, физическому состоянию, степени вулканизации.

Такая квалификация получила наиболее широкое распространение. Согласно этой квалификации, отходы делятся на:

- резиновые (вулканизованные и невулканизованные);
- резинотканевые (вулканизованные и невулканизованные);
- резинометаллические и текстильные; эбонитовые; металлические; отходы клеев и растворителей и прочие.

Вулканизованные резиновые отходы – это в основном

выпрессовки от вулканизации формовых РТИ, обрезки вулканизированных изделий, образующиеся при обработке формовых РТИ, выравнивании длины неформовых РТИ, а также при механической обработке изделий, бракованные резиновые изделия.

Невулканизированные резиновые отходы. – это бракованные закладки смесей, загрязненные резиновые смеси, остатки резиновых смесей из подготовительного оборудования (резиносмесители, червячные прессы, литьевые прессы), отходы сырья и материалов, которые не могут быть использованы по прямому назначению, подвулканизированные смеси.

Вулканизированные резинотканевые отходы – это отходы прорезиненных вулканизированных тканей, вулканизированная кромка от приводных ремней, обрезки при производстве рукавов.

Текстильные отходы представляют собой использованные прокладочные холсты и бинты, отходы ниток.

Резинометаллические отходы – это бракованные резинометаллические детали, обрезки рукавов с металлооплеткой.

Эбонитовые отходы – образуются в производстве щелочной эбонитовой палочки, эбонитовых баков, дорнов и др.

Металлические отходы – это бракованная арматура для формовых деталей.

Отходы клеев и растворителей представляют собой подвулканизированные клеи, бракованные растворители.

К прочим отходам относится вышедшая из строя многооборотная тара.

Структура потерь и отходов резиновых смесей приведена на рис. 1.

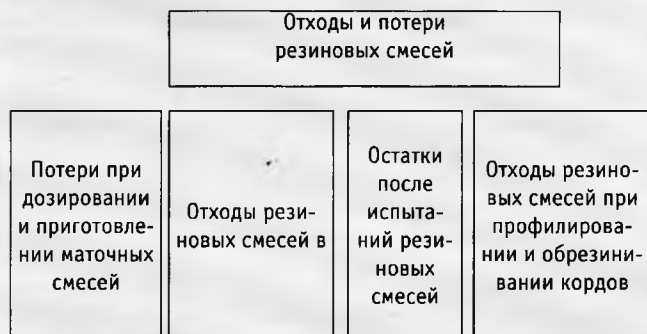


Рис. 1. Структура потерь и отходов резиновых смесей

В общем количестве большую долю составляют отходы, образующиеся непосредственно в подготовительном производстве. При удовлетворительном состоянии оборудования и уплотнений в зависимости от объема загрузки и вязкости смеси уровень этих потерь составляет 0,15-0,6 кг на одну заправку, т. е. 0,1-0,35%. При большой изношенности оборудования или плохом профилактическом и ремонтном обслуживании оборудования выпрессовки на некоторых заводах достигают 0,1 %. Средний уровень потерь на выпрессовки по отрасли оценивается в 0,35 %.

К другим отходам относятся так называемые выкрутки, образующиеся в производстве в результате чистки смесительного, гранулирующего и профилирующего обо-

рудования в ремонтные дни, также при переходах с одной рецептуры на другую. Эти отходы составляют 0,3-0,5% от общего количества изготавливаемых смесей.

Потери и отходы в количестве 0,05-0,06% образуются при анализе смесей на соответствие нормам контроля.

Таким образом, переработка вторичных материальных ресурсов, в частности вышедших из эксплуатации шин и других резинотехнических изделий, имеет большое технико-экономическое и экологическое значение. Представляло интерес исследовать возможность удешевления полимерных композиций на основе отходов резиновой промышленности.

Обработка рецептуры для изготовления образцов полимерной композиции и полученные физико-механические характеристики показали, что:

- условная прочность при растяжении, МПа2,7-3,2;
- относительное удлинение при разрыве,% 74-76;
- относительная остаточная деформация после растяжения,.....%12-20;
- твёрдость по Шору А, усл. ед.63-75.

Таким образом, изготовление композиций на основе отходов резиновых производств оправдано и с технологической, и с экономической точек зрения.

Кроме того, важным моментом является время изготовления резинотехнических изделий, которое зависит от времени вулканизации композиции. Время вулканизации определяется качественным и количественным составом вулканизирующей группы.

Использование сульфенамида Ц и каптакса позволяет получать композиции, которые имеют широкое плато и высокую скорость вулканизации в главном периоде. Использование той или другой группы вулканизирующих агентов позволяет влиять на скорость вулканизации, а следовательно, и на физико-механические показатели композиции, а все вместе – на технологические параметры процесса изготовления эластомерного материала и изделий на его основе.

Как показали проведенные исследования, с увеличением времени вулканизации происходит улучшение всех физико-механических показателей вулканизатов. Наилучшее сочетание комплекса физико-механических показателей наблюдается при температуре 155°С и времени вулканизации 150 мин.

Это следует из того, что в рецептуре изделия имеет более 60% вулканизационной крошки, что позволяет уменьшить расход вулканизационных групп и снизить дополнительно стоимость изделия. Для готовых изделий, которые будут изготавливаться на основе разрабатываемого полимерного композиционного материала, особенно важными показателями являются твердость и температурный предел хрупкости. Считаем, что наилучшее сочетание физико-механических показателей наблюдается для образцов 4-5.

Таким образом, на основании проведенных исследований было показано влияние качественного и количественного составов вулканизирующей группы на физико-механические показатели композиции, разработана рецептура эластомерной композиции для изготовления плит напольных, а также отработаны температурный и временной режимы

вулканизации. По результатам проведенных экспериментальных исследований, на ОАО «Беларусьрезинотехника» были изготовлены опытные образцы изделий плит напольных в количестве 20 штук, которые можно использовать в качестве полов в цехах и как покрытия на спортивных площадках. Опытные образцы РТИ переданы для устройства фальшполов на строящемся объекте с целью проведения натуральных испытаний у потребителя готовых изделий.

Среди полимерных отходов, складываемых на полигонах Республики Беларусь, полиэтилентерефталат (ПЭТФ) занимает примерно четвертую часть. ПЭТФ, как и другие полимеры, подвержен воздействию окружающей среды. Протекающие процессы деструкции и структурирования уменьшают молекулярную массу термопласта, увеличивают разветвляемость макромолекул. Поэтому комплекс физико-механических свойств вторичного ПЭТФ не всегда достаточен для использования этого широко распространенного полимера при производстве конструкционных изделий.

Повысить прочностные характеристики полимера можно путем изменения надмолекулярной структуры (введением инициаторов кристаллизации либо изменением параметров переработки), введением наполнителей (в первую очередь волокнистых минеральных наполнителей, имеющих модуль упругости значительно выше, чем у полимерной матрицы). Введение волокнистых наполнителей приводит к улучшению композиции в целом и в первую очередь в направлении ориентации волокна. Такие материалы имеют повышенную жесткость и не обладают текучестью, что особенно важно для конструкционных изделий. С другой стороны, введение наполнителей приводит к уменьшению ударной вязкости – тоже довольно значимого показателя для конструкционного изделия. Повысить ударную вязкость композиции можно введением ударных модификаторов.

В процессе эксплуатации изделий из полимера, а также при его вторичной переработке происходит расходование стабилизаторов, которые ранее вводились в полимер. Поэтому для предотвращения деструкции и, как следствие, ухудшения эксплуатационных характеристик при вторичной переработке полимера желательно проводить дополнительную стабилизацию.

Для повышения ударной вязкости композиции была предпринята попытка получения композиционного материала, полимерная матрица которого состоит из вторичного ПЭТФ и 15% модификатора. В качестве модификаторов нами использовались поликарбонат (ПК) и полиамид 6 (ПА6). Это полимеры, которые относительно хорошо совмещаются с ПЭТФ, и, как показали ранее проведенные исследования, использование их в качестве модификаторов позволяет повысить некоторые эксплуатационные характеристики вторичного полиэтилентерефталата.

Как видно из табл. 5, модификация ПЭТФ-матрицы поликарбонатом в количестве 15% масс. позволяет повысить ударную вязкость и прочность при растяжении композиционного материала, при некотором снижении упругости. Введение ПА6, кроме незначительного повышения прочности при растяжении, не оказывает положительного влияния на свойства композиционного материала.

Под влиянием различных внешних воздействий полимерные материалы претерпевают необратимые изменения, ведущие к частичной или полной потере основных экс-

плуатационных свойств. Замедлить процессы старения можно путем модификации (физической или химической) полимерной цепи, изменением надмолекулярной структуры полимера, удалением веществ, катализирующих распад. Но проще всего положительных результатов достичь путем введения стабилизаторов – веществ, способных ингибировать цепные свободнорадикальные процессы, приводящие к потере физико-механических свойств полимера в результате реакций деструкции или структурирования.

Ранее считалось, что полиэтилентерефталат благодаря относительно высокой устойчивости к действию кислорода при повышенных температурах не нуждается в стабилизации. Однако в настоящее время в связи с применением данного термопласта в новых областях возникает необходимость в повышении его эксплуатационных характеристик, в первую очередь прочностных и температурных режимов работы. Вторичное сырье на микроуровне имеет различного рода загрязнения, которые катализируют реакции деструкции. Поэтому в данном случае желательно применять стабилизаторы вне зависимости от предполагаемых условий эксплуатации готового изделия. Применение стабилизаторов позволит уменьшить падение молекулярной массы, деформационно-прочностных свойств полимера, а также избежать пожелтения при нагревании.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что вторичный ПЭТФ можно использовать для получения стеклонаполненного композиционного материала. Модификация полиэфирной матрицы ПК позволит предотвратить снижение ударной вязкости композиции. Полученные композиционные материалы имеют упругие и прочностные свойства, находясь на уровне свойств широко распространенного конструкционного материала – стеклонаполненного полиамида 6. При рециклинге вторичного ПЭТФ целесообразно использовать термостабилизаторы. Введение 0,2 % масс. стабилизаторов позволяет ингибировать термоокислительную деструкцию полимера как в процессе переработки, так и при эксплуатации готового изделия при повышенных температурах.

Разработанная технология производства различных изделий на основе вторичных полимеров позволяет получить изделия с высокими эксплуатационными свойствами. Это достигается за счет отработанных условий подготовки и переработки вторичного сырья, разработанной рецептуры полимерных композитов. Подготовка к переработке, переработка изделий методом прессования и литья под давлением проводятся в таких условиях, которые позволяют создать надмолекулярную структуру полимера, разработанные композиционные материалы обладают высоким комплексом эксплуатационных свойств, из отходов резиновой промышленности (резиновой крошки) разработаны плиты напольные цветные и черные, которые обладают высоким комплексом физико-механических свойств. Получены опытные образцы, которые проходят натурные испытания в качестве фальш-полов в производственных помещениях и спортивных залах.

Из отходов ПЭТФ получены композиционные материалы, физико-механические свойства которых находятся на уровне стеклонаполненного полиамида 6. Из вторичного ПЭТФ изготовлены опытные образцы изделий для применения в оконных роллетах и электротехнические изделия для автомобильной промышленности.