

УДК 678.02 : 678.05 : 678.073

Л.П.ГОЖЕНКО, П.М.МАГАЗІЙ, В.В.ЛУКАШОВА, канд. техн. наук
Національний технічний університет України «КПІ», м.Київ

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

Наведено результати експериментальних досліджень реологічних властивостей вторинного поліетилентерефталату. Дослідження проведено методом капілярної віскозиметрії у діапазоні швидкостей зсуву, що відповідають переробці полімеру в робочих органах екструзійного обладнання.

Приведены результаты экспериментальных исследований реологических свойств вторичного полиэтилентерефталата. Исследование проведено методом капиллярной вискозиметрии в диапазоне скоростей сдвига, которые отвечают переработке полимера в рабочих органах экструзионного оборудования.

In work results of experimental researches of rheology properties secondary PET are resulted. Researches are spent by a method of capillary viscosimeter in a range of speeds of shear corresponding to processing of polymer in the working organs of extrusion equipment.

Ключові слова: поліетилентерефталат, реологія розплаву, віскозиметр, напруга зсуву.

З поліетилентерефталату (ПЕТФ) виготовляють широкий спектр будівельних матеріалів, серед яких: водостійкі покрівельні та оздоблювальні матеріали, килимові покриття, пакувальні шпагати, нетканий текстиль, що може використовуватись у якості набивної теплоізоляції, тощо. Використання композиційних матеріалів на основі ПЕТФ наповнених тирсою дозволяє виготовляти деревотирсові та деревоволоконні плити [1]. Тенденція до використання відходів зумовлює зростаючий асортимент композиційного ПЕТФ будівельного призначення. Зокрема, запропоновано оздоблювальні та огорожувальні матеріали з використанням подрібненого скла та вторинного ПЕТФ [2]. Композиційні матеріали, виготовлені на основі вторинного ПЕТФ і твердих фракцій відходів, можуть застосовуватися для виготовлення вандалобезпечних люків, каналізаційних і оглядових колодязів, бордюрних каменів, дорожніх та тротуарних плит; лотків, труб, тюбінгів, елементів річкових та морських споруджень та інших елементів і конструкцій для гідротехнічного, транспортного, енергетичного й сільського будівництва [2].

Створення таких композиційних матеріалів вирішує одночасно проблему розвитку виробництва будівельних матеріалів на Україні і проблему рециклінгу використаних виробів з ПЕТФ, яка сьогодні є актуальною. Масове споживання ПЕТФ-пляшок критично загострило проблему обертання використаної тари в Україні. Критичність ситуації полягає не тільки в прогресуючому забрудненні навколишнього сере-

довища, а і в невинправданості втрат цінної сировини, яка до того ж не синтезується в країні [3].

Відомо, що якість виробів із вторинної сировини значно відрізняється від якості відповідних виробів з первинної сировини. Особливий інтерес представляє знаходження реологічних властивостей вторинної сировини, необхідних для здійснення розрахунків та проектування обладнання для переробки сировини у вироби нової якості.

В роботі [4] досліджувались зміни властивостей вторинного ПЕТФ (з побутових пляшок) при багаторазовій екструзійній переробці при температурі розплаву 270 °С і швидкості обертання 100 хв⁻¹ для просушеної та непросушеної сировини. Результати досліджень вказували на наявність значної деструкції полімеру. Деструкція приводила до значного падіння в'язкості розплаву, що було більш виражене в непросушеному полімері й на перших циклах екструзії. Після сильного початкового зниження молекулярної маси подальша деструкція не проявлялася. Порівняння результатів, отриманих для зразків з різними умовами сушіння, вказує на наявність термомеханічної деструкції. Крім того, термомеханічна деструкція підсилена гідролітичним розривом ланцюгів, що характерно для поліефірів при високих температурах і в присутності вологи.

Дослідження в [4] показали несподіване збільшення модуля пружності при збільшенні циклів переробки, що було пояснено підвищенням кристалічності ПЕТФ. Із збільшенням циклів переробки різко зменшується міцність (як ударна, так і на розтягування).

В [4] досліджували зміну в'язкості при багаторазовій переробці ПЕТФ литтям під тиском при 290 °С. Результати досліджень показали, що характеристична в'язкість та молекулярна маса ПЕТФ значно зменшується при збільшенні циклів переробки (таблиця). Проте така зміна молекулярної маси в порівнянні з первинним полімером відбувається без значних змін в ІЧ Фур'є-спектрах. Крім того, температурні переходи (температури скловання, плавлення, кристалізації) залишалися практично постійними, а структура кристалічної фази після лиття була подібною при збільшенні циклів, незважаючи на те, що ентальпії кристалізації і плавлення дещо підвищилися.

Головним результатом впливу кількості циклів переробок на властивості полімеру було різке падіння пластичності. Причому, після однократної переробки, ПЕТФ є пластичним настільки, що розрив відбувався тільки після значної холодної витяжки й зміцнення напругою. Значне зменшення пластичності мало місце після другого циклу, хоча ПЕТФ залишався пластичним. Після третього циклу спостерігається стрімка (в 100 разів) втрата пластичності.

Зміна властивостей ПЕТФ залежно від циклів переробки*

Кількість циклів переробки	Характеристична в'язкість	Молекулярна маса	Пластичність, %
0 (первинний ПЕТФ)	0,82	27 000	-
1	0,43	10 500	310±10
2	0,40	9 400	218±15
3	0,37	8 300	2,9±0,1
4	0,35	7 800	2,4±0,4
5	0,31	6 500	1,7±0,2

* Результати взято з роботи [4].

Така непрогнозована поведінка сировини після рециклінгу доводить необхідність ретельного дослідження властивостей вторинних полімерів та свідчить, що кількість циклів обробки є обмеженою.

Метою даної роботи є встановлення дослідним шляхом реологічних властивостей вторинного ПЕТФ для можливості подальшого використання цих даних у розрахунках робочих органів екструзійного обладнання вторинної переробки ПЕТФ.

Реологічні властивості розплавів полімерів досліджено на капілярному віскозиметрі типу «ИРТ-3» у діапазоні швидкостей зсуву $\dot{\gamma} = 10 \dots 2000 \text{ c}^{-1}$, що відповідає переробці полімеру в робочих органах екструзійного обладнання. У капілярному віскозиметрі досліджується зміна швидкості опускання поршня, за різної величини навантаження. Для проведення реологічних досліджень розплаву поліетилентерефталату виготовлено змінні сопла з діаметром отвору рівним 0,4 мм. Для виключення втрати тиску на вхідні ефекти досліді проведено на соплах різної довжини ($L_1 = 10 \text{ мм}$, $L_2 = 20 \text{ мм}$).

Дослідження проведено за стаціонарних умов у діапазоні температур переробки: 265 і 285 °С. У якості сировини використовували подрібнені ПЕТФ-пляшки прозорі, блакитні і коричневі. Подрібнений матеріал промивали у чистій теплій воді та висушували. Безпосередньо перед проведенням реологічних досліджень подрібнений матеріал висушували у сушильній шафі при температурі 70 °С протягом двох годин. Фракції кожного кольору досліджували окремо.

При обробці результатів досліджень, деформацію геометрії вихідного отвору сопла за рахунок температурного розширення вважали незначною.

Напруження на стінці капіляра (вихідного отвору) знаходиться за формулою [5]

$$\tau = \frac{D \Delta P}{4 L} = \frac{D}{4} \frac{\Delta P_2 - \Delta P_1}{L_2 - L_1}, \quad (1)$$

де ΔP – різниця тисків на виході і вході капіляра, визначається експериментально, Па; D – діаметр отвору сопла, м; L – довжина сопла, м; індекси 1 і 2 відносяться до короткого і довгого сопла відповідно.

Швидкість зсуву на стінці капіляра для ньютонівської рідини дорівнює

$$\dot{\gamma} = \frac{32Q}{\pi D^3}, \quad (2)$$

де Q – об’ємна витрата через капіляр, визначена через площу та швидкість опускання поршня.

Таким чином, для побудови кривих течії експериментально знайдено об’ємну витрату і значення ΔP для капілярів різної довжини, а потім за рівняннями (1), (2) значення $\dot{\gamma}$ та τ на стінці капіляра. За визначеними значеннями побудовано залежності $\tau = f(\dot{\gamma})$ (рисунки, а) і $\eta = f(\dot{\gamma})$ (рисунок, б).

З урахуванням неізотермічності процесу залежність напруження зсуву τ від ефективного градієнта швидкості $\dot{\gamma}$ для неньютонівської рідини набуває вигляду [5]:

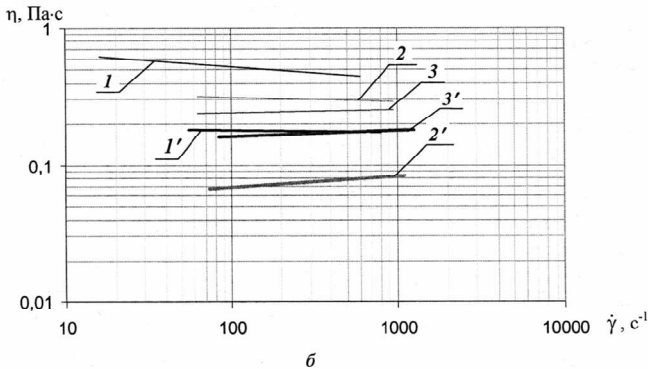
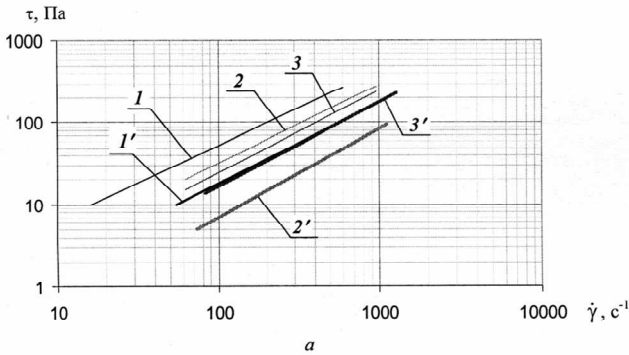
$$\tau = K_0 \dot{\gamma}^n \exp \left[-\beta \frac{T - T_0}{T_0 + 273} \right], \quad (3)$$

де T, T_0 – обчислювальна та довідникова температури, відповідно, °С; n – показник неньютонівської поведінки; K – коефіцієнт консистентності.

Для визначення коефіцієнта β у рівнянні (3) побудовано залежності $\tau = f(\dot{\gamma})$ для різних значень температур (265 і 285 °С), визначено значення n та K для кожної залежності та введено ці значення у рівняння (3). Розв’язок рівнянь (3) для ізотерм 265 і 285 °С визначає значення коефіцієнта β .

Варто відзначити, що в межах проведеного дослідження спостерігався лінійний характер залежності $\tau = f(\dot{\gamma})$, при цьому показник неньютонівської поведінки близький до одиниці (від 0,91 до 1,08). Тобто за умов проведення досліджень розплав ПЕТФ поводить як ньютонівська рідина, а отже в’язкість розплаву у широкому діапазоні

швидкостей зсуву має постійне значення $\approx \text{const}$. Остаточню для визначення реологічних залежностей приймаємо $n=1$.



Реологічні властивості вторинного ПЕТФ:

1 – ПЕТФ прозорий при 265 °С; 2 – ПЕТФ блакитний при 265 °С; 3 – ПЕТФ коричневий при 265 °С; 1' – ПЕТФ прозорий при 285 °С; 2' – ПЕТФ блакитний при 285 °С; 3' – ПЕТФ коричневий при 285 °С.

Залежності для визначення в'язкості вторинного ПЕТФ мають вигляд:

$$\eta_n = 0,1925 \exp[-0,049(T - 285)];$$

$$\eta_b = 0,0475 \exp[-0,067(T - 285)];$$

$$\eta_n = 0,124 \exp[-0,019(T - 285)];$$

де η_n , η_b , η_k – динамічна в'язкість прозорого, блакитного та коричневого ПЕТФ (Па·с).

Властивості вторинних полімерів можуть суттєво відрізнятися від первинних. З робіт, присвячених дослідженням властивостей вторинного ПЕТФ, відомо про різку зміну властивостей полімеру після третього циклу переробки, що пояснюється термодеструкцією та зменшенням молекулярної маси. Отже, кількість циклів переробки для ПЕТФ – обмежена. Це вказує на необхідність пошуку шляхів хімічного рециклінгу таких полімерів.

Проведення реологічних досліджень показало, що вторинний поліетилентерефталат у розплавленому вигляді поводить себе як ньютонівська рідина ($n \approx 1$), в'язкість якої практично не залежить від швидкості зсуву.

Дослідження показали, що наявність домішок (барвники, стабілізатори, УФ-захист) значно впливають на реологічні властивості сировини та температурну чутливість матеріалу. Цей факт підкреслює необхідність ретельного сортування ПЕТФ-відходів при багатотоннажній переробці сировини у виробі будівельного призначення.

1. Лукашова В.В., Мікульонюк І.О. Целюлозонаповнені полімери. Екструзія погонних виробів // Хімічна промисловість України. – 2009. – №2. – С.40-43.

2. Бачурин А.Н. Проблема утилизации и использования твердых бытовых отходов // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – 2009. – №1 (75). – С.89-93.

3. Лукашова В.В., Хцинський Р.Р. Вторичная переработка изделий из полиэтилен-терефталата для изготовления кровельных материалов // Вісник КНУТД. – 2003. – №1. – С.120-123.

4. Ла Мантья Ф. Вторичная переработка пластмасс: Пер. с англ. под ред. Г.Е.Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.

5. Радченко Л.Б. Переробка термопластів методом екструзії. – К.: ІЗМН, 1999. – 220 с.

Отримано 12.11.2009

УДК 504.064.4

Э.Ю.ШЕВЧЕНКО

Коммунальное предприятие канализационного хозяйства «Харьковкоммуночиствод»

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОМ ХОЗЯЙСТВЕ ГОРОДА

Рассматриваются проблемные вопросы рационального использования полимерных композиционных материалов в коммунальном хозяйстве города. Обосновывается целесообразность и эффективность применения вторичных полимерных композиционных материалов.

Розглядаються проблемні питання раціонального використання полімерних композиційних матеріалів у комунальному господарстві міста. Обґрунтовується доцільність та ефективність застосування вторинних полімерних композиційних матеріалів.