УДК 678. 674′ 524′ 420

С.Д.Евменов, Е.Б.Силинина

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ КАК СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ВЫШЕДШЕЙ ИЗ УПОТРЕБЛЕНИЯ ТАРЫ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

В 2000 г. по разным оценкам в мире было произведено 170-180 млн. т. пластмасс, а к 2010 году их производство по прогнозу может достигнуть 260 млн. т., что составит в Японии – 121, в Европе – 132, а в Северной Америке – 145 кг на душу населения. Рост производства приводит к существенному увеличению объема вышедших из употребления полимерных изделий, значительная часть которого (до 40%) приходится на упаковку.

Среди упаковочных материалов с начала 70-х годов 20-го века одно из ведущих мест занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – сложный термопластичный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля. Это прочный, жесткий и легкий материал, обладающей хорошей термостойкостью в диапазоне температур от -40^{0}С до +200^{0}С. Стойкость к ударным нагрузкам, свобода в выборе дизайна, относительная низкая стоимость привели к тому, что одним из самых значительных направлений использования данного материала помимо производства волокна и пленок стало получение бутылок для газированных напитков, минеральной воды, соков, пива, растительных масел, майонеза, косметики и других емкостей пищевого и технического назначения [1]. По прогнозу «Eastman Chemical», крупнейшего в мире производителя ПЭТФ, среднегодовые темпы роста мирового потребления этого пластика в ближайшие 5 лет составят 15 – 17 % [2].

С точки зрения утилизации ПЭТФ - один из немногих материалов, подвергающихся деполимеризации до исходных продуктов, которые затем можно вновь использовать либо как сырье для поликонденсации ПЭТФ, либо как добавку к исходному сырью [2]. Однако такой способ утилизации имеет существенный недостаток – высокую дороговизну процесса. Поэтому в настоящее время гораздо более распространенным методом утилизации данного материала является его повторная переработка, включающая получение вторичного материала (ВПЭТФ) и последующее формование различных изделий.

Области применения ВПЭТФ достаточно обширны: это производство емкостей для технических жидкостей, рынок которых может быть полностью обеспечен этим материалом; из него производят черепицу, мебель для летних кафе, упаковочный шпагат, литьевые изделия конструкционного назначения для автомобильной промышленности, детали осветительных и бытовых приборов. В США ведутся исследования возможности изготовления шпал, которые не будут подвергаться гниению во влажных условиях [3].

Сегодня около трети ВПЭТФ используют для изготовления волокна, которое идет, например, на производство ковровых покрытий для жилых, офисных помещений и салонов автомобилей. Приблизительно 70% всего ВПЭТФ в Европе идет на получение текстильных и набивочных волокон, используемых в качестве утеплителя спортивной одежды, спальных мешков и наполнителя для мягких игрушек; из волокна получают искусственную шерсть, используемую для трикотажных рубашек, свитеров и шарфов. Такие ткани могут содержать до 100% вторичного материала (25 переработанных ПЭТФ бутылок достаточно для производства теплого свитера) [3].

Кроме того волокна из полимерных материалов весьма широко используют в качестве фильтрующих и теплоизоляционных материалов. Например, полимерное волокно "Суперфильтр", получаемое из бутылок и другого пластикового мусора, имеет уникальные сорбционные свойства для быстрого и экологически чистого сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности земли и воды. На один грамм волокна собирается 18-20 грамм нефтепродуктов. Также это волокно является прекрасным сорбентом для очистки воздуха и газов от примесей. Другим примером использования нетканых волокнистых материалов в качестве фильтров являются материалы, впервые разработанные в России в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова и состоящие из ультратонких полимерных волокон из перхлорвинила и сополимера стирола. На основе этих материалов созданы коллективные и индивидуальные средства защиты органов дыхания, аналитические фильтры и ленты, стерилизуемые бактериальные фильтры для очистки воздуха от микроорганизмов, высокоэффективные респираторы, а так же фильтры для очистки воды и других жидкостей.

Целью данной работы является исследование возможности применения ВПЭТФ в качестве сырья для производства волокна и последующего изготовления на его основе теплоизоляционных материалов, т.к. они во многом способствуют применению энергосберегающих технологий в области передачи тепла.

Схема получения ВПЭТФ включала в себя традиционно используемые для этой цели технологические стадии: предварительную сортировку и очистку, измельчение, отмывку, сушку и экструзионное гранулирование [4].

Следует учитывать, что термическое и де-

формационное воздействие, оказываемое на материал при получении тары, а также условия эксплуатации могут привести к изменению его свойств. Это может оказать негативное влияние на качество ВПЭТФ, вследствие чего он будет непригоден для формования волокна. С этой целью исследованы основные свойства материала, определяющие возможность его дальнейшей переработки и качество получаемого волокна (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение свойств первичного и вторичного ПЭТФ

Свойство	Первичный ПЭТФ	Вторичный ПЭТФ
Плотность, кг/м^3	1380-1420	1320 ±0,006
Температура плавления, °С	248 - 252	240 - 250
Молекулярная масса	20000-40000	~ 34800
Массовая доля влаги, %	0,1-0,5	0,19 ±0,02

Таблица 2.Изменение молекулярной массы ПЭТФ по стадиям изготовления изделий и получения ВПЭТФ

Вид материала	Молекулярная масса
Литьевая заготовка (ПЭТ-форма)	38 800
Бутылка	35 900
Вторичный ПЭТФ	34 800

Результаты показали, что из исследованных характеристик наблюдается только некоторое уменьшение плотности (~ на 7%), что скорее всего связано со снижением степени кристалличности материала вследствие механических и термических воздействий.

Важной характеристикой полимеров данного типа является их способность плавиться и переходить в вязко-текучее состояние без разложения. Проведен дифференциально-термический анализ ВПЭТФ, на основании результатов которого выбран температурный интервал переработки данного материала, составляющий 220-290^{0}С [5].

Далее материал был исследован на возможность получения из него волокна, для чего изучены следующие технологические свойства: молекулярная масса, прядомость, температурный интервал переработки и термостабильность.

В процессе изготовления бутылки, ее эксплуатации и переработки отходов ПЭТФ материал подвергается температурному и механическому воздействию, что приводит к снижению молекулярной массы (табл. 2).

Снижение молекулярной массы способствует улучшению процесса формования волокна вследствие уменьшения вязкости расплава ПЭТФ. Однако уменьшение возможно до определенного минимального значения, ниже которого образующееся волокно становится хрупким и непрочным. Оптимальной молекулярной массой ПЭТФ, обеспечивающей получение прочных и эластичных волокон при сравнительно невысокой вязкости расплава является 20 000 ÷ 40 000 [6]. Данные, представленные в таблице 2, показывают, что молекулярная масса ВПЭТФ лежит в требуемом интервале (эта величина молекулярной массы также приведена в табл. 1).

Расплавы волокнообразующих полимеров должны обладать термической устойчивостью, которая оценивалась по показателю термостабильности T, который представляет собой отношение показателя текучести расплава полимера после его выдержки при соответствующей температуре в течение определенного времени t (обычно 30 мин) к показателю текучести расплава полимера после его выдержки при той же температуре в течение стандартного времени (4 мин):

$$T = ПТР_t / ПТР_{\bar{t}}.$$

Полимер считают термостабильным по вязкости, если в течение времени t текучесть (или вязкость) изменяется не более, чем на 15-20 %, т. е. отношение T лежит в интервале $0{,}80 \le T \le 1{,}20$ [7].

Таблица 3.Зависимость термостабильности от температуры

Температура определения ПТР, ^{0}С	Температура экструзии при гранулировании ВПЭТФ, °С			
	215	225	235	245
260	1,00	1,08	1,06	1,04
270	1,20	1,09	1,11	1,13
280	1,17	1,17	1,06	1,07
290	1,16	1,11	1,07	1,16

Результаты определения данной характеристики для ВПЭТФ приведены в табл. 3. Увеличение значения термостабильности свидетельствует о том, что с ростом температуры в материале начинает протекать процесс термоокислительной деструкции, но в целом этот параметр лежит в допустимом интервале. Это дает возможность утверждать, что ВПЭТФ является достаточно термически устойчивым полимером.

Определенное ограничение при формовании волокна из расплава накладывают сами волокнообразующие материалы, которые должны обладать способностью образовывать расплавы с достаточной прядомостью и термической устойчивостью [8]. Под «прядомостью» обычно понимают способность к волокнообразованию, т.е. жидкость можно назвать прядомой, если она способна к большим необратимым деформациям при действии растягивающих напряжений. Мерой прядомости можно считать максимально достигнутое удлинение к моменту разрыва. Определить прядомость можно простыми экспериментальными методами: измерение длины нити, образующейся при вытаскивании стеклянной палочки из исследуемой жидкости, или нити, образующейся за падающей каплей. При определении прядомости

методом поднятия из расплава стержня диаметром 6,4 мм были получены данные, представленные в табл. 4 (скорость поднятия стержня - 1000мм/мин).

Таблица 4. Зависимость прядомости от температуры

Температура, °С	Прядомость, мм
260	14,19±0,23
270	47,5±0,11
280	169,58±0,05
290	61,44±0,14

Из полученных результатов следует, что зависимость прядомости от температуры носит экстремальный характер. В области относительно низких температур ее увеличение сопровождается возрастанием прядомости. Однако эта тенденция обнаруживается только до определенного предела, соответствующего Т=280^{0}С, после которого дальнейшее повышение температуры ведет к снижению прядомости. Такой характер зависимости этого показателя от температуры связан с различными механизмами обрыва нитей. При температурах 260 – 270 °С имеет место когезионный разрыв. При дальнейшем росте температуры прядомость увеличивается из-за уменьшения вязкости, что повышает вероятность распада нити на капли и растекание. После достижения определенного предела вязкости преобладающее значение имеет капельный обрыв и растекание прядильного расплава по фильере.

Формование непрерывного волокна проводили методом вытягивания из расплава, включающим следующие основные стадии:

- получение прядильного расплава в экструдере;
- выдавливание расплава через фильеру экструдера;
- охлаждение;
- приемка (намотка) полученных волокон на шпулю.

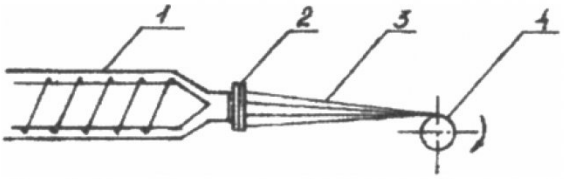

Рис. 1. Схема установки для производства волокон из ВПЭТФ:1 – экструдер; 2 – фильера; 3 – волокно; 4 – приемное устройство.

Формуемый расплав экструдировали при температуре 250°С с постоянной массовой скоростью через фильеру с четырьмя отверстиями диаметром 0,6 мм. Принимающее устройство, установленное на расстоянии 2 м от фильеры, обеспечивало скорость приема волокна со скоростью 280–1100 м/мин. Вдоль пути формования жидкая струя деформировалась, растягивалась, охлаждалась, затвердевала и превращалась в волокно (рис.1). Затвердевание при формовании из расплава происходило вследствие охлаждения волокон путем теплообмена с окружающей средой.

Было установлено, что на качество получаемых волокон существенное влияние оказывают стабильность подачи расплава через фильеру и скорость вытяжки получаемого волокна.

Прямая экструзия ВПЭТФ отличается нестабильностью подачи вследствие низкой вязкости расплава. Дозирующий насос, установленный между экструдером и фильерой, исключил пульсации расплава и сделал процесс формования волокна стабильным.

Однако исследования полученных волокон методом рентгено-структурного анализа показали, что они представляют собой ориентированные аморфные волокна, макромолекулы в которых находятся в напряженном состоянии. Поэтому при температуре выше температуры стеклования (~70ºС) происходит релаксация напряжений, в результате чего волокна теряют прозрачность, дают усадку, становятся хрупкими и ломкими. Это происходит потому, что ВПЭТФ относится к слабо кристаллизующимся полимерам и при малых и средних скоростях формования (до 2000 м/мин) не успевает достигнуть необходимой скорости кристаллизации. Поэтому возможность практического использования теплоизолирующего материала, изготовленного из такого волокна, значительно сужается.

Установлено, что при достаточно высоких скоростях приема нити (более 3000 м/мин) происходит увеличение степени кристалличности и, как следствие, расширение температурного диапазона практического использования волокон.

Из полученного в процессе эксперимента волокна иглопробивным способом был сформован волокнистый материал, основные эксплуатационные характеристики которого представлены в табл. 5. Плотность данного материала помимо других факторов существенно зависит от диаметра волокна, полученного из ВПЭТФ при различных скоростях формования, и падает с уменьшением диаметра.

По существующей классификации теплоизоляционных материалов [9] исследуемый материал относится к полужестким (сжимаемость от 6 до 30 %). Коэффициент возвратимости, характеризующий упругое сжатие, т.е. свойство материала не полностью восстанавливать первоначальный объем, находится в пределах 1,69–2,25 при значении нормативного показателя не менее 0,6 [9], причем увеличение плотности материала ведет к снижению коэффициента возвратимости.

Теплопроводность материала, предназначенного для использования в качестве теплоизоляции, оценивается по коэффициенту теплопроводности. Значения данного коэффициента, полученные в процессе эксперимента для образцов с различной плотностью при температуре поверхности 30^{0}С, представлены в табл. 6.

Таблица 5. Эксплуатационные характеристики волокнистого материала на основе ВПЭТФ

Плотность, кг/м^3	Сжимаемость, %	Коэффициент возвратимости
55-75	19,57±0,2	2,25±0,007
110-125	21,45±0,002	1,96±0,005
150-175	24,75±0,03	1,69±0,005

Таблица 6. Зависимость коэффициента теплопроводности от плотности волокнистого материала

Плотность, кг/м^3	Коэффициент теплопроводности, Вт/м^{2}К
55-75	0,0522±0,0001
110-125	0,0898±0,0002
150-175	0,122±0,0003

Таблица 7. Сравнение свойств нетканого материала на основе ВПЭТФ с теплоизоляционными материалами на основе стеклянного и минерального волокон

Свойства нетканого материала	На основе стекловолокна	На основе минерального волокна	На основе вторичного ПЭТФ
Плотность, кг/м^3	130	75	55-75
Средний диаметр волокон, мкм	<21	<8	~30
Влажность, %	<5	<1	0,33
Сжимаемость, %	-	<20	19,57
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К (приТ=35°С)	<0,05	<0,04	0,05

Видно, что у образцов с большей плотностью коэффициент теплопроводности выше. Видимо, это связано с тем, что увеличение диаметра волокна ВПЭТФ приводит к уменьшению объема воздуха между волокнами, и, соответственно, к некоторому ухудшению теплоизоляционных свойств.

Сравнение свойств нетканого волокнистого материала на основе вторичного ПЭТФ с характеристиками наиболее распространенных теплоизоляционных материалов приведено в табл. 7.

Анализ приведенных данных дает возможность сделать вывод о том, что волокна, полученные из вторичного ПЭТФ, могут быть использованы для производства теплоизоляционных материалов, причем основные эксплуатационные свойства данного материала удовлетворяют требованиям для теплоизоляционных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пластмассовые отходы, их сбор, сортировка, переработка, оборудование. // Пластические массы. - 2001. - № 12. -С. 3 - 9.

2. *Пономарева В. Т., Лихачева Н. Н., Ткачик З.А.* Использование пластмассовых отходов за рубежом. // Пластические массы. - 2002.- № 5. - С. 44 - 48.

3. *Деркач Я. С.* Переработка отходов бытовой ПЭТФ-тары // Мир полимерных материалов. – 2001г. – С. 107-108

4. Вторичное использование полимерных материалов / Под ред. Е.Г. Любешкиной. - М.: Химия, 1985. 192 с.

5. *Евменов С.Д., Смирнов А.В., Силинина Е.Б.* К вопросу вторичной переработки тары из полиэтилентерефталата. // «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты». Сборник материалов научно-практической конференции. - Кемерово: Институт угля и углехимии СО РАН, Кузбасский государственный технический университет, ЗАО КВК «Экспо–Сибирь», 2002. – С. 94-97.

6. *Роговин З.А.* Основы химии и технологии химических волокон.– М.: Химия, 1974. – 340 с.

7. *Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б.* Свойства и переработка термопластов – Л.: Химия. – 1983. 288 с.

8. *Зябицкий А.* Теоретические основы формования волокон. – М.: Химия. – 1979. – 503 с.

9. Тепловая изоляция. Под ред. Г. Ф. Кузнецова. Изд. 2-е, перераб. и доп. - М:Стройиздат. - 1973 г. - 439 с.

Авторы статьи:

Евменов
Сергей Дмитриевич
- канд.техн.наук, проф. каф. технологии переработки пластмасс КузГТУ.
Тел. 3842-58-19-26

Силинина
Екатерина Борисовна
- некоммерческая организация "Фонд развития жилищного строительства Кемеровской области", тел. 384-2- 35-08-54.