

ИННОВАЦИОННЫЙ ЕВРАЗИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МАГИСТРАТУРА

Кафедра «Агробизнес и экология»

Магистерская диссертация

**СОЗДАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАССОВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

6N0731 «Безопасность жизнедеятельности и защиты окружающей среды»

Исполнитель _____ А.Г. Жуков
(подпись, дата)

Научный руководитель
Профессор _____ Б.А. Тулеубаев
(подпись, дата)

Допущен к защите:
Зав. кафедрой «АиЭ»
Доцент к.п.н. _____ Ш.Ш.Хамзина
(подпись, дата)

Павлодар, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Экологические проблемы производства пластмасс	
1.1 Бытовые и производственные отходы.....	6
2. Физико-химические основы строения полимеров	
2.1. Строение полимеров.....	8
2.2. Свойства полимеров.....	9
2.3. Пластические массы.....	12
2.3.1. Классификация пластмасс	
2.3.2. Технологические свойства	
2.3.3. Физико-химические основы переработки	
2.3.4. Марочный ассортимент	
3. Выбор пластмасс	
3.1. Признаки выбора.....	38
3.2. Порядок выбора и алгоритм выбора.....	38
4. Способы изготовления деталей из пластмасс	
4.1. Классификация способов.....	41
4.2. Способы горячего формования.....	42
4.2.1. Подготовка полимеров к переработке	
4.2.2. Особенности формования аморфных полимеров	
4.2.3. Особенности формования кристаллизующихся полимеров	
4.2.4. Температурно-временная область переработки	
4.2.5. Технологическая характеристика способов горячего формования	
4.3. Способы механической обработки.....	53
4.3.1. Особенности обработки	
4.3.2. Технологическая характеристика способов обработки	
5. Механические свойства пластмасс.....	57
6. Основные виды термопластов	
6.1 Производство ПВХ.....	59
7. Совершенствование экономического механизма в системе управления твердыми бытовыми отходами.....	61
7.1. Организация работ.....	61
8. Основные особенности переработки вторичного сырья и рынок продукции на его основе.....	64
9. Метод решения проблемы по переработки пластмасс.....	66
10. Анализ конструкций печей для переработки промышленных бытовых отходов.....	67
11. Метод термолизно - энергетической переработки твердых промышленных и бытовых отходов.....	81
Заключение.....	85
Список использованных источников.....	87
Приложение 1.(список источников фактического материала).....	88

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Экологические проблемы производства пластмасс	

1.1 Бытовые и производственные отходы.....	6
2. Физико-химические основы строения полимеров	
2.1. Строение полимеров.....	8
2.2. Свойства полимеров.....	9
2.3. Пластические массы.....	12
2.3.1. Классификация пластмасс	
2.3.2. Технологические свойства	
2.3.3. Физико-химические основы переработки	
2.3.4. Марочный ассортимент	
3. Выбор пластмасс	
3.1. Признаки выбора.....	38
3.2. Порядок выбора и алгоритм выбора.....	38
4. Способы изготовления деталей из пластмасс	
4.1. Классификация способов.....	41
4.2. Способы горячего формования.....	42
4.2.1. Подготовка полимеров к переработке	
4.2.2. Особенности формования аморфных полимеров	
4.2.3. Особенности формования кристаллизующихся полимеров	
4.2.4. Температурно-временная область переработки	
4.2.5. Технологическая характеристика способов горячего формования	
4.3. Способы механической обработки.....	53
4.3.1. Особенности обработки	
4.3.2. Технологическая характеристика способов обработки	
5. Механические свойства пластмасс.....	57
6. Основные виды термопластов	
6.1 Производство ПВХ.....	59
7. Совершенствование экономического механизма в системе управления твердыми бытовыми отходами.....	61
7.1. Организация работ.....	61
8. Основные особенности переработки вторичного сырья и рынок продукции на его основе.....	64
9. Метод решения проблемы по переработки пластмасс.....	66
10. Анализ конструкций печей для переработки промышленных бытовых отходов.....	67
11. Метод термолизно - энергетической переработки твердых промышленных и бытовых отходов.....	81
Заключение.....	85
Список использованных источников.....	87
Приложение 1.(список источников фактического материала).....	88

ВВЕДЕНИЕ

Одним, из самых распространенных искусственных, отсутствующих в природе и потому получаемых в процессе химической обработки материалов, являются полимеры, пластмассы, появление которых, относится к 20 веку, веку бурного развития новых технологий. Их распространенность,

применение обусловлено рядом их специфических свойств, таких как малая плотность, при удовлетворительной технологической прочности, высокая химическая коррозионная стойкость, хорошие электроизоляционные свойства и прочее.

Их широкое применение в машиностроении, промышленности позволяет экономить расход дорогих цветных металлов, снижать массу изделий, повышать их долговечность, снизить трудоемкость продукции. Одним из преимуществ является также возможность неразделения процессов изготовления продукции путем совмещения процессов формообразования заготовки и получения готовых деталей. Процесс обработки является высоко автоматизированным, с незначительным уровнем механической доработки.

Одними из последних тенденций на рынке полимеров, в первую очередь в Европе, в области технологии производства пластмассовых изделий на термопластавтоматах (ТПА), является, ужесточение требований проверяющих органов и самих переработчиков пластмасс к безопасности, чистоте, энергосбережению, эффективности производства; для проведения сертификации производства требуется точно знать ряд текущих параметров, например, реальное количество материала, переработанное в единицу времени; ориентир клиентов на максимальное автоматизирование вспомогательных процессов (роботизация, централизованное управление периферией); внедрение новых методов контроля и обеспечения высокого качества изделий и прочее. На европейском рынке термопластавтоматов наблюдается ежегодное увеличение объема поставляемых в ближнее зарубежье ТПА, при этом наибольший прирост в последние годы составляет продукция азиатских производителей (особенно Южной Кореи, Тайваня, Китая).[17] Например, Российская компания СП "СИЗ-Пумори", входящая в состав промышленного холдинга УМК "Пумори-СИЗ", 12 лет работает на рынке внедрения технологических решений для переработки пластмасс, предлагая современное оборудование и оснастку. СП "СИЗ-Пумори" является официальным представителем в России компании Po Yuen (TO's) Machine Fty., Ltd., одного из ведущих производителей термопластавтоматов в Юго-Восточной Азии, и поставляет в Россию весь спектр горизонтальных ТПА, в том числе для тонкостенного литья, мультикомпонентные и ТПА для крупногабаритных изделий. Литье тонкостенных изделий - одна из наиболее востребованных технологий сегодня. Она является ключевой при изготовлении деталей корпусного типа в оргтехнике, электротехнике, а также в упаковке (литье ведер, контейнеров), способствует уменьшению расхода материала, сокращает цикл литья изделия, особенно в совокупности с современными горячеканальными пресс-формами. Это снижает стоимость изделия, но создает трудности для переработчиков, поскольку тонкостенное литье осложняется необходимостью большого давления впрыска. Для решения этих проблем компанией Po Yuen специально разработана серия термопластавтоматов EV с усилием смыкания от 50 до 500 т. Эти машины приспособлены для работы с увеличенным давлением впрыска, имеют повышенное давление в гидросистеме по сравнению со стандартными ТПА, большую пластикационную способность инжекционного узла, что позволяет

преодолеть трудности, связанные с экстремальными условиями процесса. Для уменьшения цикла может использоваться накопительный впрыск: за счет возвратно-поступательного движения шнека создается дополнительное давление для более быстрого поступления расплава в форму.

Стремление улучшить внешние и эксплуатационные свойства изделия привело к комбинированию полимеров (мультикомпонентное литье). Широко распространены изделия с обрешиненной поверхностью для улучшения эргономики и дизайна - корпуса электроинструмента и сотовых телефонов, рукоятки ручного инструмента и многое другое. Технология мультикомпонентного литья может иметь и экономический эффект, снижая стоимость изделия за счет использования более дешевых материалов в тех местах, где свойства материала не важны, например, в качестве объемного наполнителя. Po Yuen производит мультикомпонентные машины (серия VM) с усилием смыкания от 100 до 850 тонн, позволяющие одновременно впрыскивать до четырех различных материалов.[18] Нашему стабильно развивающемуся государству, необходимо внедрять новые технологии, по причине экологической и экономической выгоды.

Переработка пластмасс - это совокупность технологических процессов, обеспечивающих получение изделий - деталей с заданными конфигурацией, точностью и эксплуатационными свойствами.

Высокое качество изделия будет достигнуто, если выбранные материал и технологический процесс будут удовлетворять заданным эксплуатационным требованиям изделия: электрической и механической прочности, диэлектрической проницаемости, тангенсу угла диэлектрических потерь, прочности, плотности и т.п. Эти требования должны быть учтены при создании элементной базы (микросхем, микросборок и т.п.) и элементов базовых несущих конструкций (БНК), печатных плат, панелей, рам, стоек, каркасов и др.

При переработке пластмасс в условиях массового производства для обеспечения высокого качества изделий решают материаловедческие, технологические, научно-организационные и другие задачи.

Материаловедческие задачи состоят в правильном выборе типа и марки полимера, таким образом, чтобы обеспечить возможность формования изделия с заданными конфигурацией и эксплуатационными свойствами.

Технологические задачи включают в себя всю совокупность вопросов технологии переработки полимеров, обеспечивающих качество изделия.

1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАСТМАСС

1.1 Бытовые и производственные отходы

В Павлодарской области существует 41 санкционированный накопитель отходов, в том числе, на балансе предприятий – 23, на балансе местной администрации – 18 накопителей.

Утилизация ТБО производится только в виде захоронения. Работы по оценке влияния полигонов захоронения ТБО на окружающую среду не проводились.

Развитие современной промышленности и сферы услуг, а также расширяющееся использование биосферы и ее ресурсов, приводит к возрастающему вмешательству человека в материальные процессы, протекающие на планете. Связанные с этим планируемые и осознанные изменения материального состава (качества) окружающей среды направлены на улучшение условий жизни человека в техническом и социально-экономическом аспектах. В последние десятилетия в процессе развития технологии была оставлена без внимания опасность непреднамеренных побочных воздействий на человека, живую и неживую природу. Это можно, пожалуй, объяснить тем, что ранее считали, что природа обладает неограниченной способностью компенсировать воздействие человека, хотя уже столетия известны необратимые изменения окружающей среды, например, вырубки лесов с последующей эрозией почвы. Сегодня нельзя исключать непредвиденные воздействия на легко ранимые области экосферы в результате активной деятельности человека.

Человек создал для себя среду обитания, заполненную синтетическими веществами. Их воздействие на человека, другие организмы и окружающую среду зачастую неизвестно, и выявляется часто, тогда когда уже нанесен ощутимый ущерб или при чрезвычайных обстоятельствах, например, вдруг выясняется, что при горении вполне нейтральное вещество или материал образует ядовитые соединения.

В процессе своей хозяйственной деятельности человек производит различные вещества. Все производимые вещества с использованием как возобновимых, так и невозобновимых ресурсов можно разделить на четыре типа:

- исходные вещества (сырье);
- промежуточные вещества (возникающие или используемые в процессе производства);
- конечный продукт;
- побочный продукт (отход).

Отходы возникают на всех стадиях получения конечного продукта, а любой конечный продукт после потребления или использования становится отходом, поэтому конечный продукт можно назвать отложенным отходом.

Все отходы попадают в окружающую среду и включаются в биогеохимический круговорот веществ в биосфере. Многие химические продукты включаются человеком в биогеохимический круговорот в масштабах на много превышающих естественный круговорот. Некоторые вещества, направляемые человеком в окружающую среду, раньше отсутствовали в биосфере (например, хлорфторуглероды, плутоний, пластмассы и др.), поэтому естественные процессы достаточно долго не справляются с этими веществами.

Исследование газовыделений из разных композиций пластических масс показало, что наибольшая потеря летучих компонентов происходит в смесителе. В состав газовыделений входит ВХ, выделившийся из полимера,

и в основном летучие компоненты технологических примесей смол и пластификаторов, например, 1,2-ДХЭ, смолы С-70, метилгексан, 2-тилгексаналь, 2-этилгексанол и другие примеси.

Следует отметить, что при смене сырья изменяется состав примесей и соответственно состав газовыделений. Огромное количество различных примесей попадают в атмосферу. В определенном смысле загрязнением можно считать и изъятие из воздуха отдельных газовых ингредиентов (в частности, кислорода) крупными технологическими объектами. И дело не только в том, что попадающие в атмосферу газы, пыль, сера, свинец и другие вещества опасны для человеческого организма – они неблагоприятно влияют на круговороты многих компонентов на Земле. Загрязняющие и ядовитые вещества переносятся на большие расстояния, попадают с осадками в почву, поверхностные и подземные воды, в океаны, отравляют окружающую среду, отрицательно сказываются на получении растительной массы.

Винилхлорид является канцерогенным веществом, т.е. веществом, воздействие которого на организм при определённых условиях вызывает рак и другие опухоли.

Отходы из пластических масс нельзя сжигать в обычных мусоросжигательных печах. Для этой цели необходимо применять кислотостойкие установки, а НСl из абгазов - поглощать. Наибольшую опасность при сжигании изделий из пластических масс представляет образование очень токсичных диоксинов, ПДК которых установлен на уровне 10-12 - 10-14 мг/м³. Поэтому целесообразнее изделия из пластических масс возвращать на повторную переработку. Изделия из пластмасс должны иметь специальную маркировку, чтобы не попадать в обычные мусоросжигательные печи, так как именно утилизация отходов в настоящее время является фактором, сдерживающим расширение производства пластмасс.

Таким образом, при производстве пластических масс необходим постоянный контроль за содержанием ВХ в воздухе рабочей зоны. При внедрении изделий из пластических масс в народное хозяйство, для пищевых и медицинских целей необходима обязательная квалифицированная экспертиза состава выделяющихся токсичных веществ, их количественная оценка с использованием высокочувствительных и избирательных методов.

Отходы пластических масс целесообразнее направлять на повторную переработку, так как утилизация сопровождается образованием чрезвычайно токсичных диоксинов. Соблюдение указанных требований создаст предпосылки для более широкого применения изделий из пластмасс в быту, технике, медицинской и пищевой промышленности без ущерба для здоровья населения.

В результате постоянного увеличения объемов накапливаемых промышленных и твердых бытовых отходов и миграции загрязняющих веществ из-за необустроенности мест складирования и захоронения отходов, происходят негативные, в том числе необратимые, процессы.

Чтобы решить данную проблему необходимо: совершенствовать систему сбора, сортировки, утилизации, переработки и хранения твердых

бытовых отходов; строительство мусороперерабатывающего завода; создание полигона для захоронения промышленных отходов 1-2 класса опасности.

В 2006 году в области предприняты первые шаги по решению проблемы и начаты работы по разработке программы управления твердыми бытовыми отходами. Финансирование осуществляется из областного бюджета.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ

2.1. Строение полимеров

Полимеры состоят из повторяющихся групп атомов - звеньев исходного вещества - мономера, образующих молекулы в тысячи раз превышающих длину неполимерных соединений, такие молекулы называют макромолекулами. Чем больше звеньев в макромолекуле полимера (больше степень полимеризации), тем более прочен материал и более стоек к действию нагрева и растворителей. Из-за невозможности эффективной переработки малоплавкого и труднорастворимого полимера в ряде случаев получают сначала полуфабрикаты - полимеры со сравнительно низкой молекулярной массой - олигомеры, легко доводимые до высокомолекулярного уровня при дополнительной тепловой обработке одновременно с изготовлением изделия.

В зависимости от состава различают группы полимерных соединений: гомополимеры - полимеры, состоящие из одинаковых звеньев мономеров; сополимеры - полимеры, состоящие из разных исходных звеньев мономеров; элементоорганические - соединения с введенными в главную цепь или боковые цепи атомами кремния (кремнийорганические соединения), бора алюминия и др. Эти соединения обладают повышенной теплостойкостью.

Форма молекул может быть: линейная неразветвленная, допускающая плотную упаковку; разветвленную, труднее упаковываемая и дающая рыхлую структуру; сшитая - лестничная, сетчатая, паркетная, сшитая трехмерно-объемная, с густой сеткой поперечных химических связей.

У органических полимерных материалов макроструктура образована либо свернутыми в клубки (глобулы) гибкими макромолекулами, либо пачками-ламелями более жестких макромолекул, параллельно уложенных в несколько рядов, так как в этом случае они имеют термодинамически более выгодную форму, при которой значительная часть боковой поверхности прилегает друг к другу. На участках складывания образуются домены, а домены создают фибриллы, связанные проходными участками. Несколько доменов, соединяясь по плоскостям складывания, образуют первичные структурные элементы - кристаллы, из которых при охлаждении расплава возникают пластинчатые структуры - ламели. В процессе складывания ламелей концы молекул могут находиться в разных плоскостях; иногда эти концы молекул частично возвращаются в начальную плоскость - в этом случае они создают петли.

2.2. Свойства полимеров

Все свойства полимеров зависят от их химического состава и молекулярной массы. Прочность, твердость, температура перехода, диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность, электросопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь и другие свойства у различных полимеров изменяются в широком диапазоне (табл. 1).

Полимеры в твердом состоянии могут быть аморфными и кристаллическими. При нагревании аморфного полимера наблюдают три физических состояния: стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее. Эти состояния устанавливают на основании кривой термомеханического состояния. Аморфный полимер находится ниже температуры стеклования (T_c) в твердом агрегатном состоянии. При температуре выше T_c полимер находится в высокоэластичном состоянии; молекулярная подвижность при этом становится настолько большой, что структура в ближнем порядке успевает перестраиваться вслед за изменением температуры, а макромолекулы могут изгибаться под действием внешних сил. Общая деформация складывается в этом случае из упругой и запаздывающей высокоэластичной деформации. При упругой деформации изменяются средние межцентровые, межмолекулярные расстояния и валентные углы в полимерной цепи, при высокоэластичной деформации изменяется ориентация и перемещаются на значительные расстояния звенья гибких цепей.

Кристаллизирующийся полимер в зависимости от скорости охлаждения расплава полимера может проявлять два вида структур: аморфную и кристаллическую. При медленном охлаждении кристаллизирующихся полимеров совместная укладка отрезков макромолекул образует структуру макромолекул. Это затрудняет переход их из одной конфигурации в другую, из-за чего отсутствует гибкость макромолекул и нет высокоэластичного состояния. При быстром охлаждении кристаллические структуры не успевают полностью сформировываться и поэтому имеется между ними в переохлажденном полимере “замороженная” - аморфная структура. Эта аморфная структура при повторном нагреве до температуры выше температуры плавления ($T_{пл}$) создает вязкотекучее состояние.

Вязкотекучее состояние, характерное для аморфного и кристаллического состояния полимера, в основном, обеспечивает при течении полимера необходимые деформации путем последовательного движения сегментов. Вязкость полимера увеличивается с увеличением молекулярной массы полимера, увеличивается также при этом и давление формования изделий.

В заключении отметим, что с увеличением температуры до некоторой величины у полимерного материала начинается процесс термодеструкции - разложения материала.

Свойства полимеров, определяющие качество в процессе переработки:

1) реологические: а) вязкостные, определяющие процесс вязкого течения с развитием пластической деформации; б) высокоэластичные, определяющие процесс развития и накопления обратимой высокоэластичной деформации при формовании; в) релаксационные, определяющие

релаксацию (уменьшение) касательных и нормальных напряжений, высокоэластичной деформации и ориентированных макромолекулярных цепей;

2) стойкость полимеров к термоокислительной, гидролитической и механической деструкции в процессе формования под действием температуры, кислорода, влаги, механических напряжений;

3) теплофизические, определяющие изменение объема, нагрев и охлаждение изделия в процессе формования и фиксирования формы и размеров;

4) влажность, определяющая текучесть материала при формовании и качество изделия (вызывает гидролитическую деструкцию при формовании);

5) объемные характеристики сыпучих материалов в твердом состоянии (насыпная масса, сыпучесть, гранулометрический состав).

Вязкостные свойства расплава полимеров. Формование изделий из полимеров осуществляют в процессе их вязкого течения, сопровождающегося пластической деформацией. При этом тонкий слой материала, соприкасающийся с неподвижной стенкой инструмента, из-за прилипания к ней имеет нулевую скорость смещения (неподвижен), средний слой - наибольшую скорость смещения V ; в режиме установившегося течения связь между напряжением сдвига τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ линейная (закон Ньютона для вязких жидкостей): $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, где η - коэффициент вязкости или вязкость. Характер зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига представляют кривой течения, на которой выделяют участки: 1 - участок линейной зависимости, характерный только для низких напряжений сдвига; 2 - участок с нелинейной зависимостью, для которого характерно уменьшение вязкости при повышении напряжения сдвига; 3 - участок с высоким напряжением сдвига.

Улучшению течения материала способствуют увеличение температуры, увеличение напряжения сдвига, повышение количества влаги, снижение давления и уменьшение молекулярной массы расплава.

Многие свойства полимерных материалов в изделиях зависят от структуры, которую формирует процесс переработки. В зависимости от полимера и условий переработки в изделиях возникает аморфная или кристаллическая структура.

Структура изделия с аморфным полимером характеризуется определенной степенью ориентации участков цепных макромолекул и расположением ориентированных областей по сечению изделия вдоль направления сдвига (течения) материала. Это приводит к анизотропии свойств.

Структуру изделия с кристаллическим полимером характеризует определенная степень кристалличности (от 60 до 95%) и неравномерность кристаллических областей по сечению. Свойства таких изделий, полученных в разных условиях переработки, несмотря на морфологическую схожесть структуры, различны.

Показатели качества изделий из полимерных материалов зависят от свойств, условий подготовки, переработки и физической модификации

материала. Внешний вид изделий зависит от условий переработки, чистоты материала, влажности.

Диэлектрические показатели и химическая стойкость зависят от химической структуры и модификации полимера.

Механические свойства - прочность, ударная стойкость, деформация, жесткость, теплостойкость - зависят от надмолекулярной структуры, а коэффициент трения и износостойкость, стойкость к горению зависят от химической структуры и модификации.

Эксплуатационные свойства - размерная точность и размерная стабильность - зависят, как от химической структуры, молекулярных характеристик, технологических свойств, так и от технологии переработки и технологичности конструкции.

Термостабильность полимеров. Основным показателем в этом случае является деструкция.

Деструкция полимеров - это изменение строения макромолекул. Деструкция может протекать под действием тепла, кислорода, химических агентов (в том числе воды), света, излучений высокой энергии, механических напряжений и т.п., как от отдельного, так и от совокупности параметров. Она сопровождается уменьшением молекулярной массы, выделением газообразных и низкомолекулярных продуктов, изменением окраски и появлением запаха.

Деструкция может сопровождаться не только разрушением макромолекул, но и сшиванием их (структурированием), что вызывает увеличение массы и вязкости расплава. Следствием этого является нарушение всех свойств материала, снижение стабильности свойств изделий.

При переработке полимеров может происходить как термоокислительная, так и механическая деструкция, а у гигроскопических материалов еще и гидролиз.

2.3. Пластические массы

2.3.1. Классификация пластмасс

Признаками классификации пластмасс являются: назначение, вид наполнителя, эксплуатационные свойства и другие признаки.

Классификация пластмасс по эксплуатационному назначению: 1 - по применению, 2 - по совокупности параметров эксплуатационных свойств, 3 - по значению отдельных параметров эксплуатационных свойств.

По применению различают: 1 - пластмассы для работы при действии кратковременной или длительной механической нагрузки: стеклонанполненные композиции полипропилена ПП, этролы, пентапласт, полисульфон ПСФ, полиимид ПИ, материалы на основе кремнийорганических соединений и др.; 2 - пластмассы для работы при низких температурах (до минус 40-60 °С): полиэтилены ПЭ, сополимеры этилена СЭП, СЭБ, СЭВ, полипропилен морозостойкий, фторопласт ФТ, полисульфон ПСФ, полиимиды ПИ и др.; 3 - пластмассы антифрикционного назначения: фторопласты ФТ, полиимиды ПИ, текстолиты, полиамиды, фенопласты, полиформальдегид ПФ и др; 4 - пластмассы электро- и

радиотехнического назначения: полиэтилены ПЭ, полистиролы ПС, фторопласты ФТ, полисульфон ПСФ, полиимиды, отдельные марки эпоксидных и кремнийорганических материалов и др.; 5 - пластмассы для получения прозрачных изделий: полистирол ПС, прозрачные марки фторпласта ФТ, полиамидов 6,12, ПЭТФ, полисульфон ПСФ, эпоксидные смолы и др.; 6 - пластмассы тепло- и звукоизоляционного назначения: газонаполненные материалы на основе полиэтилена ПЭ, полистирола ПС, поливинилхлорида, полиуретана ПУР, полиимида ПИ, фенопласта, аминопласта и др.; 7 - пластмассы для работы в агрессивных средах: полиэтилены ПЭ, фторопласты ФТ, полипропилен ПП, поливинилхлорид ПВХ, полиимиды ПИ, полусольфон ПСФ и другие.

По совокупности параметров эксплуатационных свойств пластмассы делятся на две

большие группы: 1 - общетехнического назначения, 2 - инженерно-технического назначения.

Пластмассы общетехнического назначения имеют более низкие характеристики параметров эксплуатационных свойств, чем пластмассы инженерно-технического назначения. Пластмассы инженерно-технического назначения сохраняют высокие значения механических свойств не только при нормальной и повышенной температурах, но могут работать и при кратковременных нагрузках при повышенных температурах. Этого не обеспечивают пластмассы общетехнического назначения; они работают в ненагруженном или слабонагруженном состоянии при обычной и средних температурах (до 55 С). Пластмассы инженерно-технического назначения делят на группы, обеспечивающие определенные свойства в некотором интервале; различают пять групп пластмасс по этому классификационному признаку.

По значению отдельных параметров эксплуатационных свойств составляют ряды пластмасс для различных параметров эксплуатационных свойств. Порядок расположения пластмасс в рядах соответствует снижению параметра эксплуатационных свойств. Параметры классификации: электро- и радиотехнические свойства - объемное и поверхностное электросопротивление, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость, механические свойства - коэффициент трения, износа, Пуассона, линейного теплового расширения и другие.

В зависимости от применяемости наполнителя и степени его измельчения все материалы подразделяют на четыре группы: порошковые (пресспорошки), волокнистые, крошкообразные и слоистые.

В таблице № 1 приведены параметры некоторых свойств пластмасс.

Таблица 1
Значения параметров свойств некоторых типов пластмасс

№	Свойства	Пресспорошок	Волокнистые пластики	Слоистые пластики
1	Плотность, кг/м ³	1390-1850	1350-1950	1300-1880
2	Предел прочности, МПа	25-130	15-500	60-500
3	Твердость по Бринелю, НВ	180-500	200-450	-

4	Водопоглощение, %	0.07-0.8	0.2-1.8	-
5	Теплостойкость по Мартенсу, С	125-300	100-180	125-280
6	Диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц	3.2-10	6-10	5-8
7	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте : - 1 МГц - 50 Гц	0.004-0.01 0.12-0.1	- 0.04-0.12	- 0.002-0.5
8	Удельное сопротивление, ом ρ_v ρ_s	100-200000 -	0.1 - 100 10 - 2000	0.01-1000 -
9	Электрическая прочность, МВ/м	11-29	1.7-16	2-50

2.3.2. Технологические свойства

Технологические свойства пластмасс влияют на выбор метода их переработки. К технологическим свойствам пластмасс относят: текучесть, влажность, время отверждения, дисперсность, усадку, таблетуемость, объемные характеристики.

Текучесть характеризует способность материала к вязкому течению под полимера, выдавленной в течение 10 мин через стандартное сопло под давлением определенного груза при заданной температуре. Так для литья под давлением текучесть равна 1,2-3 г/10 мин, для нанесения покрытий используют полимеры с текучестью 7 г /10 мин. Текучесть реактопласта равна длине стержня в мм, отпрессованного в подогреваемой прессформе с каналом уменьшающегося поперечного сечения. Этот показатель текучести, хотя и является относительной величиной, позволяет предварительно установить метод переработки: при текучести по Рашигу 90-180 мм применяют литьевое прессование, при текучести 30-150 мм - прямое прессование.

Усадка характеризует изменение размеров при формовании изделия и термообработке:

$$U = (L_f - L_i) / L_f * 100 \% ; \quad U_d = (L - L_t) / L_f * 100 \% ;$$

где U - усадка после формования и охлаждения; U_d - дополнительная усадка после термообработки; L_f , L_i - размер формы и размер изделия после охлаждения; L , L_t - размер изделия до термообработки и после охлаждения.

Усадка изделий из реактопластов зависит от способа формования изделия и вида реакции сшивания: полимеризации или поликонденсации. Причем последняя сопровождается выделением побочного продукта - воды, которая под действием высокой температуры испаряется. Процесс усадки

протекает во времени; чем больше время выдержки, тем полнее протекает химическая реакция, а усадка изделия после извлечения из формы меньше. Однако после некоторого времени выдержки усадка при дальнейшем его увеличении остается постоянной. Влияние температуры на усадку: усадка увеличивается прямо пропорционально увеличению температуры. Усадка после обработки также зависит от влажности прессматериала и времени предварительного нагрева: с увеличением влажности усадка увеличивается, а с увеличением времени предварительного нагрева - уменьшается.

Усадка изделий из термопластов после формования связана с уменьшением плотности при понижении температуры до температуры эксплуатации.

Усадка полимера в различных направлениях по отношению к направлению течения для термо- и реактопластов различна, т.е. полимеры имеют анизотропию усадки. Усадка термопластов больше усадки реактопластов.

Содержание влаги и летучих веществ. Содержание влаги в прессматериалах и полимерах увеличивается при хранении в открытой таре из-за гигроскопичности материала или конденсации ее на поверхности. Содержание летучих веществ в полимерах зависит от содержания в них остаточного мономера и низкокипящих пластификаторов, которые при переработке могут переходить в газообразное состояние.

Оптимальное содержание влаги: у реактопластов 2,5 - 3,5%, у термопластов - сотые и тысячные доли процента.

Гранулометрический состав оценивают размерами частиц и однородностью. Этот показатель определяет производительность при подаче материала из бункера в зоны нагрева и равномерность нагрева материала при формовании, что предупреждает вздутия и неровности поверхности изделия.

Объемные характеристики материала: насыпная плотность, удельный объем, коэффициент уплотнения. (Удельный объем - величина, определяемая отношением объема материала к его массе; насыпная плотность - величина обратная удельному объему). Этот показатель определяет величину загрузочной камеры прессформы, бункера и некоторые размеры оборудования, а при переработке пресспорошков с большим удельным объемом уменьшается производительность из-за плохой теплопроводности таких порошков.

Таблетированность - это возможность спрессовывания прессматериала под действием внешних сил и сохранения полученной формы после снятия этих сил.

Термопластичные полимерные материалы перерабатывают в изделия в расплавленном состоянии. В одном и том же технологическом процессе переработки полимер дозируют, расплавляют, транспортируют, формуют и охлаждают до твердого состояния. В процессе переработки расплавов термопластов, представляющих собой нелинейные вязкоупругие жидкости, осуществляется их течение в каналах сложной геометрии в неизотермических условиях. Поэтому к технологическим свойствам термопластов относятся их реологические и теплофизические свойства, кинетика фазовых переходов, а

также объемные характеристики сыпучих материалов в твердом состоянии. Кривая течения, вязкость при фиксированной скорости сдвига и наибольшая ньютоновская вязкость используются для сравнительной характеристики сырья и математического моделирования технологических процессов, показатель текучести расплава (ПТР) - для сравнительной характеристики сырья и ориентировочного выбора способа переработки, константы и функции реологических уравнений состояния - для математического моделирования процессов, показатель текучести расплава при растяжении - для сравнительной характеристики сырья (тест на формуемость термопластов в волокна и пленки), потери давления на входе в канал - для математического моделирования процессов и сравнительной характеристики сырья, зависимость реологических свойств термопластов от температуры и гидростатического давления, функция диссипации и скорость скольжения расплава по стенке канала - для математического моделирования процессов, условия наступления неустойчивых режимов течения - для определения предельной скорости экструзии при заданных размерах формующего инструмента, кинетика фазовых переходов, температура стеклования и плавления, коэффициенты тепло- и температуропроводности, теплоемкость - для математического моделирования процессов, термостабильность расплава - для определения оптимального объема (размеров) агрегата для переработки термопластов, температурный интервал переработки - для ориентировочного выбора температурного режима переработки, допустимое содержание влаги и летучих в расплаве - для выбора режимов подготовки (сушки) сырья, плотность - для математического моделирования, насыпная плотность гранул и гранулометрический состав - для выбора дозаторов, математического моделирования, технологическая усадка - для математического моделирования, проектирования литьевых форм. В данном случае термин "математическое моделирование" употребляется в широком смысле и включает любые численные оценки.

Режим переработки и конструкция оборудования должны соответствовать технологическим свойствам сырья. Развитие вычислительной техники позволяет создавать сложные математические модели, которые с достаточной точностью описывают процессы переработки полимеров и являются средством оптимизации этих процессов и конструкции оборудования. Это сравнительно новое направление в методике проектирования технологии переработки предусматривает исследование технологических свойств термопластов с целью не только контроля качества и сравнительной характеристики сырья, но и математического моделирования процессов переработки (определения исходных данных для вычислительных программ) [1].

Кривая течения [2-4] является основной реологической характеристикой термопластов, которая при постоянной температуре расплава инвариантна для данного образца.

Кривая течения - функция $\tau = f(\dot{\gamma})$ или обратная ей $\dot{\gamma} = f^{-1}(\tau)$, где $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига, с-1; τ - напряжение сдвига в фиксированной точке потока, Па.

Кривую течения определяют с помощью вискозиметров различной конструкции - сдвиговых пластометров при низкой скорости сдвига (10^{-10} - 10^{-2} с $^{-1}$), ротационных вискозиметров при средней скорости сдвига (10^{-3} - 10 с $^{-1}$) и капиллярных вискозиметров при высокой скорости сдвига (10^{-1} - 10^5 с $^{-1}$). Во всех приборах реализуется так называемое вискозиметрическое течение, т.е. течение аналогичное в соответствующих системах координат простому плоскопараллельному сдвигу в декартовой системе координат.

Принципиально другим типом течения является течение растяжения - элонгационное течение. В общем случае свойства нелинейных вязкоупругих жидкостей при растяжении не могут быть определены экспериментальным путем при вискозиметрическом течении и наоборот.

При известной кривой течения для прямых каналов на участках установившегося течения могут быть вычислены напорно-расходные характеристики (зависимость давления, затрачиваемого на течение, от объемного расхода материала). Для круглой трубы формулы для их расчета имеют вид: $p = 2(\tau L/R)$, $Q = r \dot{\gamma} R^{3/4}$, $\lg \dot{\gamma} = \lg \dot{\gamma} - \lg (3 + d \lg \dot{\gamma} / d \lg \tau)$, где p - давление; Q - расход материала; L и R - длина и ширина канала соответственно; $\dot{\gamma}$ - эффективная (средняя) скорость сдвига; τ - напряжение сдвига на стенке канала. Формулы справедливы при $d \lg \dot{\gamma} / d (\lg \tau)^2$.

Для трубы другой формы напорно-расходные характеристики могут быть определены путем введения эффективного гидродинамического радиуса: $R = 2A/\Pi$, где A - площадь; Π - периметр поперечного сечения трубы.

Зависящее от соответствующего аргумента отношение напряжения к скорости сдвига, т.е. вязкость (или функция вязкости) является мерой диссипации энергии при течении, а кривая течения может быть представлена в следующем виде: $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ или $\eta = \eta(\tau)$.

Вязкость расплавов термопластов и композиций на их основе - невозрастающая функция соответствующего аргумента. Первая производная этой функции характеризует аномалию вязкости, при этом чем больше данная функция по абсолютной величине, тем более аномальной жидкостью является расплав полимера. При низкой скорости сдвига (10^{-10} - 10^{-2} с $^{-1}$) для большинства расплавов гомополимеров достигается область, в которой их вязкость перестает зависеть от скорости сдвига. Эта инвариантная константа материала - наибольшая ньютоновская вязкость (η_n) является известной характеристикой полимера. Экспериментально и теоретически доказано, что $\eta_n \approx M^{3.5}$, где M - молекулярная масса монодисперсного образца полимера, или так называемая средневязкостная молекулярная масса полидисперсного образца. Причем $M = (\sum \omega_i M_i^{3.5})^{1/3.5}$, где ω_i и M_i - содержание и молекулярная масса i -того монодисперсного компонента полидисперсного полимера. Существует критическая молекулярная масса - постоянная для данного гомополимера (M_c), ниже которой $\eta_n \approx M^\beta$, где $\beta \leq 1$. При $M < M_c$ перерабатывается уже не полимер, а олигомер. Наличие олигомерных фракций, состав и количество которых часто не контролируется в процессе синтеза промышленных полимеров, резко

изменяет технологические свойства сырья, в частности величину и аномалию вязкости.

Показатель текучести расплава [2-4]. рассмотрим установившееся течение аномально вязкой жидкости в канале длиной L и радиусом R . Пусть при объемном расходе материала Q перепад давления по длине канала L равен p . В этом случае напряжение сдвига на стенке канала $\tau_c = pR/2L$, а скорость сдвига на стенке канала $\dot{\gamma}_c = (\dot{\gamma}_{эфф}/4) [d \ln \dot{\gamma}_{эфф}/d \ln \tau_c]$, где $\dot{\gamma}_{эфф}$ - средняя скорость сдвига, $\dot{\gamma}_{эфф} = 4Q / \pi R^3$. Последняя формула - формула Муни-Рабиновича позволяет вычислить кривую течения. При этом предполагается, что жидкость не проскальзывает по стенке капилляра.

Расход материала при фиксированном стандартном давлении в процессе течения расплава через стандартный капилляр при определенной температуре называется показателем текучести расплава (ПТР). Анализ приведенных формул показывает, что величина ПТР представляет собой одну точку на кривой течения. Этот показатель является единственной стандартизированной реологической характеристикой расплава. Согласно ГОСТ , величину ПТР определяют на специализированном капиллярном вискозиметре - экструзионном пластометре ИИРТ. Прибор состоит из цилиндра с поршнем, на выходе из цилиндра установлен капилляр. Используют капилляр длиной в мм и диаметром 2 мм, диаметр штока - 9.5 мм.

В резервуар загружают полимер, термостатируют при заданной температуре и нагружают шток стандартными грузами. Измеряют массу m (в г) экструдированных прутков, выдавливаемых за выбранное фиксированное время τ (в с). Значения ПТР (в г/10 мин) вычисляют по формуле $ПТР = 600 m / \tau$. Для пересчета ПТР в точку на кривой течения выполняют простейшие арифметические действия и переводят массовый расход в объемный, для чего необходимо знать плотность расплава при температуре испытания.

Несмотря на условность данного показателя, по величине ПТР можно судить о консистенции материала. Если при известной фиксированной температуре переработки термопластичной композиции ПТР материала составляет 0.03 г/10 мин, его следует перерабатывать методом прессования. У экструзионных марок термопластов ПТР равен ≈ 0.3 г/10 мин (трубные марки) и 1.5 - 3.0 г/10 мин (производство пленок). Значения ПТР полимеров для литья под давлением достигают $\approx 5-20$ г/10 мин, для производства волокон - 15-30 г/10 мин.

Знать величину ПТР необходимо для контроля качества сырья. Для этого в соответствующих ГОСТ на полимеры приведены значения ПТР для данных марок полимеров и условия, при которых определяется ПТР: нагрузка и температура испытания (табл. 2).

Таблица 2.

Условия определения ПТР полимеров

Полимер	Температурный интервал переработки, К	Условия определения ПТР		Температурный интервал эксплуатации, К	Энергия активации и вязкого течения,
		нагрузка, Н	температура, К		

					кДж/моль
Полиэтилен высокой плотности (ГОСТ 16338-85)	473-533	50.0	463	173-343	25-32
Полиэтилен низкой плотности (ГОСТ 16337-77)	453-493	21.6	463	173-373	54-57
Полипропилен (ГОСТ 26996-86)	463-543	21.6	503	263-363	38-46
Полистирол (ГОСТ 20282-86)	453-513	50.0	473	233-343	96
Полимер	Температурный интервал переработки, К	Условия определения ПТР нагрузка, температура, Н К		Температурный интервал эксплуатации, К	Энергия активации и вязкого течения, кДж/моль
Ударопрочный полистирол (ОСТ 6-05-406-80)	453-503	50.0	473	233-343	73
АБС-пластик (ТУ 6-05-1587-84)	473-513	216.0	483	233-343	-
Сополимеры стирола марок МС, МСН (ГОСТ 122271-76)	453-503	100.0	473	233-238	-
Полиамид ПА-6 (ТУ 6-05-4-88)	503-543	21.6	508	223-353	38-54
Полиамид ПА-610 (ГОСТ 10589-87)	493-543	21.6	508	213-343	38-46
Полиамид ПА-12 (ОСТ 6-05-425-86)	513-553	21.6	508	213-333	43-62
Поликарбонат (ТУ 6-05-1668-80)	523-563	21.6	553	173-393	110-126
Полиформальдегид, сополимеры формальдегида (ТУ 6-05-1543-87)	463-493	21.6	463	213-343	21-25
Полиэтилентерефталат (ТУ 6-05-1984-85)	533-543	-	-	213-443	86-107
Полибутилентерефталат (ТУ 6-05-211-1951-83)	508-533	21.6	523	233-413	71-98
Полиметилметакрилат (ОСТ 6-01-38-81)	463-503	125.0	463	223-363	-
Полисульфон (ТУ 6-05-1969-84)	553-613	21.6	573	213-423	71-77
Полиарилат (ТУ 6-58-3644-89)	553-623	-	-	213-423	-

Константы и функции реологических уравнений состояния [1, 2, 5, 6]. Для описания течения расплава термопласта в каналах оборудования для их переработки используют общие уравнения сохранения массы, импульса и энергии с соответствующими граничными и начальными условиями. Дополнительно в этой системе уравнений должна быть указана связь между силами, действующими на расплав (тензором напряжений), и его деформацией (тензором деформаций): $T = N(F)$, где T - тензор напряжений; F - тензор деформаций; N - нелинейный функционал. Последнее уравнение представляет собой наиболее обобщенную формальную запись реологического уравнения состояния. Если N - линейный функционал, то это уравнение является уравнением состояния

линейных вязкоупругих сред. Если при описании течения пренебречь зависимостью плотности от давления, то данное уравнение представляет собой уравнение состояния несжимаемой жидкости. В этом случае T и F - девиаторы тензоров напряжений и деформаций соответственно.

Для описания реологических свойств расплавов термопластов необходимо конкретизировать вид функционала N . Экспериментальные и теоретические исследования направлены на определение вида связи T и F , наиболее адекватно описывающего реологические свойства реальной вязкоупругой жидкости. Формальная запись реологического уравнения состояния (без учета координат) не должна изменяться при изменении системы координат, в которой это уравнение записано. Этот принцип называется принципом "материальной объективности". Таким образом, если реологическое уравнение состояния включает определенные скаляры, векторы и тензоры, то при изменении системы координат их порядок должен сохраняться: скаляры остаются скалярами, тензоры n -ного ранга - тензорами n -ного ранга.

Независимо от конкретного вида реологического уравнения состояния оно должно описывать общие характеристики расплавов термопластов, в том числе упругость - способность расплавов под действием напряжений не только необратимо деформироваться (течь), но и накапливать обратимые деформации. Если течение установившееся, накопленная упругая деформация достигает постоянной величины. В отличие от идеально упругих сред равновесная обратимая деформация устанавливается не мгновенно, а в течение определенного времени. Поэтому такая деформация называется высокоэластической. Отношение приложенного напряжения к высокоэластической деформации - модуль высокоэластичности (G) является неубывающей функцией скорости сдвига. При низкой скорости сдвига (10^{-10} - 10^{-2} с $^{-1}$) параметр G ($\dot{\gamma}$) гомополимеров достигает постоянного значения G_0 . Для моодисперсных образцов определенного полимергомологического ряда G_0 не зависит от молекулярной массы. Величина G_0 с увеличением молекулярно-массового распределения (ММР) снижается в 5-15 раз по сравнению с G_0 моодисперсных аналогов. Варьируя ММР полимера, можно регулировать способность расплава обратимо деформироваться под действием приложенного напряжения.

Расплавы термопластов и композиций на их основе при деформировании сохраняют "память" о своем исходном напряженном состоянии. Это означает, что напряженное состояние расплава полимера в данный момент времени зависит не только от внешних воздействий в этот момент, но и от закономерностей изменения внешних воздействий в предыдущие моменты времени. Это свойство описывает функция "памяти" - убывающая функция соответствующего аргумента, а аргументом служим разность между текущим и предыдущим моментом времени. Чем больше эта разность, тем слабее "память" и меньше влияние прошлого на настоящее.

Явление "памяти" можно описать с использованием других терминов, так как расплавы термопластов представляют собой релаксирующие вязкоупругие жидкости. Формально время релаксации - это время, за которое приложенное к жидкости напряжение снижается в e раз (e - основание

натурального логарифма). Расплавы полимеров имеют спектр времен релаксации, который представляет собой функцию распределения этих времен. Удобной мерой "памяти" служит наибольшее время релаксации $\theta_0 = \eta_0/G_0$.

Для воды $\theta_0 \approx 10^{-9}$ с, для стали $\theta_0 \approx 1060$ с, поэтому воду, как правило, можно рассматривать как жидкость, а сталь - как идеально упругое тело, поскольку при реальной скорости внешних воздействий напряжения в воде релаксируют очень быстро, а в стали практически не релаксируют. Скорость внешних воздействий в реальных процессах переработки соизмерима с временем релаксации расплавов, а при течении, например, в литниковых каналах она значительно выше. Процессы переработки термопластов являются кинетически неравновесными.

При сдвиговом течении вязкой несжимаемой жидкости имеется одна не равная нулю компонента девиатора напряжений (тензора напряжений за вычетом гидростатического давления) - касательное напряжение τ_{12} . При течении расплавов полимеров диагональные компоненты (нормальные напряжения) не равны нулю. Следовательно, для описания движения расплавов полимеров даже при одномерном сдвиговом течении недостаточно знания кривой течения, необходимо описать также зависимость нормальных напряжений от скорости сдвига: $\sigma_{11}(\dot{\gamma})$, $\sigma_{22}(\dot{\gamma})$, $\sigma_{33}(\dot{\gamma})$. При этом $\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = 0$ и, следовательно, достаточно знать только две функции. Принято: $\sigma_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ - первая разность нормальных напряжений; $\sigma_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}$ - вторая разность нормальных напряжений.

По аналогии с вязкостью можно ввести первый и второй коэффициенты нормальных напряжений: $\xi(\dot{\gamma}) = \sigma_1/2\dot{\gamma}^2$, $\beta(\dot{\gamma}) = \sigma_2/2\dot{\gamma}^2$.

Наличие не равных нулю нормальных напряжений обуславливает значительные эффекты при течении расплавов полимеров. Так, если расплав поместить между двумя вращающимися относительно друг друга дисками, возникает сила, раздвигающая диски. Если плоскости дисков фиксировать, полимер подавать с торца дисков, а выпускное отверстие сделать в центре одного из дисков, расплав будет транспортироваться через это отверстие. Такое устройство называется дисковым экструдером и широко применяется при переработке полимеров.

Экспериментально доказано, что $\sigma_2 \ll \sigma_1$. Поэтому для описания вискозиметрического течения используют, как правило, только две функции - вязкость и первую разность нормальных напряжений.

При низкой скорости сдвига параметр ξ достигает постоянного значения ξ_0 ($\xi_0 = \eta_0/G_0$). Величина ξ_0 зависит от молекулярной массы термопласта в седьмой степени.

Растяжение расплавов полимеров [2, 7, 8]. Течение растяжения (элонгационное течение) - особый тип течения, реализуемый в производстве волокон и пленок. Формально доказано, что в общем случае невозможно описать растяжение на основании результатов вискозиметрических экспериментов. Поэтому реологическое уравнение состояния, предложенное для описания любых типов течения, нуждается в проверке его адекватности в условиях как вискозиметрического, так и элонгационного течения.

Экспериментально установлено, что могут существовать расплавы полимеров с одинаковыми кривыми течения и одним и тем же характером зависимости вязкости от температуры, но обладающие различными свойствами при растяжении. В связи с этим разработан специальный тест на растяжение расплавов, характеризующий способность полимеров к формованию в волокна и пленки - показатель растяжения расплава (ПРР). Эксперимент проводят по следующей методике. В ванну с термостатирующей жидкостью помещают цилиндрический образец полимера. Один конец образца закрепляют неподвижно, а к другому прикладывают постоянную нагрузку. За величину ПРР принимают время, за которое образец растягивается до заданной длины при фиксированной нагрузке. Для каждой марки полимера следует выбирать определенную длину образца и нагрузку. В этом случае можно оценить разброс значений ПРР различных партий полимера одной марки, который может достигать несколько порядков. Этот метод позволяет по импортному аналогу выбрать тип отечественного сырья, а также контролировать его качество при поставке разных партий сырья одной марки, предназначенного для получения пленок или волокон.

При термоформовании или раздувном формовании важным свойством расплавов термопластов является прочность. При большой скорости деформирования напряжения в расплаве не успевают релаксировать и полимер приобретает способность разрушаться по механизму разрушения сшитых каучуков - резин.

Условия разрушения при одноосном растяжении (соотношение между прочностью при разрыве и обратимой деформацией при разрушении) не зависят от приложенной нагрузки и могут быть определены на приборах для измерения ПРР. В зависимости от реологических свойств расплавов возможно несколько условий разрушения: достижение критической обратимой деформации (поликарбонаты); достижение критической накопленной энергии разрушения (расплавы, содержащие дисперсный наполнитель); более сложное условие:

$$\sigma_p / (\varepsilon_p - \varepsilon^*) = \text{const} \quad (\varepsilon_p > \varepsilon^*)$$

где σ_p , ε_p - прочность при разрыве и обратимая деформация при разрушении соответственно; ε^* - "критическая" обратимая деформация, ниже которой вероятность разрушения равна нулю (ударопрочный полистирол, полибутадиен, полиизопрен).

Во всех случаях тест, определяющий прочность расплавов при одноосном растяжении характеризует возможность переработки данного термопласта методом термоформования и аналогичными методами. С его помощью можно определить условия при которых листовая заготовка будет формоваться без трещин.

Потери давления на входе в канал [6]. каналы перерабатывающего оборудования имеют конечную длину, т.е. при определении потерь давления на течение в таких каналах нельзя пренебрегать потерями давления на входе в канал и выходе из него. Рассмотрим прямой канал, состоящий из цилиндрического резервуара диаметром D и капилляра $d < D$. При течении

любой жидкости с постоянным расходом через такой канал в зоне его сужения затрачивается дополнительная кинетическая энергия, необходимая для измерения средней скорости течения и профиля скоростей.

Поскольку расплавы термопластов представляют собой упругие жидкости, при их течении в зоне сужения канала необходимы затраты дополнительной энергии на обратимое деформирование жидкости. Как правило, для расплавов термопластов эта энергия значительно больше кинетической поправки. Потери давления на входе в канал ($p_{вх}$) составляют основную долю общих потерь давления при течении расплавов полимеров через фильеры, в точечные впуски литевых каналов.

Для измерения величины $p_{вх}$ проводят серию экспериментов на капиллярном вискозиметре с фиксированным диаметром резервуара и различными капиллярами диаметром d и длиной l_i . Из общего массива данных выбирают результаты экспериментов, соответствующих фиксированному значению $\dot{\gamma}_0$ и для этих результатов строят график зависимости

$p = p(l_i / d)$, где p - полные потери давления. Тогда величина $p(l_i / d = 0)$ является функцией $p_{вх}(\dot{\gamma}_0)$. Строя аналогичные графики для другой скорости сдвига, можно определить функцию $p_{вх}(\dot{\gamma})$.

При фиксированном значении $\dot{\gamma}$ величина $p_{вх}$ зависит от соотношения D/d . При $D/d = 1$ $p_{вх} = 0$, а при $D/d = \infty$ $p_{вх} = p_{вх}(\infty)$. Зависимость $p(D/d)$ описывается выпуклой кривой. Как правило, при $D/d \geq 6$ $p_{вх} \approx p_{вх}(\infty)$.

Поскольку $p_{вх}$ зависит от упругих свойств расплава, функция $p_{вх}(\dot{\gamma})$ является сравнительной характеристикой технологических свойств сырья, т.е. два образца могут иметь одинаковые кривые течения, но разные функции $p_{вх}(\dot{\gamma})$.

Зависимость реологических свойств термопластов от температуры и давления [2, 4, 9]. текучесть жидкостей обусловлена наличием в них свободного объема. Приближенное выражение (формула Дулитла) для ее описания имеет вид: $\eta_n = A \exp(BV/V_f)$, где F и B - константы; V - удельный объем расплава; V_f - свободный объем. Полагают, что при изменении температуры и давления изменяется только свободный объем, а занятый макромолекулами полимера объем остается постоянным. Зависимость η_n от температуры и давления получают путем конкретизации функции $V_f = V_f(p, T)$. Как видно из формулы Дулитла, значения η_n снижаются с повышением температуры и возрастают с увеличением гидростатического давления, поскольку величина V_f является возрастающей функцией температуры и убывающей функцией давления. Конкретный вид функции $V_f(p, T)$ можно определить на основании зависимости плотности полимера от температуры и давления. Полагают, что V_f не изменяется при температуре ниже температуры стеклования (T_c) и линейно увеличивается с повышением температуры выше T_c в соответствии с выражением: $V_f = V_{f,c} [1 + \alpha_0 (T - T_c)]$, где $V_{f,c}$ - свободный объем полимера при T_c ; $\alpha_0 = \alpha_f - \alpha_c$ - разность коэффициентов линейного теплового расширения при температуре ниже T_c (α_c) и выше T_c (α_f).

Подставляя выражение для описания зависимости V_f от температуры в уравнение Дулитла, получим формулу Вильямса-Ланделла-Ферри:

$$\ln \eta_n(T) = \ln \eta_n(T_g) + \frac{C_{1c}(T - T_g)}{C_{2c}(T - T_g)}$$

где C_{1c} и C_{2c} - константы, которые выражаются через коэффициент линейного теплового расширения и свободный объем полимера; $\ln \eta_n(T)$ - ньютоновская вязкость при температуре стеклования.

Для большой группы термопластов константы C_{1c} и C_{2c} универсальны и равны 17.44 и 51.6 К соответственно. Вместо T_g можно использовать любую другую температуру приведения. Пусть температура приведения $T_p = T_g + \delta$. Тогда:

$$\ln \eta_n(T) = \ln \eta_n(T_p) + \frac{C_{1n}(T - T_p)}{C_{2n}(T - T_p)}$$

$$C_{1n} = \frac{C_{1c} C_{2c}}{C_{2c} + \delta}, \quad C_{2n} = C_{2c} + \delta$$

Перепишем формулу Вильямса-Ланделла-Ферри в виде:

$$\ln \eta_n(T) = [\ln \eta_n(T_g) + C_{1c}] - \frac{C_{1c} C_{2c}}{T - (T_g - C_{2c})}$$

Обозначим $[\ln \eta_n(T_g) + C_{1c}] = A$, $C_{1c}C_{2c} = -B$, $T_g - C_{2c} = T_0$ и получим другое известное выражение для описания зависимости η_n от температуры - формулу Фалчера-Таммана: $\ln \eta_n(T) = A + (B/T - T_0)$. При $T \gg T_0$ получим формулу Аррениуса: $\eta_n(T) = K e^{E/RT}$, где R - универсальная газовая постоянная; E - энергия активации вязкого течения (см. табл. 1).

Анализ приведенных формул показывает, что при $T \gg T_g$ зависимость $\ln \eta_n$ от $T-1$ становится линейной. Так, T_g полиэтиленов ниже 173 К (табл. 2), их температура кристаллизации - ≈ 373 К, а температура переработки - ≈ 473 К. Следовательно, для полиэтиленов характерна аррениусовская зависимость η_n от температуры. Определение констант уравнения Вильямса-Ланделла-Ферри или Фалчера-Таммана из вискозиметрических данных невозможно, так как степень отклонения зависимости $\ln \eta_n(T-1)$ от линейной значительно меньше точности эксперимента. В то же время такие термопласты, как полистирол и сополимеры на его основе, имеют нелинейный характер этой зависимости в области температур переработки. В узком интервале температур эту зависимость можно считать линейной только приближенно. Величина E полимеров, у которых $M > M_c$, не зависит от их молекулярной массы. Для данного гомополимера этот показатель является константой. С уменьшением молекулярной массы ниже M_c значение E снижается. Следовательно, наличие в полидисперсном образце олигомерных фракций существенно изменяет характер зависимости η_n термопласта от температуры.

Рассмотрим две кривые течения одного и того же образца термопласта при температуре T и T_0 . Используем кривую течения вида $\eta = \eta(\tau)$. В двойных логарифмических координатах одна кривая может быть совмещена с другой путем плоскопараллельного сдвига вдоль осей $\ln \eta$ и $\lg \tau$. Этот принцип суперпозиции выполняется для расплавов промышленных термопластов.

Сдвиг по оси $\ln \eta$ равен логарифму изменения η_n при изменении температуры от T до T_0 , сдвиг по оси $\lg \tau - \approx \lg (T/T_0)$. В узком интервале температур переработки этот сдвиг довольно мал. Экспериментально установлено, что величина E при произвольном фиксированном значении $\tau - E(\tau)$ отличается от величины $E(0)$, определенной для ньютоновской области, не более чем на 4 кДж/моль. Для оценки E при фиксированной скорости сдвига - $E(\dot{\gamma})$ используют формулу Бестула-Белчера:

$$E(\tau) / E(\dot{\gamma}) = 1 - \dot{\gamma} (\partial \eta / \partial \tau)$$

где

$$E(\tau) = \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T^{-1})} \right|_{\tau = \text{const}}; \quad E(\dot{\gamma}) = \left. \frac{\partial \ln \eta}{\partial (T^{-1})} \right|_{\dot{\gamma} = \text{const}}$$

Более простую формулу можно получить при описании кривой течения степенным законом: $\tau = k \dot{\gamma}^n$, $E(\dot{\gamma}) = n E(\tau)$.

Потери давления на входе в канал и первая разность нормальных напряжений зависят от температуры в большей степени. В этом случае возможно использование приведенных формул Аррениуса и Бестула-Белчера с формальной заменой параметра η_n на $r_{вх}$ или ξ .

Расплавы термопластов являются малосжимаемыми средами. Поэтому из уравнения Дулитла следует:

$\eta_n(p) = \eta_n(0) e^{\beta p}$, где β - пьезокоэффициент вязкости; p - гидростатическое давление. Экспериментально доказано, что

$r_{вх}(p) = r_{вх}(0) e^{2\beta p}$. Величина β - константа для рассматриваемого полимергомологического ряда и мало изменяется в зависимости от τ . Учет зависимости вязкости и потерь давления на входе в канал от гидростатического давления необходим при анализе процессов литья при высоком давлении и расчете точечных впусков.

Влияние давления на реологические свойства полистирола, поликарбоната и полисульфона становится достаточно значительным при $p > 30$ МПа, полиэтилена - при $p \geq 100$ МПа. Так, при общем перепаде давления в канале ($L/D = 100$), равном 90 МПа, вклад величины $r_{вх}$ составляет 70 МПа. Значения β определяют на специальных капиллярных вискозиметрах с противодавлением методом Вистовера, функции $\eta(p)$ и $r_{вх}(p)$ - на капиллярных вискозиметрах с датчиками давления, расположенными вдоль оси капилляра.

Таблица 3

Теплофизические свойства полимеров

Полимер	c , кДж/кг К	λ , Вт/м К	a , 10 м/с	$T_{пл}$, К	T_c , К	Теплота плавления, кДж/моль
Полиэтилен высокой плотности	1.8 - 2.4 2.5 - 4.3	293-373 К 0.4 - 0.50	1.9 - 2.5 1.0 - 1.3	393-404	143	7.54 - 8.38

Полиэтилен низкой плотности	2.0 - 3.5 2.4 - 4.0	293-343 К 0.29 - 0.42 0.28 - 0.38	1.4 - 1.6 1.1 - 1.2	376-388	138	-
Полипропилен	1.7 - 1.9	293-403 К 0.12 - 0.25	1.3	433-445	277	8.79 - 10.89
Полистирол	1.2 - 1.8	293-368 К 0.14 - 0.18	1.1 - 1.3	-	373	8.38 - 10.00
Полиамид ПА-6	1.7 - 2.5	293-423 К 0.27 - 0.28	1.0 - 1.6	488-501	223	21.78 - 23.46
Полиамид ПА-610	1.8 - 2.0	293-423 К 0.19 - 0.20	1.0 - 1.6	486-495	-	54.47 - 56.56
Полиамид ПА-12	1.9 - 2.0	293-423 К 0.27 - 0.28	0.9 - 1.3	451 - 453	-	-
Полиамид ПА-66	-	293-423 К 0.25	2.4	540	214	44.40 - 46.00
Поликарбонат	1.2 - 2.4	293-423 К 0.20 - 0.28	1.5 - 2.7	493 - 513	416 - 424	-
Полиформальдегид и сополимеры формальдегида	1.2 - 2.3	293-423 К 0.18 - 0.30	0.8 - 1.4	446 - 453	151	7.12
Полиэтилентерефталат	1.0 - 2.3	293-513 К 0.21 - 0.28	1.0 - 1.6	498 - 540	347	22.62 - 24.30
Полибутилентерефталат	2.2 - 2.6 2.7 - 3.5	293-473 К 0.25 - 0.30 0.29 - 0.34	1.1 - 1.3 1.1 - 1.4	496 - 500	316	-
Полиметилметакрилат	1.3 - 1.7	293-360 К 0.19 - 0.20	0.9 - 1.1	-	368 - 378	-
Полисульфон	2.5 - 4.0	293 К 0.20 - 0.22	0.6 - 1.7	-	463 - 468	-

Условия наступления неустойчивых режимов течения [2, 5]. При большой скорости деформирования напряжения в расплаве не успевают релаксировать, что обуславливает неустойчивость течения в каналах перерабатывающего оборудования, отличающуюся от явления турбулентности, наблюдаемого при течении низкомолекулярных жидкостей. Такая неустойчивость течения наступает при числе Рейнольдса (Re) на несколько порядков меньше критической величины Re при переходе от ламинарного режима течения к турбулентному.

При достижении неустойчивого режима течения в процессе переработки термопластов качество экструдата резко снижается, наблюдаются колебания давления и расхода материала, а также другие нежелательные явления. Критическая скорость наступления неустойчивого режима течения определяет верхний допустимый предел скорости экструзии при заданных размерах формующего инструмента.

Возможны два принципиально различных типа неустойчивого течения. Первый - "срыв" течения связан с переходом полимера в вынужденное высокоэластическое состояние под действием больших скоростей и напряжений сдвига. Критерием оценки неустойчивости такого типа является критическое напряжение сдвига ($\tau_{кр}$). В этой точке на кривой течения появляется разрыв. Наблюдается резкое повышение скорости деформирования (на несколько порядков) в узком интервале скоростей сдвига. Расплав полимера не течет в канале, а скользит по его стенкам, что характерно для монодисперсных полимеров. В этом случае величина $\tau_{кр}$ является константой для данного полимергомологического ряда и равна значению динамического модуля упругости на плато высокоэластичности.

Как правило, $\tau_{кр} = 105 - 106$ Па. Явление "срыва" наблюдается также при течении наполненных термопластов и переработке концентрированных растворов полимеров.

При "мокром" смешении, например, твердых ингредиентов в растворителе в процессе синтеза полиимидов при напряжении на лопастях мешалки выше $\tau_{кр}$ перемешивание прекращается и лопасти мешалки проскальзывают по неподвижному раствору. Автоматическое регулирование таких процессов следует осуществлять по максимальному крутящему моменту, а не максимальной скорости вращения.

При $\tau < \tau_{кр}$ расплавы термопластов характеризуются, как правило, высокой адгезией к внутренним поверхностям перерабатывающего оборудования. Исключение составляют наполненные термопласты, а также термопласты, содержащие остаток растворителя после синтеза или олигомерные фракции, например, полипропилен, из которого не полностью удалены изопропиловый спирт и (или) изотактическая фракция. При переработке смеси двух полимеров, значительно различающихся по вязкости, маловязкий компонент (плохой растворитель, олигомерная фракция или полимер с низкой вязкостью) отжимается к стенке канала, а более вязкий компонент в потоке расплава не только течет, но и проскальзывает вдоль стенки канала.

Рассмотрим нормированную напорно-расходную характеристику круглого канала: $\dot{\gamma}_{эф} = 4Q/\pi R^3 = 4v_{ж}R$; $\tau = pR/2L$; p - потери давления на течение в канале, $p = p_{общ} - p_{вх}$; $v_{ж}$ - средняя скорость жидкости. При отсутствии проскальзывания по стенке канала зависимость $\dot{\gamma}_{эф}(\tau)$ одинакова для всех круглых каналов. Примем, что скорость проскальзывания ($v_{ст}$) не равна нулю. Тогда полный расход материала ($Q_{п}$) можно вычислить по уравнению:

$$Q_{п} = \pi R^2 v_{ст} + \frac{\dot{\gamma}_{эф} \pi R^3}{4}$$

Первый член правой части этого уравнения описывает движение расплава как целого, второй член - течение расплава. Преобразуя уравнение, получим:

$$\frac{4v_{ст}}{R} = \frac{4Q_{п}}{\pi R^3} - \dot{\gamma}_{эф}$$

Из левой части последнего уравнения следует, что при бесконечно большой поверхности канала ($R \rightarrow \infty$) проскальзывание исключается и $Q_{п} = Q$.

Таким образом, при любом фиксированном значении τ и построении зависимости $\dot{\gamma} = 4Q_{п}/\pi R^3$ от $1/R$ получим, что $\dot{\gamma}_{п}(0) = \dot{\gamma}_{эф}$ при соответствующей величине τ . Зная $\dot{\gamma}_{эф}$, можно вычислить $v_{ст}$ при заданных значениях R и τ . Таким путем удалось доказать, что в условиях "срыва" течения $\dot{\gamma}_{эф} = 0$ и расплав не течет, а скользит по стенке канала.

Возможен также другой тип неустойчивости - разрушение расплава. Под действием растягивающих напряжений на входе в канал расплав разрушается по механизму, описанному в разделе "растяжение расплавов полимеров". При этом поток жидкости теряет сплошность. При постоянном

объемном расходе наблюдается колебание давления и из канала выходит негладкий экструдат. Для оценки наступления нерегулярного режима течения этого типа следует использовать поправку $e = \rho v x / 2 \tau$. Критическая величина входовой поправки ($e_{кр}$) не зависит от температуры расплава, гидростатического давления, объемного содержания дисперсного наполнителя в расплаве, условий затекания расплава в каналы разной геометрической формы и определяется только типом полимера матрицы. Значение $e_{кр}$ составляет, как правило, 6-7.

Теплофизические свойства расплавов термопластов [3, 4, 14]. Процессы переработки термопластов являются неизотермическими процессами, для описания которых необходимо знание теплофизических свойств расплавов термопластов.

Теплоемкость (c) термопластов близка по порядку величины для большинства термопластов (см. табл. 2). Для практической оценки можно считать, что величина c не зависит от гидростатического давления, незначительно увеличивается (на 15-30 %) с возрастанием температуры на 373 К в областях выше и ниже областей температурных переходов и резко повышается (в 5-10 раз) в области плавления полимера.

Коэффициенты теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) также имеют близкие значения для большинства промышленных полимеров (см. табл. 2). Величина λ термопластов в стеклообразном состоянии увеличивается с повышением температуры, а у расплавов термопластов она практически не изменяется. У поликристаллических полимеров значения λ снижаются с возрастанием температуры. Чем меньше степень кристалличности полимера, тем ниже его λ . Во всех случаях величина λ изменяется на 30-40%.

При ориентации полимеров λ становится анизотропной величиной. Значение λ твердых термопластов возрастает в направлении ориентации в 5-10 раз по сравнению с λ неориентированного образца и снижается на 20-30% в направлении, перпендикулярном ориентации. Полагают, что аналогичное явление должно наблюдаться в расплавах полимеров, т.е. величина λ должна зависеть от накопленной обратимой деформации. Однако это предположение экспериментально не доказано из-за отсутствия приборов для измерения анизотропии теплопроводности в расплавах термопластов.

Для термопластов $a = \lambda / \rho c$, где ρ - плотность расплава полимера.

Приближенные значения коэффициентов сжимаемости расплавов и теплового линейного расширения составляют $1.5 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ соответственно, поэтому ошибки, вносимые предположением о постоянстве ρ термопластов в расплавленном состоянии и независимости этой величины от гидростатического давления и температуры, малы. Значения ρ ряда термопластов в блоке приведены в таблице 4.

Кинетика и температура фазовых переходов [1, 3, 4, 14]. Температура плавления ($T_{пл}$) и T_c имеют строгий физический смысл температурных точек фазовых переходов первого и второго рода соответственно, если их определять следующим образом. Измерим T_c или $T_{пл}$, снижая температуру с постоянной скоростью v (град/мин), и построим зависимость $T_c(v)$ или $T_{пл}(v)$. Тогда:

$$T_c = \lim_{v \rightarrow 0} T_c(v) \quad \text{и} \quad T_{пл} = \lim_{v \rightarrow 0} T_{пл}(v)$$

Полученные значения T_c и $T_{пл}$ приведены в таблице 3.

При определении T_c необходимо учитывать и другие факторы. Вследствие релаксационной природы полимеров их T_c зависит не только от скорости сканирования температуры, но и от приложенного напряжения. За величину T_c следует принимать $\lim_{\sigma \rightarrow 0} T_c(\sigma)$, где σ - напряжение. При температуре несколько выше T_c вязкость термопластов очень высока и деформации, развивающиеся в полимерах, практически полностью обратимы. Такое состояние термопласта называется высокоэластическим. Температурный интервал, в котором термопласт находится в высокоэластическом состоянии, не может быть точно определен, поскольку он зависит от приложенного напряжения - скорости деформирования, однако именно в этом интервале осуществляется ориентация волокон и пленок. На практике этот температурный интервал целесообразно определять термомеханическим методом. Образец нагружают (возможно приложение растягивающих напряжений) или вдавливание твердого индентора в поверхность образца под действием постоянного груза) и повышают температуру, например с постоянной скоростью. Измеряют деформацию образца в зависимости от температуры. На кривых полученных зависимостей имеются две характерные температурные точки: точка расстекловывания полимера и точка его размягчения. В частности, при вдавливании индентора наблюдается резкое увеличение угла наклона кривой в первой точке, во второй точке кривая проходит через максимум (индентор начинает вдавливаться в поверхность образца).

Величина $T_{пл}$ также зависит от напряженного состояния полимера. Она возрастает с увеличением обратимой деформации в расплаве (e). При этом $T_{пл} = T_{пл}(e)$. Для оценки величины $T_{пл}(e)$ можно использовать выражение: $\Delta S \cdot T_{пл}(e) = \text{const}$, где ΔS - удельный прирост энтропии расплава за счет обратимой деформации. При температуре выше $T_{пл}$ или $T_{пл}(e)$ и ниже T_c кристаллизация полимера невозможна. Температурный интервал кристаллизации ($\Delta T_{кр}$) можно определить из эмпирического соотношения: $0.5 T_{пл} < T_c < 0.67 T_{пл}$. Тогда $\Delta T_{кр} = (0.50 - 0.33) T_{пл}$. Скорость кристаллизации в этом интервале достигает максимума при температуре $T_{\text{макс}} = (0.82 - 0.83) T_{пл}$. В приведенных соотношениях T - абсолютная температура.

Для оценки скорости кристаллизации целесообразно использовать период полукристаллизации ($\tau_{0.5}$) при температуре $T_{\text{макс}}$. Так $\tau_{0.5}$ полиэтилентерефталата (лавсана) составляет 1.26 мин, а полиамида ПА-66 (найлона) - 0.085 мин.

При анализе процессов переработки термопластов следует учитывать из вязкость при температуре переработки в сочетании со скоростью кристаллизации. Из маловязких быстрокристаллизующихся полимеров, в частности полиамидов, трудно изготавливать рукавные пленки, однако этот процесс легко реализуется при переработке высоковязких быстрокристаллизующихся термопластов - полиэтиленов. Маловязкий

лавсан - идеальное сырье для производства литевых изделий, но он медленно кристаллизуется, и для ускорения кристаллизации в него вводят, например, полиэтилен. К высоковязким медленно кристаллизующимся термопластам относятся полистирол и поликарбонат, у которых значения $\tau_{0.5}$ достигают нескольких месяцев. Степень кристалличности изделий из этих термопластов пренебрежимо мала, поэтому они обладают очень низкой по сравнению с кристаллизующимися термопластами ударной вязкостью.

Кинетику кристаллизации исследуют dilatометрическими методами или на dilatодифференциальных сканирующих калориметрах.

Определение температурных интервалов переработки и подготовка сырья [1,12]. Промышленные термопласты имеют ограниченный температурный интервал переработки - от $T_{пл}$ до температуры деструкции $T_{дест}$. Величина $T_{дест}$ определяет верхнюю границу температурного интервала переработки (см. табл. 1) Этот интервал очень узок у термопластов, синтезированных методом поликонденсации. При переработке этих полимеров невозможно регулировать вязкостные свойства расплавов термопластов путем изменения температуры.

Величина $T_{дест}$ условна и зависит от способа ее определения. В ряде случаев достаточно измерить $T_{дест}$ как температуру, при которой наблюдается определенная потеря массы образца при дифференциально-термическом анализе. Более тонким методом является вискозиметрический. В этом случае о термостабильности термопласта судят по изменению вязкости или ПТР. При проведении экспериментов при различной постоянной температуре по изменению вязкости во времени можно судить о кинетике химических превращений, происходящих в расплаве при определенной температуре. Исходя из требований к готовому изделию и стабильности технологического процесса можно задаваться величиной допустимого относительного изменения вязкости при выбранной температуре переработки. Время, за которое происходит это изменение, является допустимым временем пребывания термопласта в каналах перерабатывающего оборудования. Умножая заданную производительность непрерывного процесса на допустимое время пребывания, определяют оптимальный объем агрегата для переработки термопластов.

Значительное влияние на реологические свойства термопластов и термостабильность расплавов оказывают содержащиеся в сырье летучие и влага. Как правило, количество влаги и летучих определяют по потере массы образца после его выдержки при заданной температуре в вакууме. Во многих случаях содержащаяся в термопласте влага вызывает гидролитическую деструкцию расплава (поликонденсационные полимеры). Этот процесс может быть исследован вискозиметрическими методами аналогично определению времени термостабильности. В табл. 4 приведены допустимое содержание влаги, летучих и рекомендуемые режимы сушки гранул различных термопластов.

Таблица 4

Характеристики сыпучих термопластов в твердом состоянии

Полимер	Насыпная плотность, г/см ³	Размер гранул, мм	Плотность (при 293 К), г/см ³	Коэффициент трения по стали	Содержание влаги, %	Содержание летучих, %	Усадка, %
Полиэтилен высокой плотности	0.50 - 0.55	2 x 5	0.95	0.12	-	0.25	1.0 - 3.0
Полиэтилен низкой плотности	0.50 - 0.55	2 x 5	0.91 - 0.93	0.33	-	0.10	2.0 - 5.0
Полипропилен	0.40 - 0.50	2 x 5	0.90	-	-	0.09 - 0.20	1.9 - 2.0
Полистирол	0.56 - 0.63	3 x 5	1.05 - 1.08	-	0.15 - 0.30 (T=343 К, τ = 2-3 ч)	0.05 - 0.80	0.4 - 0.8
Ударопрочный полистирол	-	2 x 5	1.04 - 1.06	-	0.10 - 0.20	0.08 - 0.10	0.4 - 1.0
АБС-пластик	0.65 - 0.75	-	1.04 - 1.05	-	0.30 (T=353 К, τ = 3-4 ч)	0.10	0.3 - 0.7
Полимер	Насыпная плотность, г/см ³	Размер гранул, мм	Плотность (при 293 К), г/см ³	Коэффициент трения по стали	Содержание влаги, %	Содержание летучих, %	Усадка, %
Сополимеры стирола марок МС и МСН	-	2 x 5	1.12 - 1.14	-	0.10 (T=343 К, τ = 4-5 ч)	0.40 - 0.80	1.2 - 2.5
Полиамид ПА-6	0.65 - 0.75	2 x 3	1.13 - 1.14	0.20 - 0.30	0.20 (T=363 К, τ = 6-8 ч)	-	1.2 - 1.7
Полиамид ПА-12	0.50 - 0.60	2 x 4.5	1.01 - 1.02	0.28 - 0.30	0.12 (T=358 К, τ = 5-7 ч)	0.50	0.7 - 1.5
Полиамид ПА-66	-	-	1.13 - 1.14	0.15	-	-	1.7 - 1.8
Поликарибонат	0.65 - 0.70	2 x 4	1.19 - 1.20	0.45 - 0.55	0.02 (T=393 К, τ = 8-9 ч)	0.20	0.6 - 0.8
Полиформальдегид, сополимеры формальдегида	0.60 - 0.78	4 x 4	1.41	0.28 - 0.37	0.01 (T=363 К, τ = 4 ч)	0.20	1.5 - 3.5
Полиэтилен	0.75 - 0.85	-	1.31 - 1.32	0.27	0.01	-	1.2 -

лентереф талат					(T=383 К, τ = 5-7 ч)		1.7 0.5 - 0.7
Полибут илентере фталат	0.73 - 0.88	-	1.29 - 1.30	0.15	0.01 (T=393 К, τ = 8-9 ч)	-	0.9 - 2.2
Полимет илметакр илат	0.72 - 0.74	-	1.27 - 1.31	-	0.01	-	0.2 - 0.6
Полисуль фон	0.70 - 0.74	2 x 6	1.18 - 1.20	0.13 - 0.17	0.01 (T=393 К, τ = 8-10 ч)	-	0.7

Примечание. 1. В скобках указана температура и продолжительность сушки. 2. Числитель - при температуре формования 413 К, знаменатель - 323 К.

Важными технологическими параметрами являются насыпная плотность гранул (см. табл. 4), а также коэффициенты внутреннего и внешнего трения гранул полимера. Разница между насыпной плотностью гранул и плотностью расплава определяет оптимальную степень сжатия шнеков экструзионных агрегатов. Для расчета длины загрузочной втулки экструдера необходимо знание коэффициентов внутреннего и внешнего трения гранул и их зависимости от температуры и давления.

Специфические технологические свойства термопластов при литье под давлением [7]. В процессе литья под давлением полимер расплавляется, а затем впрыскивается под давлением в форму, где он формуется в изделие, охлаждается и выталкивается. При этом плотность или обратная ей величина - удельный объем полимера значительно изменяется в зависимости от температуры и давления. Зависимость удельного объема полимера от давления и температуры в виде диаграммы p-V-T относится к важным технологическим характеристикам термопластов, так как кривые изменения удельного объема полимера необходимы для расчета усадки, выбора условий переработки и охлаждения.

Различие объема полимера в твердом и расплавленном состоянии, т.е. его усадка определяется разностью коэффициентов объемного теплового расширения и сжимаемости полимера под действием давления на материал в форме. На практике технологическая усадка рассчитывается по уравнению: $SL = (L_f - L)/L_f$, где L_f - линейный размер формы; L - соответствующий размер изделия.

Для изделия простой геометрической формы и одинаковой толщины объемную усадку можно рассчитать по формуле: $S_v = (V_f - V)/V_f$, где V_f - объем формы; V - объем изделия. Если $L = V^{1/3}$, то $S = 1 - (V/V_f)^{1/3}$.

Полагая, что $V_f = mV_n$ (где m - масса полимера в форме; V_n - удельный объем полимера в условиях формования), а $V = mV_n^0$ (где V_n^0 - удельный объем полимера при комнатной температуре и атмосферном давлении), и используя уравнение состояния, например, Спенсера-Джилмора: $(p + \pi)(V_n - b) = RT/M$ (где V_n - удельный объем полимера; p - давление; M - молекулярная масса структурной единицы; π и b -

константы определяемые экспериментально; R - универсальная газовая постоянная), среднюю усадку можно рассчитать следующим образом:

$$S - 1 - \sqrt[3]{y} \approx \left(\frac{1-y}{9}\right) + \frac{(1-y)^2}{9}$$

где

$$y = \frac{M V_p^0 (p + \pi)}{RT + M b (p + \pi)}$$

Значения усадки необходимо знать при конструировании изделий и формообразующей оснастки. Наименьшей усадкой характеризуются аморфные полимеры - полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат, полисульфон (см. табл. 4). В определенной степени это связано с тем, что данные полимеры имеют низкий коэффициент линейного теплового расширения и высокую сжимаемость. Кристаллизующиеся полимеры со сравнительно высоким коэффициентом линейного теплового расширения и минимальной сжимаемостью (полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен, полиамид и др.) обладают большой усадкой.

Усадка практически всех отливаемых изделий неоднородна, что объясняется неравномерным охлаждением изделий из-за их разной толщины. В участках изделия меньшей толщины плотность возрастает быстрее, чем в участках большей толщины, поэтому создается перепад давления, обуславливающий перетекание определенного количества полимера из участков большей толщины в участки меньшей толщины.

Технологические свойства композиционных материалов на основе термопластов [9, 15]. Композиционные материалы на основе термопластов, кроме рассмотренных, обладают рядом других специфических технологических свойств. К ним относятся наличие предела текучести расплавов наполненных термопластов; нижний предел оптимальной скорости деформирования, при которой образуется оптимальная структура вспененных изделий; расслоение потоков смесей полимеров и др.

2.3.3. Физико-химические основы переработки пластмасс

В основе процессов переработки пластмасс находятся физические и физико-химические процессы структурообразования и формования:

- 1) нагревание, плавление, стеклование и охлаждение;
- 2) изменение объема и размеров при воздействии температуры и давления;
- 3) деформирование, сопровождающееся развитием пластической (необратимой) и высокоэластичной деформации и ориентацией макромолекулярных цепей;
- 4) релаксационные процессы;
- 5) формирование надмолекулярной структуры, кристаллизация полимеров (кристаллизующихся);
- 6) деструкция полимеров.

Эти процессы могут проходить одновременно и взаимосвязанно. Преобладающим будет только один процесс на определенной стадии.

В процессе формования изделий полимер нагревают до высокой температуры, деформируют путем сдвига, растяжения или сжатия и затем

охлаждают. В зависимости от параметров указанных процессов можно в значительной мере изменить структуру, конформацию макромолекул, а также физико-механические, оптические и другие характеристики полимеров.

При охлаждении большого количества полимеров протекает процесс кристаллизации.

Кристаллизация в зависимости от состояния расплава приводит к различным видам структуры. Кристаллизация из расплава полимера в равновесном состоянии без деформации приводит к образованию сферолитных структур. Центром образования таких структур является зародыш, от которого образуются лучеобразные фибриллы, состоящие из множества упакованных ламелей. Фибриллы, разрастаясь в радиальном направлении и в ширину, образуют сферообразные структуры - сферолиты. Сферолиты образуются одновременно в большом числе центров кристаллизации. На основе этого сферолиты в местах контакта образуют грани и представляют собой многогранники произвольной формы и размеров. Электронно-микроскопические исследования показывают, что фибрилла сферолитов составлена из множества ламелей, уложенных друг на друга и скрученных вокруг радиуса сферолита.

Кристаллизация из расплава полимера протекает при введении в полимерный материал кристаллизаторов - зародышей.

Если кристаллизация протекает под высоким давлением (300...500 Мпа) и при высокой температуре, то образуется кристаллическая структура из выпрямленных цепей; при быстром охлаждении того же расплава кристаллизация проходит с образованием сложных цепей, макромолекулы в этом случае в расплаве в виде доменов, а быстрое охлаждение не позволяет им перейти в новую конформацию, т.е. приобрести вытянутую форму. Установлено также, что с увеличением давления температура кристаллизации повышается. Практическое значение этого свойства: возможность перехода полимера непосредственно из расплава без охлаждения в квазикристаллическое состояние при повышении давления; при этом исключается течение и затормаживаются релаксационные процессы. При повышении давления образуются более мелкие сферолиты и поэтому увеличивается механическая прочность изделий. Размеры кристаллов также зависят от скорости охлаждения и температуры в процессе формования изделия. При высокой скорости охлаждения получают мелкокристаллическую структуру, так как времени на перегруппировку кристаллов недостаточно.

Более крупную структуру полимера можно получить при увеличении температуры, времени выдержки и медленном охлаждении или путем предварительного нагрева расплава до более высокой температуры перед кристаллизацией.

Форма кристаллов может быть изменена. Так, используя центры кристаллизации и искусственные зародыши (1...2% от массы), можно регулировать форму кристаллов. При использовании подложки-кристаллизатора у ее поверхности возникает большое количество центров кристаллизации и образуется плотно упакованный слой из перпендикулярно

расположенных к поверхности кристаллов. Искусственные зародыши являются дополнительными центрами кристаллизации, форма кристалла при этом зависит от формы зародыша кристаллизации, на мелких кристаллах растут сферолитные структуры, на длинных игольчатых кристаллах - лентообразные структуры. Структурообразователями (зародышами) в этом случае являются окислы алюминия и ванадия, кварц, двуокись титана и др. Структурообразователи обычно способствуют измельчению сферолитной структуры полимера.

Нестационарные условия теплопередачи и скорости охлаждения при формировании изделий из полимеров способствуют получению изделий с неоднородной структурой (более мелкие кристаллы у поверхностных слоев).

В случае необходимости однородные свойства изделия можно обеспечить с помощью отжига или последующей термообработки при температуре ниже температуры плавления. При отжиге уменьшается объем изделия и повышается плотность; причем, чем выше температура и больше время выдержки, тем выше плотность изделия. Термообработка целесообразна в тех случаях, когда необходимы повышенные твердость, модуль упругости, механическая прочность, теплостойкость и стойкость к циклическим нагрузкам; при этом уменьшаются относительное удлинение и ударная вязкость.

Полнота протекания указанных процессов, кроме деструкции в значительной мере определяет качество готового изделия, а скорость протекания этих процессов определяет производительность способа переработки. На качество изделия в значительной степени влияет скорость протекания деструкции полимера, повышаемая термическим и механическим воздействием на материал со стороны рабочих органов инструментов при формировании.

Форму изделия из термопласта получают в результате развития в полимере пластической или высокоэластичной деформации под действием давления при нагреве полимера. При переработке реактопластов формирование изделия обеспечивают путем сочетания физических процессов формирования с химическими реакциями отверждения полимеров. При этом свойства изделий определяют скорость и полнота отверждения. Неполное использование при отверждении реакционных способностей полимера обуславливает нестабильность свойств изделия из реактопластов во времени и протекание деструкционных процессов в готовых изделиях. Низкая вязкость реактопластов при формировании приводит к снижению неравномерности свойств, увеличению скорости релаксации напряжений и меньшему влиянию деструкции при переработке на качество готовых изделий из реактопластов.

В зависимости от способа переработки отверждение совмещается с формированием изделия (при прессовании), происходит после оформления изделия в полости формы (литьевое прессование и литье под давлением реактопластов) или при термической обработке сформованной заготовки (при формировании крупногабаритных изделий, например, листов гетинакса, стеклотекстолита и др.). Полное отверждение реактопластов требует в

некоторых случаях нескольких часов. Для увеличения съема продукции с оборудования окончательное отверждение может производиться вне формующей оснастки, так как устойчивость формы приобретает задолго до завершения этого процесса. По этой же причине изделия извлекают из формы без охлаждения.

При переработке полимеров (особенно термопластов) происходит ориентация макромолекул в направлении течения материала. Наряду с различием в ориентации на разных участках неоднородных по сечению и длине изделий возникает структурная неоднородность и развиваются внутренние напряжения.

Наличие температурных перепадов по сечению и длине детали ведет к еще большей структурной неоднородности и появлению дополнительных напряжений, связанных с различием скоростей охлаждения, кристаллизации, релаксации, и различной степенью отверждения.

Неоднородность свойств материала (по указанным причинам) не всегда допустима и часто приводит к браку (по нестабильности физических свойств, размеров, короблению, растрескиванию). Снижение неоднородности молекулярной структуры и внутренних напряжений удается достигнуть термической обработкой готового изделия. Однако более эффективно использование методов направленного регулирования структур в процессах переработки. Для этих целей в полимер вводят добавки, оказывающие влияние на процессы образования надмолекулярных структур и способствующие получению материалов с желаемой структурой.

2.3.4. Марочный ассортимент полимеров

Марочный ассортимент полимеров создан с целью быстрого выбора вида и марки полимера для изготовления высококачественных изделий. Марочный ассортимент включает марки, различающиеся по вязкости и эксплуатационным свойствам.

Марочный ассортимент по вязкости разделяют на марки, предназначенные для переработки различными методами (литьем под давлением, прессованием и др.), с повышением номера марки увеличивается молекулярная масса и, как следствие, увеличивается вязкость. Это марки базового ассортимента. Марки по вязкости модифицируют для улучшения технологических свойств:

- а) для увеличения производительности создают быстрокристаллизирующиеся марки;
- б) для изделий сложной конфигурации - марки со смазками;
- в) термостабилизированные марки.

На основе базового ассортимента марок по технологическим свойствам создают путем химической или физической модификации марки с улучшенными свойствами. Эти марки разрабатывают с такими свойствами, чтобы при рекомендуемых режимах получать качественные изделия по всем параметрам (точности, прочности, внешнему виду и др.). В настоящее время полимерные материалы выпускают в ассортименте и поэтому для каждого изделия и способа формования можно подобрать соответствующую базовую

марку полимера и, если необходимо, марку с улучшенными технологическими свойствами.

Базовые марки с целью изготовления качественных изделий разделяют на группы:

- 1) в зависимости от вязкости полимера и толщины S стенки изделия;
 - 2) в зависимости от относительной длины изделия L/S (S -длина).
- Все множество марок пластмасс содержит около 10000 наименований.

3. ВЫБОР ПЛАСТМАСС

3.1. Признаки выбора

Основными признаками выбора пластмасс являются эксплуатационные и технологические свойства. Для ускорения процесса выбора материала используют специальные таблицы, в каждой из которых приведены марки материалов в порядке снижения среднего значения представляемого эксплуатационного свойства. Так созданы таблицы групп материалов по коэффициенту трения и износа, электрической прочности и электросопротивлению, диэлектрической проницаемости, коэффициенту светопропускания и преломления и другим признакам.

3.2. Порядок и алгоритм выбора пластмасс

Пластмассы выбирают исходя из требований к эксплуатационным свойствам и геометрическим параметрам изделия. Поэтому сначала выбирают вид пластмассы на основе требований к ее эксплуатационным свойствам, а затем базовую марку и марку с улучшенными технологическими свойствами, которую можно эффективно переработать выбранным способом.

Существует два метода выбора вида пластмасс:

- 1 - метод аналогий - качественный;
- 2 - количественный метод.

Метод аналогий применяют при невозможности точного задания параметров эксплуатационных свойств пластмассы; в этом случае используют для выбора характерные параметры эксплуатационных свойств, назначение, достоинства, ограничения, рекомендации по применению и способам переработки; в этом случае для выбора также могут быть использованы рекомендации по применению пластмасс в других типах изделий, работающих в аналогичных условиях.

Порядок выбора пластмасс количественным методом по комплексу заданных значений эксплуатационных свойств сводится к следующему:

- выявление условий эксплуатации изделия и соответствующих им значений параметров эксплуатационных свойств пластмасс при основных условиях работы изделия;
- подбор пластмассы с требуемыми параметрами эксплуатационных свойств;
- проверка выбранной пластмассы по другим параметрам, не вошедшим в основные.

Наиболее удобной является эвристическая стратегия поиска и выбора пластмасс. В этом случае, отбрасывая заведомо бессмысленные варианты, используют не все множество вариантов, а лишь его наиболее нужную часть. Все множество пластмасс для этого разбивают на подмножества по определенным эксплуатационным свойствам. В таблице 5 приведены некоторые подмножества полимерных материалов.

Таблица 5

Характеристики подмножества полимерных материалов

Подмножество полимерных материалов	Число элементов K_i	Энтропия ряда ($\log_2 K_i$ бит)	Число поисковых параметров в ряду, η	Сокращение поля поиска, $K_{общ}/K_i$ раз	Цена параметра, или снижение энтропии ($\log_2 K_{общ}/K_i$, бит)
Все множество ($K_{общ}$)	2710	11.4	11-12	-	-
Конструкционные	949	9.89	10	2.86	1.51
Электро- и радиотехнические	864	9.76	10	3.14	1.65
Листовые	501	8.97	9	5.41	2.44
Тропикостойкие	188	7.56	8	14.41	3.85
Прозрачные	156	7.23	7-8	18.07	4.18
Медицинские	123	6.94	7	22.03	4.46
Радиационностойкие	56	5.81	6	48.39	5.60
Герметики	53	5.81	6	48.39	5.60
Компаунды	52	5.73	6	51.13	5.68
Фрикционные	13	3.70	4	208.46	7.70

Поиск в конструкционном ряду сокращает поисковое поле почти в 3 раза, в ряду прозрачных материалов - в 18 раз, фрикционных материалов - в 208 раз (табл.5).

Выбор пластмасс по эксплуатационным параметрам это задача противоречивая:

1 - необходимость учесть наибольшее число параметров с целью повышения точности выбора;

2 - необходимость уменьшить их число с целью сокращения затрат труда и времени на оценку.

Выбор оптимального или минимального числа параметров из всего возможного их числа (30-40 параметров) при выборе и оценке выбранного материала основан на учете всех наиболее ценных эксплуатационных параметров материала путем использования для этой цели нужного (по эксплуатационным параметрам) подмножества пластмасс (электро- и радиотехнические, прозрачные, тропикостойкие - табл.2 и др.), остальные материалы отбрасывают. Минимальное количество учитываемых параметров определяют по выражению:

$$n \geq \text{INT}(\log_2 K) + 1;$$

где K - число элементов в данном подмножестве.

Обычно число поисковых параметров, необходимое для выбора пластмассы с помощью рядов пластмасс не превышает 10. Это наиболее

ценные параметры с наибольшей информационной емкостью. За критерий ценности поисковой информации принимают выигрыш, показывающий степень сужения поискового поля; это выражает формула:

$$\text{Log}_2 \text{Кобщ}/\text{Ki} = \text{Log}_2 \text{Кобщ} - \text{Log}_2 \text{Ki} ;$$

где Кобщ - число элементов всего множества, Ki - число элементов в подмножестве. Иначе эту величину называют цена параметра (в битах).

Определение перечня параметров является наиболее важным этапом при выборе пластмасс. В перечне параметров для каждого параметра необходимо указать его абсолютное значение или интервал возможного его изменения. Эти данные являются оценочными для выбора пластмассы из ряда. При этом часто используют наиболее часто метод расстановки приоритета. Сравнивая между собой параметры, эксперт определяет отношение между ними (больше, меньше, равно) с присвоением коэффициентов, составляет матрицу и определяет параметры. После выполнения таких действий находят пластмассу, совпадающую по свойствам с установленными теоретическим путем параметрами. Поиск выполняют по соответствующей таблице с главным определяющим признаком (прозрачности, диэлектрической постоянной, электрической прочности и др.).

С учетом этих соображений порядок выбора пластмассы следующий:

I. Составление поискового образа пластмассы:

- составление графа дерева свойств изделия,
- составление параметрического ряда и определение значения

параметров,

- определение веса параметров с использованием метода расстановки приоритетов,

- установление порога совпадения поисковых параметров;

II. Порядок выбора:

- выбор материала по поисковым параметрам, начиная с наиболее ценного, методом последовательного приближения,

- при наличии нескольких равноценных марок материала сопоставление и выбор лучшей с помощью обобщенного показателя или по результатам опробования.

Выбор базовой марки полимера. Базовую марку полимера выбирают по вязкости (текучести) в зависимости от предполагаемого способа переработки. Далее подбирают базовую марку по вязкости (текучести) в зависимости от конфигурации и размеров детали. В справочниках (на пластмассы) обычно приведены конкретные рекомендации по применению различных марок пластмасс. Выбор литьевых марок пластмасс для литья под давлением наиболее сложен, поэтому приведем его.

Выбор базовых марок для литья под давлением. Основными параметрами при этом являются толщина детали S и отношение длины детали к толщине L/S.

Типоразмер каждой литьевой машины характеризует: V - объем впрыскиваемого материала, P - давление литья, Q - скорость впрыска и другие параметры и интервал толщины S получаемых изделий. Малые

толщины получают на машинах с небольшим V , большие - на машинах с большим V . Для каждого типоразмера машин выделяют характерный ассортимент деталей по отношению длины к толщине L/S (таб. 6).

Таблица 6

Объем вспрыска V , см в куб.	Группы изделий по отношению длины изделия к толщине (L/S) и рекомендуемые марки полимера											
	Номер группы марки (изделия) по S											
	1			2			3			4		
	Номер группы изделия по L/S											
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
16	140- 93	92-62	<62	125- 83	82-55	<55	115- 77	76-51	<51	90-60	59-40	<40
32	165- 110	110- 73	<73	150- 100	100- 67	<67	125- 83	83-55	<55	100-67	67-45	<45
63	180- 120	120- 80	<80	120- 113	113- 75	<75	135- 90	90-60	<60	115-77	77-51	<51
125	205- 137	137- 91	<91	190- 127	127- 85	<85	160- 107	107- 71	<71	130-87	87-58	<58
250	240- 160	160- 107	<107	210- 140	140- 93	<93	175- 117	117- 78	<75	145-97	97-65	<65
500	280- 187	187- 125	<125	250- 167	167- 111	<111	210- 140	140- 93	<93	180- 120	120- 80	<80
1000	315- 210	209- 140	<140	275- 183	182- 122	<12	230- 153	152- 102	<10	190- 127	126- 85	<85
Рекоменд уемая марка	-	2	3	2	3	4	3	4	5	4	5	5

Таким образом, каждую марку подразделяют на четыре группы для получения изделий с различной S , а каждую группу по толщине разделяют на три группы по относительной длине L/S . В таблице 6 показано соответствие базовых марок полимера группам изделий по S и L/S .

4. СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ПЛАСТМАСС

4.1 Классификация способов переработки

Основными операциями технологического процесса являются: подготовка материала, дозирование исходного материала, при некоторых условиях таблетирование и предварительный подогрев, затем формование и, наконец, отделочные операции механической обработки.

4.2. Способы горячего формования

При переработке пластмасс важнейшими задачами являются обеспечение высокого качества изделий при наибольшей производительности. Наиболее надежным показателем качества изделия являются (структурные) надмолекулярные показатели.

Для аморфных полимеров в качестве структурного показателя принимают ориентацию.

У кристаллизующихся полимеров возможно многообразие надмолекулярных образований на различных стадиях агрегатирования. Поэтому с целью формирования желаемой надмолекулярной структуры применяют различные методы создания заданных свойств путем кристаллизации ориентации и направленной.

Надкристаллическая структура полимеризующихся материалов разнообразна. Даже изделия с одинаковой степенью кристалличности, но полученные в различных условиях, различаются по свойствам. Материал при формовании под воздействием охлаждения расплава и действием напряжения сдвига в каналах течет слоями, что способствует созданию слоевой структуры - разновидности надмолекулярной структуры. Такие структуры характерны для литьевых процессов. Толщина слоев и их структура зависят от способа и режима формования, свойств материала.

Стабильность свойств изделий из полимеров обеспечивается правильным выбором и точностью выполнения режимов формования переработки.

4.2.1. Подготовка полимеров к переработке

Технологические свойства, процессы переработки и качество готовой продукции существенно зависят от влажности и температуры полимера. Придание материалу требуемой влажности сушкой или увлажнением осуществляют на стадии подготовки к формованию.

Влажность полимеров. Молекулы воды полярные и поэтому легко образуют водородные связи с полярными группами полимеров, следствием чего и является возможность поглощать (сортировать) влагу из атмосферного воздуха. Свойство полимеров поглощать влагу увеличивается с увеличением полярности, уменьшением плотности и степени кристалличности, увеличением дисперсности полимера; некоторые полимеры поглощают до 10 % воды (% по отношению к массе материала). Неполярные полимеры имеют низкую гигроскопичность.

Влияние влажности на свойства и переработку. Увеличение влажности полимера способствует уменьшению текучести и высокоэластичности расплава. Вызывая гидролитическую деструкцию при температурах переработки, влажность влияет на стабильность свойств готовых изделий. Избыток влаги ослабляет внутри- и межмолекулярное взаимодействие; в результате увеличения количества влаги выше необходимого уменьшаются предел текучести, предел прочности, относительное удлинение при разрыве, диэлектрическая прочность и проницаемость, ухудшается прозрачность, затрудняется переработка, на поверхности деталей появляются серебристые полосы, разводы, волнистость, вздутие, пористость, пузыри, раковины, трещины, отслоение поверхности, коробление и размерный брак возникают при литье под давлением и прессовании. Повышение влажности ухудшает сыпучесть материала.

При низком содержании влаги происходит структурирование (разновидность деструкции), сопровождающееся ухудшением текучести полимера.

При эксплуатации изделий из полимеров может измениться их влагосодержание. Это приведет к изменению размеров, физико-механических и диэлектрических свойств, твердости и износостойкости деталей из полимеров.

Из сказанного вытекает необходимость строгого нормирования содержания влаги в полимерах перед переработкой.

Сушка полимеров - удаление влаги испарением.

Полимеры, склонные к термоокислительной деструкции, сушат только в вакуумных устройствах, что способствует уменьшению термоокислительной деструкции, позволяет повысить температуру и сократить время сушки.

Для сушки полимеров перед переработкой используют вакуум-сушилки, барабанные, турбинные, ленточные и другие типы сушилок.

Для подсушки и подогрева гранулированных и порошкообразных термопластов на литьевых машинах применяют специальные бункеры, оснащенные нагревательной системой.

Иногда влагу и летучие вещества удаляют непосредственно из расплава. В этом случае при пластикации в одном из участков шнека снимают давление и здесь происходит расширение сжатых и нагретых газов. Затем их удаляют вакуум - отсосом.

Подготовка полимеров к переработке. Основной задачей в этом случае является обеспечение требуемой влажности путем сушки или увлажнения, таблетирования, предварительного подогрева.

Обычно влажность полимера после сушки должна быть ниже рекомендуемой перед загрузкой в нагревательный цилиндр перерабатывающего оборудования или прессформу. Сушку полимера следует заканчивать непосредственно перед переработкой, а в случае хранения высушенного материала необходимо хранить такой материал в герметичной таре, а время хранения должно быть минимальное.

Полимеры с низкой гигроскопичностью обычно не сушат. Если такие материалы содержат летучие вещества, то их короткое время подсушивают и подогревают для увеличения производительности при формовании изделий.

Если влажность понижена, то ее повышают путем выдерживания тонкого слоя материала на воздухе; иногда с целью ускорения увлажнения материал опрыскивают водой, спиртом, ацетоном или другими жидкостями.

Таблетирование пластмасс. Таблетирование - это формование под действием сжимающего усилия порошкообразных пластмасс для получения таблеток определенной конфигурации, размеров и плотности.

Таблетирование позволяет более точно дозировать материал, в значительной мере удалять из него воздух (что повышает теплопроводность), уменьшить размеры загрузочной камеры прессформы, снизить потери материала.

Для таблетирования используют таблеточные машины: ротационные (60-600 циклов мин), эксцентриковые (15-40 цик мин), гидравлические (4-35 цикл мин).

Предварительный нагрев. Предварительному подогреву подвергают только реактопласты (порошки и волокниты).

Предварительный нагрев производится в генераторах токов высокой частоты (ТВЧ) или в контактных нагревателях перед загрузкой его в прессформу с целью интенсификации процесса прессования.

Нагрев ТВЧ уменьшает время выдержки в прессформе, понижает давление прессования, значительно увеличивает срок службы прессформ. Это способствует улучшению качества изделий, увеличению производительности труда и снижению себестоимости изделий. Материал нагревается быстро, равномерно и одновременно по всему объему.

Сущность нагрева пластмасс ТВЧ. Полупроводники и диэлектрики, к которым относят пластмассы, нагреваются в электрическом поле высокой частоты вследствие поляризации элементарных зарядов. Небольшое количество имеющихся в диэлектрике свободных зарядов дополнительно приводит к возникновению тока проводимости. При этом электрическое поле смещается с той же частотой, но с некоторым запаздыванием из-за преодоления сил внутримолекулярного трения, препятствующих смещению зарядов, на что затрачивается определенная энергия, выделяемая в нагреваемом пластике. Нагреву ТВЧ подвергаются пластмассы, у которых тангенс угла диэлектрических потерь не менее сотых долей единицы.

Количество выделившегося тепла пропорционально частоте электрического поля.

Для нагрева пластмасс используют высокие частоты (>10 МГц).

Напряжение на пластинах конденсатора не превышает 8000 В.

4.2.2. Особенности формования аморфных полимеров

Аморфные полимеры при изготовлении из них расплава изделий переходят в твердое состояние без изменения фазового (аморфного) состояния. Параметром изменения надмолекулярной структуры полимеров является степень ориентации. Ориентация макромолекул связана со сдвигом материала под действием напряжений в процессе формования.

В процессе течения высокоэластичная деформация достигает определенной величины, определяемой свойствами материала, режимами и условиями течения. Поэтому после заполнения формы она (высокоэластичная деформация) релаксирует (уменьшается). Но из-за охлаждения материала в прессформе (температура прессформы ниже температуры стеклования) уменьшается скорость релаксации. Уменьшение скорости и ограничение продолжительности релаксационного процесса приводит к остаточной (неполной) релаксации (сохраняющейся в деталях). Часть ориентированных полимерных цепей при этом остаются “замороженными” в неравновесных конформациях.

Ориентация распределена в продольном и поперечном сечении детали неравномерно. В результате возможности релаксации в начальные моменты впуска материала в прессформу ориентация уменьшена (отсутствие давления и неполный контакт с прессформой). Далее при двухмерном течении (к стенкам прессформы и вглубь ее) по радиусу и длине ориентация неравномерна, а ее характер распределения определяет режим течения.

Эксплуатационные свойства изделий из аморфных полимеров существенно зависят от степени ориентации в процессе формования: упорядоченная при ориентации структура полимера приводит к увеличению прочности в направлении течения и уменьшению прочности в направлении перпендикулярном течению материала, образованию внутренних напряжений. Это может приводить к растрескиванию изделий, образованию микротрещин (ухудшению оптических свойств, помутнению, появлению серебрения) особенно в местах спая встречных потоков материала, короблению, снижению размерной стабильности.

4.2.3. Особенности формования кристаллизующихся полимеров

При формовании изделия, расплав полимера кристаллизуется в результате теплопередачи его тепла более холодным стенкам прессформы. Скорость охлаждения в разных слоях различна: в слоях, касающихся прессформы - наибольшая, в средних слоях - наименьшая. Скорость охлаждения и напряжение сдвига существенно влияют на структурообразование. Выделяют две предельных скорости охлаждения $V'_{пр}$ и $V''_{пр}$ и два предельных напряжения сдвига $\tau'_{пр}$ и $\tau''_{пр}$, которые условно разграничивают зависимость размеров и структурных образований на три участка. При охлаждении с высокими скоростями, больше $V''_{пр}$, кристаллизация материала сопровождается только образованием зачатков кристаллитов и ламелярных образований; при охлаждении с низкими скоростями, ниже $V'_{пр}$, в полимере формируются развитые сферолиты; при охлаждении промежуточной скоростью, в пределах $V'_{пр} - V''_{пр}$, формируются промежуточные структурные образования, пропорционально скорости охлаждения. Охлаждение расплава полимера при низких напряжениях сдвига, меньше $\tau'_{пр}$, практически не создает деформированных сферолитов, они симметричны; при деформировании с высокими напряжениями сдвига, выше $\tau''_{пр}$, формируются сноповидные или стержневые образования (вытянутые в направлении течения); при промежуточных напряжениях сдвига в процессе формования ($\tau'_{пр} - \tau''_{пр}$) получают ориентированные сферолиты, степень ориентации зависит от напряжения сдвига.

Формирование слоевой структуры проявляется из-за интенсивного охлаждения и больших сдвиговых напряжений особенно при литье под давлением. Поэтому структура деталей сложная. В поперечном сечении детали выделяют три структурные области, формируемые в три основных периода процесса литья под давлением.

Первая структурная область - поверхностная оболочка, образуется в период заполнения прессформы; вторая область - средний слой (β), формируется в период нарастания давления и выдержки под давлением; третья область - центральный слой (ϕ), образуется в период спада давления. Поверхностная оболочка может состоять из трех слоев (рис.14): первый слой - наружный - состоит из кристаллитов или ломелярных образований, она

образуется при быстром охлаждении расплава и ориентации расплава при значительных напряжениях сдвига: слои материала в потоке поворачиваются и растягиваются - ориентируются; а при соприкосновении со стенками прессформы достигнутая ориентация фиксируется; средний слой (рис.14) - зона неразвитых сферолитов, которые либо слабо деформированы - ориентированы, либо недеформированы, так как эти слои охлаждаются со средними скоростями (интервал $V'_{пр} - V''_{пр}$), причем сферолитные образования, проходящие с низкими напряжениями сдвига получают недеформированными, а при напряжениях сдвига $\tau''_{пр} > \tau > \tau'_{пр}$ получают несимметричные - ориентированные сферолиты; центральный слой возникает при заполнении прессформы высокими напряжениями сдвига, более $\tau''_{пр}$, здесь получают сноповидные сферолиты - ориентированное состояние.

Средняя зона может состоять из двух слоев с различными размерами сферолитов: в наружном слое этой зоны, охлаждающемся со скоростью больше $V'_{пр}$ возникают неразвитые сферолиты, внутренние слои охлаждаются с меньшими скоростями, меньшими $V'_{пр}$, и поэтому в ней возникают развитые сферолитные образования (в это время, в период подпитки, низкие скорости течения и низкие напряжения сдвига). В случае литья материала в подогретую форму образуется одна зона, а скорость охлаждения в различных слоях зоны ниже предельной $V'_{пр}$.

Центральная зона может состоять также из двух зон. Эта зона образуется при охлаждении с низкими скоростями охлаждения и почти без сдвиговых напряжений, поэтому она состоит из развитых неориентированных сферолитов. Образование двух слоев определяют условия формования: наружный слой - без микропор, внутренний с микропорами; при охлаждении под давлением микропоры не возникают, при частичном охлаждении под давлением в незатвердевшем до снятия давления материале в результате усадки возникают микропоры.

Механические свойства изделий из кристаллизующихся полимеров связаны со слоевой структурой. Зоны центральная и средняя по механическим свойствам мало отличаются. Поверхностная зона оказывает решающее значение на свойства изделия и ее учитывают в расчетах на работоспособность в зависимости от структуры.

Влияние технологических параметров на слоевую структуру изделий: эти параметры влияют на структуру, размеры слоев и зон изделий из кристаллизующихся полимеров и их свойства. Требуемую структуру с заданными размерами зон и слоев в зависимости от условий эксплуатации изделия можно получить путем выбора технологических параметров.

Толщина поверхностной зоны зависит от температуры материала T_0 и прессформы T_f и времени ее заполнения. Увеличение T_0 и T_f уменьшает толщину этой зоны, а увеличение времени заполнения увеличивает ее. Толщина средней зоны также будет меньше при повышении T_0 и T_f и времени впуска; повышение давления P и времени выдержки увеличивают толщину средней зоны. Толщина центральной зоны увеличивается с

увеличением T_0 и T_f и практически не зависит от заполнения, давление оказывает незначительное влияние на нее.

4.2.4. Температурно-временная область переработки полимеров

Эту область необходимо выбирать с таким расчетом, чтобы процесс переработки был стабильным и изделия получали со стабильными показателями качества. Эти показатели получают при назначении температуры и времени переработки в таких пределах, когда возможно полное исключение колебания вязкости полимера из-за термоокислительной и гидролитической деструкции.

Температурно-временную область переработки полимера определяют по зависимости термостабильности от температуры (или начала деструкции материала при выдержке); в этом случае строят температурно-временную область переработки полимера без протекания деструкции (термоокислительной или гидролитической). В технологической практике возможно отклонение температуры на 10-15 К, поэтому фактически задают температуру переработки ниже на 10-15 К. Время действия температуры в литьевом оборудовании определяют по уравнению: $t_t = t_c \cdot m / m_0$, где m и m_0 - масса материала в нагревательном цилиндре и масса материала одной детали, t_c - время цикла (специально рассчитывают).

Здесь возникает возможность характеризовать перерабатываемость полимера интервалом температур (между максимальной и минимальной). С учетом всех технологических условий для надежной переработки период термостабильности полимера в этом температурном интервале должен быть не менее 15 мин. При этом условии наибольшую температуру задают при периоде термостабильности 15 мин.

Полимер хорошо перерабатывается при интервале температур $T_{\max} - T_{\min} = \Delta T > 50$ К, удовлетворительно, если $\Delta T = 30-50$ К и трудно при $\Delta T < 30$ К.

Для обеспечения качества изделий при переработке нетермостабильных полимеров ($\Delta T < 30$ К) необходимо использование марочного ассортимента полимеров по вязкости, позволяющего строго регламентировать температурный режим формования. При переработке в узлах машины и инструмента не должно быть застойных зон, а после остановки оборудования должны тщательно очистить все узлы от оставшегося материала, так как в местах длительного температурного воздействия возможна деструкция материала.

4.2.5. Характеристика способов горячего формования

Литье под давлением применяют для изготовления деталей из термо- и реактопластов.

При литье под давлением материал в гранулированном или порошкообразном виде поступает в пластикационный цилиндр литьевой машины, где прогревается и перемешивается вращающимся шнеком (в шнековых машинах). В поршневых машинах пластикация осуществляется только в результате прогрева. При переработке термопластов цилиндр

нагревают до 200-350 С, при переработке реактопластов до 80-120 С. Пластифицированный материал при поступательном движении шнека или плунжера нагнетается в литьевую форму, где термопласты охлаждаются до 20-120 С (в зависимости от марки), а реактопласты нагреваются до 160-200 С. В прессформе материал выдерживают под давлением для уплотнения, что значительно снижает усадку при охлаждении вне формы.

Объем изделий ограничивается объемом материала, который может быть вытеснен червяком или поршнем при наибольшем ходе.

В разновидности метода, называемом интрузией, возможно на той же машине изготовить изделия значительно большего (в 2-3 раза) объема. При обычном режиме литья под давлением материал пластицируется вращающимся червяком, а нагнетается в форму не вращающимся червяком при поступательном его движении. При интрузии пластикационный цилиндр снабжается соплом с широким каналом, позволяющим материалу перетекать в форму при вращении червяка до начала его поступательного движения. Общая длительность цикла не увеличивается благодаря частичному совмещению отдельных переходов. Метод отличается высокой производительностью.

Литье под давлением термопластов и реактопластов имеет некоторую специфику. При литье под давлением термопластов молекулы материала ориентируются в направлении течения, что сопровождается упрочнением материала в направлении течения. Поток расплава термопласта в форме расширяется и перпендикулярно направлению течения в нем возникают ориентационные напряжения - это является еще одной причиной возникновения остаточных напряжений - различие в скоростях и степени охлаждения материала в поверхностных и внутренних слоях.

Термические напряжения можно снизить либо уменьшением перепада температур между материалом и прессформой, либо при последующем нагреве готовых изделий.

В ходе процесса под действием высоких температур и механических напряжений может происходить деструкция материала. Усадка в прессформе частично компенсируется ее подпиткой расплавом, находящимся под давлением при охлаждении формы, поэтому основная усадка происходит после извлечения из формы изделия. Ориентация макромолекул при литье обуславливает и анизотропию усадки вдоль и поперек направления течения расплава. Режимы переработки некоторых термопластов представлены в таблице 7.

Таблица 7

Режимы литья под давлением термопластичных пластмасс

Материал	Предварительная обработка	Температура, С		Давление, МПа	Выдержка под давлением в прессформе, С	Термообработка
		в камере сжатия	пресс-формы			

Полисти- рол блочный эмульсио- нный	Таблетирован- ие и сушка при 160-180 С в течение 30- 60 мин.	190-215	25-40	80-150	30-60	Медлен- ный нагрев до 65-80 С и выдержка 1-3 ч
Полиамид 68(П54, П548)	Сушка при 70 С в течение 30-50 ч	190-265	50-130	20-175	15	-
Полипро- пилен	-	180-250	120-150	80-120	-	Медленно е охлаждени е

При литье под давлением реактопластов должны строго регулировать температуру. При превышении оптимальной температуры происходит отверждение материала до заполнения формы. При пониженной температуре реактопласт плавится долго. Качество изделий не уступает по физико-механическим характеристикам изделиям, формованным другими методами.

Реактопласты льют под давлением реже, чем термопласты. Однако этот метод прогрессивен. Благодаря интенсивному перемешиванию материала в процессе подогрева скорость и степень отверждения материала при литье под давлением выше, чем при прессовании. Наиболее эффективен метод при изготовлении толстостенных изделий.

Метод прессование применяют преимущественно для формования реактопластов. В производстве используют две разновидности прессования: 1) прямое (открытое, компрессионное) прессование и 2) литьевое (трансферное) прессование (пресслитье).

При прямом прессовании в загрузочную камеру матрицы раскрытой прессформы загружается материал. При закрытии формы материал пластифицируется за счет нагрева от рабочих частей, заполняет оформляющую полость и отверждается. После разъема формы изделие из формы выталкивается.

Прямому прессованию отдают предпочтение при изготовлении точных простых деталей, переработке высоконаполненных материалов, производстве деталей максимально чистого цвета и деталей весом более 1 кг. По поверхности разъема при прямом прессовании возникает облом. Прямое прессование малопродуктивный способ производства.

Прямое прессование выполняется на гидравлических прессах, управление прессов полуавтоматическое; автоматически и точно регулируется температура с точностью 2 С и время выдержки с помощью установки "МАРС-200Р".

Режимы прямого прессования для некоторых реактопластов представлены в таблице 8.

Таблица 8

Режимы прессования терморезактивных пластмасс

Материал и марка	Температура прессования, С	Выдержка под	Давление, Мпа при прессовании
---------------------	-------------------------------	-----------------	----------------------------------

			давлением, МПа/мм		
	без подогрева	с подогрево м до 80- 100 С		обычном	литьевом
1	2	3	4	5	6
К-15-2, К-17-2, К-18-2, К-20-2, К-110-2, монолит-1,7	160-170	175-185	0.8-1	-	-
К-211-2, К-21-22, К-220-23	15-160	165	1-2.5	25-35	40-60
К-211-3	-	180-190	1.5-2.5		
Аминопласт	135-145	165	1-1.5	25-35	-

При литьевом прессовании загрузочная камера отделена от формующей полости. Прессматериал кладут в загрузочную камеру, где пластифицируется при сжатии под действием тепла. Пластифицированный материал из загрузочной камеры перетекает в рабочую полость формы. Протекание по узкому каналу способствует однородному и полному нагреву и отверждению всей массы материала в форме. Это способствует сокращению выдержки материала в форме, уменьшению и даже полному избавлению от облоя.

Пресслитью отдают предпочтение при изготовлении толстостенных деталей, деталей с металлической арматурой, сложной конфигурацией, с тонкими стенками. Детали отличаются высокой размерной точностью.

Режимы пресслитья представлены в таблице 8.

Недостатком пресслитья является повышенный расход материала по сравнению с обычным прессованием, так как в загрузочной камере остается часть необратимого материала.

Заливка - это процесс, применяемый для изготовления изделий из компаундов или герметизации и изоляции компаундами изделий электронной и радиопромышленности.

Компаунды - это полимерные композиции на основе полимерного связующего с добавками пластификаторов, наполнителей, отвердителей и др. Компаунды представляют собой твердые или воскообразные массы, которые перед употреблением нагревают для перевода в жидкое состояние.

В зависимости от вязкости компаунда заливку осуществляют без давления или при небольшом давлении до 0,5 МПа. В простейшем случае изготовления детали или герметизации и изоляции изделия компаунд из любой емкости заливают до краев формы или кожуха прибора.

Режимы отверждения (в зависимости от марки): температура от 20 до 180 С, время 1-18 часов.

Для более простой автоматизации процесса заливки иногда применяют засыпку таблетированного материала в форму, который при нагревании формы расплавляется и заполняет ее. Для автоматизации этого процесса в условиях крупносерийного производства применяют литье под давлением.

Намотка. Намотку применяют для изготовления изделий типа тел вращения. Исходными материалами для намотки являются нити (преимущественно стеклянные) и жидкотекучие полимерные материалы.

Способом намотки изготавливают цилиндрические оболочки, колпаки-обтекатели, трубчатые и другие изделия.

В процессах намотки используют высокопроизводительные намоточные станки и оправки, на которые наматывают нити с нанесенным на них полимерным материалом.

В практике изготовления изделий из стеклопластиков применяют два способа намотки: мокрый и сухой. При первом способе непосредственно перед намоткой на оправку производится пропитка стеклянного или другого волокна. При втором способе используют прогрев - предварительно пропитанный связующий материалом стеклоармирующую нить. Второй - сухой способ, который обеспечивает более высокую производительность труда позволяет использовать широкую номенклатуру связующих и армирующих материалов, обеспечивает высокое качество изделий и поэтому его широко применяют в производстве. Первый - мокрый способ используют для изготовления изделий сложной конфигурации в единичном производстве. Связующими в процессе намотки являются полиэфирные и эпоксидные смолы.

Процесс изготовления намоткой состоит из следующих операций: 1 - подготовка технологической оснастки, включающая сборку оправки, установку ее на станок и подготовку станка, подготовку разделительного слоя, его нанесения на оправку и сушку; 2 - намотка, включающая установку кассет с препрегом на станок, послойную намотку с прикаткой; 3 - термообработка изделия (полимеризация связующего); 4 - разборка оправки; 5 - механическая обработка; 6 - контроль изделия и упаковка.

Основные способы намотки

1. Тангенциальная намотка характерна постоянным шагом намотки в одну или послойно в одну и другую стороны; недостатки - низкая прочность в осевом направлении; преимущества - простое оборудование, высокая прочность в тангенциальном направлении; малые начальные напряжения.

2. Продольно-поперечная намотка характерна укладкой слоев армирования в продольном и поперечном направлении; недостатки - возможна намотка трубчатых деталей и конических деталей только с небольшим уклоном; преимущества - сравнительно простое оборудование, высокая производительность, оптимальная анизотропия свойств.

3. Сочетание намотки по спирали с тангенциальной характерно намоткой двойного спирального слоя с последующей намоткой тангенциального слоя; недостатки - сложное оборудование, низкая

производительность, большие отходы; преимущества - возможно армирование в различных направлениях.

4. Спиральная намотка характерна намоткой только спиральных слоев с корректировкой углов укладки по зонам; недостатки - сложное программное оборудование, низкая производительность, сложные оправки.

5. Намотка с переменным углом армирования характерна намоткой по спирали с переменным по длине оправки углом армирования и корректировкой этого угла от слоя к слою; недостатки - сложное программное оборудование, низкая производительность; преимущества - возможна намотка конусов без отходов.

6. Планарная намотка характерна планарной намоткой от полюса к полюсу; недостатки - низка тангенциальная прочность, значительная неравномерность прочности полюсов; преимущества - можно использовать упрощенное оборудование, максимальная прочность вдоль оси [16].

Типы применяемых оправок для намотки:

1. Неразборные - применяют для цилиндрических деталей.
2. Разборные из металлических элементов - применяют для деталей с поднутрениями.
3. Выплавляемые из легкоплавких сплавов - применяют для сложных деталей.
4. Размаваемые - применяют для деталей замкнутой формы.
5. Разборные с разрушаемыми элементами - применяют для сложных деталей в единичном производстве.

Режимы переработки полимеров. Из ранее сказанного следует, что к параметрам режимов обработки относят температуру расплава и инструмента, давление формования, время заполнения и время выдержки под давлением, а также разность температур между соседними зонами пластикационного цилиндра.

Рациональные режимы получения изделий выбирают в зависимости от условий их эксплуатации. Направленное изменение параметров переработки позволяет получить требуемую структуру и свойства изделий. Так с увеличением указанных параметров режимов переработки возможно управлять усадкой, стабильностью размеров и формы, стойкостью к растрескиванию, теплостойкостью, морозостойкостью аморфных и кристаллизующихся полимеров.

Выбранные технологические параметры переработки уточняют по отдельным показателям качества изделий. Уточнение производят на основе зависимости между технологическими параметрами и микроструктурой изделий, определяющей качество. Для аморфных полимеров определяют ориентацию, и в случае превышения расчетной величины технологические параметры корректируют в направлении снижения ориентации. Для кристаллизующихся полимеров рассчитывают макроструктуру (размеры отдельных слоев и зон) при выбранных технологических параметрах. Формирующуюся структуру по относительной площади слоев и зон сравнивают со структурой, обеспечивающей требуемое качество. В случае

отклонения параметров формирующейся макроструктуры от параметров качественных изделий технологические параметры корректируют.

При изготовлении изделий возможен брак (пузыри, утяжины, коробление, уменьшение размеров и т.п.). В этом случае также корректируют технологические параметры переработки.

Выбранные параметры затем корректируют с целью получения наибольшей производительности при обеспечении качества изделий.

Режимы переработки некоторых марок термопластов представлены в табл. 7, реактопластов - в табл. 8.

4.3. Способы механической обработки

Общие сведения. Механическую обработку деталей из пластмасс применяют с целью: 1 - изготовления более точных, чем при прессовании или литье деталей; 2 - изготовления деталей из листовых пластиков, так как эти материалы поставляют в виде листов, плит, труб и фасонных профилей; 3 - удаления литников, облоя, грата, пленки в отверстиях и т.п. - отделки (на отдельных заводах трудоемкость этих операций около 80% общей трудоемкости изготовления пластмассовой детали); 4 - более экономичного изготовления деталей сложной конфигурации; 5 - изготовления деталей в условиях единичного и мелкосерийного производства.

Механообработка пластмасс по сравнению с обработкой резанием металлов имеет специфические особенности из-за ее низкой теплопроводности, вязкости, абразивных свойств, которые определяют характерные требования, предъявляемые к конструкции и геометрии режущего инструмента, к конструкции и оснастке станков.

При механообработке пластмасс различают следующие способы: а) разделительную штамповку, б) обработку пластмасс резанием.

Разделительную штамповку применяют для изготовления деталей из листовых материалов. При этом выполняют следующие операции: вырубку, пробивку, отрезку, разрезку, обрезку, зачистку. Наиболее распространены операции вырубки, пробивки, разрезки, зачистки.

Обработку пластмасс резанием применяют для отделки (удаления литников, облоя, пленки и др.) после горячего формообразования деталей и как самостоятельный способ изготовления деталей из поделочных пластмасс. При этом выполняют следующие операции: разрезку, точение, фрезерование, сверление, нарезание резьб, шлифование, полирование.

4.3.1. Особенности механической обработки

При разделительной штамповке, наряду с известными особенностями для штамповки металлов, имеют место особенности, связанные с резкой анизотропией механических свойств пластмасс в плоскости листа и перпендикулярно ей: расслоение, трещины, ореолы и изменение цвета. Эти особенности вызваны значительными напряжениями сжатия и изгиба, достигающими предела прочности. Расслоение материала по толщине характерно для слоистых пластиков (гетинакса, стеклотекстолита и др.) и возникает по периметру разделения на расстоянии до 3-5 S от поверхности

разделения; трещины возникают чаще всего со стороны пуансона у поверхности - поверхностные трещины, сплошные трещины возникают при недостаточном расстоянии между отверстиями; ореолы - вспучивание и изменение цвета материала вдоль периметра отверстия, вызванное расслоением материала.

Особенности обработки металлов резанием полностью относятся и к обработке пластмасс. Однако особенность строения и состава накладывают дополнительные особенности.

Относительная низкая плотность, невысокая прочность и твердость пластмасс обуславливают малое сопротивление пластмасс сжатию и срезу при обработке резанием, и усилия резания оказываются значительно меньшими, чем при обработке металлов. Поэтому появляется возможность применять для обработки пластмасс высокие режимы резания.

При обработке реактопластов образуется стружка надлома, легко рассыпающаяся, а при резании термопластов в большинстве случаев образуется непрерывная сливная стружка. При резании пластмасс возникают сравнительно высокие температуры (до 500 С) на трущихся поверхностях инструмента, а на деталях возникают прижоги. Это объясняется тем, что теплопроводность пластмасс в несколько раз меньше, чем у металлов.

После механообработки в поверхностных слоях детали возникают остаточные напряжения, которые складываясь с монтажными напряжениями (например, при затяжке болтов, винтов), часто приводят к появлению мелких поверхностных трещин. Для уменьшения остаточных напряжений при обработке реактопластов применяют различные технологические приемы: сжатие материала в зоне сверления, попутное фрезерование, многооперационное сверление с минимальным припуском на последнем переходе; для термопластов - умеренный нагрев.

4.3.2. Характеристика способов механической обработки

Разделительная штамповка. Схема выполнения и сущность разделительных операций подобна соответствующим операциям листовой штамповки металлов (вырубки, пробивки, резки и др.). Однако с целью уменьшения расслоения, трещин и др. в зоне разделения рекомендуют заготовку прижимать с давлением до $0,8 \sigma_B$ разделяемого материала. На ряде заводов для снижения брака по трещинам и расслоению применяют штамповку-пробивку гетинакса незакрепленным пуансоном (для печатных плат). При этом пуансон движется относительно детали в одном направлении. Для вырубки (пробивки) листовых пластиков применяют штамповку с ультразвуковыми колебаниями пуансона. С той же целью платы перед штамповкой нагревают в термостатах до 80-90 С при выдержке 6-8 мин. или штампуют через картонные прокладки.

Для разделительных операций используют оборудование: парнодисковые ножницы, кривошипные прессы. Основным инструментом являются штампы, к которым предъявляют повышенные требования по точности в сравнении со штампами для металлов.

Отделка изделий и обработка резанием

Зачистка - это отделочная операция, применяемая для удаления облоя (грата) и литников после горячего формования детали. Различают слесарную, дробеструйную зачистку и другие способы. Слесарная зачистка выполняется в условиях мелкосерийного производства или когда другими способами невозможно обработать деталь. Она выполняется с помощью инструментов: напильника, скальпеля, надфиля, кусачек и др. Деталь закрепляют на поворотных тисках. Дробеструйная обработка применяется для удаления грата толщиной до 0,2 мм путем обдувки деталей дробью из неабразивных материалов (кусочки капроновой лески). Скорость обдувки 3000-4200 м/мин.

Галтовка применяется для массового удаления грата после горячего формования или шлифования и полирования изделий небольшого размера. Галтовку выполняют в горизонтальных или наклонных барабанах, которые заполняют изделиями и вспомогательными материалами и приводят во вращение. Вспомогательными материалами являются стальные шарики, шпильки, дробь или шары из плавленной окиси алюминия. Грат снимается в результате ударов и трения и удаляется из барабанов через сетчатые стенки или дно. Шлифование или полирование в галтовочных барабанах выполняют с помощью кусочков пемзы, восковых шаров или деревянных блоков, пропитанных полировальной пастой. Продолжительность галтовки 0,5-1,5 часа.

Разрезку применяют для раскроя листовых материалов. Для реактопластов используют карборундовые круги средней твердости на вулканитовой связке с размером зерна 0,25-0,50 мм; скорость разрезки 1500-2400 м/мин. Круги обладают значительно большей износоустойчивостью, чем отрезные фрезы или циркульные пилы.

Для разрезки термопластов рекомендуют использовать абразивные круги, облицованные по боковым сторонам рифленой металлической пленкой, которая уменьшает трение круга о стенки пропила и хорошо рассеивает тепло в окружающую среду.

Для разрезки листовых пластмасс используют в условиях мелкосерийного производства разнообразное металлорежущее оборудование - ножницы, фрезерные ленточно-отрезные станки и др.; в условиях серийного и массового производства - специальные станки.

Точение реактопластов выполняют при глубине резания 0,5-3мм, подаче 0,05-0,50 мм/об, скорости 20-800 м/ мин в зависимости от марки и вида обработки (черновое, чистовое); термопласты обрабатывают при глубине резания 0,5-4 мм, подаче 0,02-0,5 мм/об, скорости 50-1000 м/мин в зависимости от марки и вида обработки (черновое, чистовое).

Сверление производят при подаче 0,05-0,6 мм/об и скорости 10-80 м/мин в зависимости от марки материала.

Фрезерование реактопластов производят при глубине резания 1-7 мм, подаче 0,05-0,8 мм/зуб и скорости - 100-500 м/мин; термопласты фрезеруют при глубине резания 1-10 мм, подаче 0,03-0,30 мм/зуб, скорости 100-1000 м/мин в зависимости от марки материала и вида обработки (черновая, чистовая).

Нарезание резьбы на всех пластмассах может быть выполнено в соответствии с обрабатываемостью резанием; наибольшая трудность возникает при нарезании резьбы на волокнистых и слоистых пластмассах из-за их расслоения (срыва ниток, скалывания и др.). Наиболее надежным и высокопроизводительным является шлифование резьбы абразивным кругом, заправленным на угол профиля резьбы. Например, для стеклопластов используют круги КЗ6СМ1 со скоростью вращения 20-25 м/сек, скорость вращения детали 15-20 м/мин.

Шлифование выполняют карборундовыми кругами средней твердости на керамической или бакелитовой связке с размером зерен 0,8-0,5 мм для черновой и 0,25-0,16 мм для чистовой обработки. Часто применяют и шлифовальную шкурку с той же зернистостью.

Полирование применяют для получения после механообработки поверхности высокого качества. Полирование производят мягкими кругами толщиной до 120 мм. Круги представляют собой пакет, составленный из муслиновых дисков различного диаметра 350-450 и 150-200 мм; применяют и фетровые круги. При обработке часть диска покрывают абразивной пастой - окисью хрома, другая часть остается свободной от пасты и служит для протирки изделий.

Точение, сверление, фрезерование и др. выполняют на быстроходных станках, применяемых в металло- и деревообработке. В условиях массового производства изготавливают специальные станки, оснащенные зажимными приспособлениями и устройствами для улавливания и отсоса стружки и пыли. Инструменты - резцы, сверла, фрезы изготавливают из различных инструментальных сталей, особенно эффективно использование твердосплавных и алмазных инструментов.

Качество механообработки обеспечивается при работе острозаточенным инструментом. Для повышения качества обработки применяют алмазные инструменты. Достижимая точность обработки термо- и реактопластов определяется способом обработки.

5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Чтобы лучше представить себе некоторые механические свойства пластмасс, сравним эти свойства с аналогичными свойствами некоторых металлов. Плотность различных пластмасс колеблется от 0,9 до 2,2 г/см³; имеются особые типы пластмасс (пенопласты) с плотностью 0,02 – 0,1 г/см³. В среднем пластмассы примерно в 5-8 раз легче стали, меди и других металлов, а некоторые сорта пенопластов более чем в 10 раз легче пробки. Прочность некоторых видов пластмасс даже превосходит прочность некоторых марок стали, чугуна, дюралюминия и др. По химической стойкости пластмассы не имеют себе равных среди металлов. Они устойчивы не только к действию влаги воздуха, но и таких сильнодействующих химических веществ, как кислоты и щелочи. Обычно пластмассы являются диэлектриками.

Отдельные сорта пластмасс представляют собой лучшие диэлектрики из всех известных в современной технике. В настоящее время известен

целый ряд пластмасс, обладающих значительной тепло- и морозостойкостью, что позволяет применять их для изготовления изделий, работающих в широком интервале температур.

Наряду с большой механической прочностью некоторые виды пластмасс обладают прекрасными оптическими свойствами.

Обычно пластмассы имеют твердую, блестящую поверхность, не нуждающуюся в полировке, лакировке или поверхностной окраске. Внешний вид их не изменяется от обычных атмосферных воздействий.

По методам переработки пластмассы имеют значительное преимущество перед многими другими материалами. Благодаря изготовлению изделий из пластмасс методами прессования, литья под давлением, формования, экструзии и другими методами устраняются отходы производства (стружки), появляется возможность широкой автоматизации производства.

Наконец, большим преимуществом пластических масс перед другими материалами является неограниченность и доступность сырьевой базы (нефтяные газы, нефть, уголь, отходы лесотехнической промышленности, сельского хозяйства и др.).

Пластические массы (П.м.), пластики, материалы, содержащие в своём составе полимер, который в период формования изделий находится в вязкотекучем или высокоэластичном состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или кристаллическом состоянии. В зависимости от характера процессов, сопутствующих формованию изделий, П. м. делят на реактопласты и термопласты. К числу реактопластов относят материалы, переработка в изделия которых сопровождается химической реакцией образования сетчатого полимера - отверждением; при этом пластик необратимо утрачивает способность переходить в вязкотекучее состояние (раствор или расплав). При формовании изделий из термопластов не происходит отверждения, и материал в изделии сохраняет способность вновь переходить в вязкотекучее состояние.

П.м. обычно состоят из нескольких взаимно совмещающихся и не совмещающихся компонентов. При этом, помимо полимера, в состав П.м. могут входить наполнители полимерных материалов, пластификаторы, понижающие температуру текучести и вязкость полимера, стабилизаторы полимерных материалов, замедляющие его старение, красители и др. Для распределения внешнего воздействия на компоненты гетерогенного пластика необходимо обеспечить прочное сцепление на границе контакта связующего с частицами наполнителя, достигаемое адсорбцией или химической реакцией связующего с поверхностью наполнителя.

Наполнитель в П.м. может быть в газовой или конденсированной фазах. В последнем случае его модуль упругости может быть ниже (низкомодульные наполнители) или выше (высокомодульные наполнители) модуля упругости связующего.

К числу газонаполненных пластиков относятся пенопласты-материалы наиболее лёгкие из всех П. м.; их кажущаяся плотность составляет обычно от 0,02 до 0,8 г/см³.

Свойства П.м. с твёрдым наполнителем определяются степенью наполнения, типом наполнителя и связующего, прочностью сцепления на границе контакта, толщиной пограничного слоя, формой, размером и взаимным расположением частиц наполнителя. Мелкие частицы наполнителя в зависимости от их природы до различных пределов повышают модуль упругости изделия, его твёрдость, прочность, придают ему фрикционные, антифрикционные, теплоизоляционные, теплопроводящие или электропроводящие свойства.

Для получения П.м. низкой плотности применяют наполнители в виде полых частиц. Такие материалы (иногда называемые синтактическими пенами), кроме того, обладают хорошими звуко- и теплоизоляционными свойствами.

6. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ТЕРМОПЛАСТОВ

Среди термопластов наиболее разнообразно применение полиэтилена, поливинилхлорида и полистирола, преимущественно в виде гомогенных или эластифицированных материалов, реже газонаполненных и наполненных минеральными порошками или синтетическими органическими волокнами.

При производстве поливинилхлорида (ПВХ), его переработке в изделия, эксплуатации изделий и сжигании отходов выделяются токсичные соединения, опасные для здоровья человека. В связи с тем, что изделия из ПВХ широко применяются в народном хозяйстве, и в частности медицинской и пищевой промышленности, сведения о степени их токсичности, способах ее снижения и методах контроля должны быть известны производителям ПВХ и его потребителям.

6.1 Производство ПВХ

В конце 1973 г. т.е. почти через 50 лет после начала промышленного производства ПВХ, было обнаружено, что мономер ВХ является канцерогенным веществом и при длительном воздействии на человека может быть причиной тяжелых заболеваний.

Для уменьшения опасного воздействия ВХ к 1976 г. в различных странах были разработаны и утверждены предельно допустимые значения содержания ВХ в атмосфере установки по производству ПВХ, в самом ПВХ и в упаковках для пищевых продуктов. Так, содержание ВХ в атмосфере ПВХ установки не должно превышать 2-5 мг/м³, в упаковках из ПВХ-1 ppm, в напитках, хранящихся в таре из ПВХ - 0.005 ppm.

Мономер ВХ попадает в атмосферу в результате выброса из труб или реакторов в промежутке между загрузками, а также выделяется из сточной воды и ПВХ. Все зарубежные установки по производству ПВХ характеризуются средним показателем мономера 2-5 мг/м³, который был достигнут за счет усовершенствования технологии процесса - разработки более эффективных методов дегазации; использования струи воды, подаваемой под большим давлением для очистки реакторов; разработки эффективных добавок, препятствующих коркообразованию, для уменьшения числа чисток реакторов; автоматизации процесса и применения ЭВМ;

создания реакторов большого размера; применения респираторов и дистанционного управления реакторами и т.д.

Для измерения малых количеств ВХ в рабочей зоне, атмосфере, в твердых веществах и жидкостях необходимы очень чувствительные и избирательные методы анализа. Нельзя автоматически переносить методы определения макроколичеств на микроколичества. Поэтому представляется нецелесообразным использовать метод определения винилхлорида окислением до формальдегида, который до сих пор применяется на отечественных санэпидемстанциях. Для определения содержания ВХ могут быть рекомендованы методы ИК-спектроскопии, фотоионизации, масс-спектроскопии, причем наиболее доступным, удобным и избирательным методом является газовая хроматография. Однако при определении малых количеств ВХ и наличии органических соединений неизвестного состава даже к результатам газовой хроматографии следует относиться осторожно. Например, можно указать на расхождение результатов хроматографического анализа ВХ в ПВХ-смоле, проведенных по ГОСТ на двух заводах. Только с помощью хромато-масс-спектрометрии удалось установить, что на одном из сорбентов, рекомендованных ГОСТ, не происходит разделения пиков ВХ и пентана, применяемого при получении ПВХ. Токсичность же пентана и ВХ несравнима. Поэтому перед проведением измерений (особенно в воздухе населенных мест) необходима идентификация токсичных соединений. В противном случае возможны ошибки в сторону завышения либо занижения опасности.

Оценивая токсичность ВХ, следует иметь в виду, что этот мономер не образуется ни при каких деструктивных процессах ВПХ, а на свету достаточно быстро разлагается с образованием менее токсичных соединений, например, формальдегида. В связи с этим нет необходимости систематически определять ВХ в воздухе населенных мест, удаленных от производства более чем на 3-5 км. Для получения достоверной информации необходим непрерывный автоматический контроль за его содержанием в воздухе рабочей зоны и на территории предприятия. В этом случае можно оценивать реальную угрозу здоровью работающих на данном предприятии, а в случае залповых ночных выбросов рассчитать содержание ВХ в более отдаленных местах.

Смешение и переработка ПВХ. Для изготовления изделий из ПВХ используют композиции, состоящие из смолы ПВХ и различных добавок (стабилизаторов, смазок, пластификаторов, наполнителей и др.). Процесс производства композиции включает две стадии: смешение компонентов при температуре 80-100С и переработку при 180-200С.

Состав газовой фазы исследовался нами в условиях, имитирующие производственные. Смеситель представляет собой сосуд из специальной стали емкостью 1л с установленной внизу на валу двигателя крыльчаткой для перемешивания образца. Частота вращения крыльчатки от 200 до 3600 мин.

Длительность смешения 30 мин. Температура смесителя регулировалась путем изменения температуры внешнего теплоносителя. Пробы газовой фазы в смесителе отбирали с помощью газового шприца

емкостью 250мл. В конце операции смешения шприцем через охлаждаемую ловушку с адсорбентом прокачивали 100мл газовой фазы. Затем ловушку вводили в испаритель хроматографа на вход аналитической колонки. Выделившиеся при нагреве уловленные соединения разделяли и идентифицировали на хромато-масс-спектрометре.

Процесс переработки предварительно перемешанной композиции моделировали в смесительной камере, изготовленной по типу пластографа Брабендера. После загрузки образца и приложения заданного давления с помощью "клина" в момент начала расплава на смесительную камеру устанавливали крышку, уплотненную фторопластом. Газообразные продукты, выделяющиеся при перемешивании расплава, отбирали со скоростью 100 мл/мин с помощью магистрального вакуума и дросселя, пропускали через охлаждаемую ловушку с адсорбентом и подавали на вход хромато-масс-спектрометра. Параллельно применяли статический метод, при котором выделение примесей происходило в процессе нагрева образца в трубке в течение определенного времени в потоке инертного газа и улавливание летучих - в ловушке с адсорбентом. Установлено, что последний метод гарантирует наиболее полное выделение из образца летучих примесей.

7. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА В СИСТЕМЕ УПРАВЛЕНИЯ ТВЕРДЫМИ БЫТОВЫМИ ОТХОДАМИ

Сложность положения в области управления отходами требует, чтобы параллельно с совершенствованием существующих финансово-экономических механизмов создавались новые экономические механизмы и проводились организационные мероприятия, направленные на покрытие затрат на санитарную очистку населенных мест за счет внебюджетных источников, что полностью соответствует подходам, отраженным в концепции реформирования жилищно-коммунального хозяйства.

7.1. Организация работ

Организация работ по усовершенствованию экономических механизмов в системе управления отходами должна проводиться в следующих направлениях:

- усиление государственного финансового и технического контроля за сбором, вывозом и захоронением ТБО;
- совершенствование и корректировка существующих и разработка новых нормативных документов, отвечающих реальной ситуации;
- оперативное информационно-методическое обеспечение регионов в области изменений экономических механизмов в системе управления отходами.

Координация усилий по данным направлениям должна быть возложена на центр благоустройства и экологической безопасности.

Задачами Центра в усовершенствовании экономического механизма является информационное и методическое обеспечение:

- государственных и муниципальных предприятий, работающих в области систем управления отходами;

- коммерческих предприятий;
- некоммерческих целевых организаций (фондов).

Повышение эффективности функционирования жилищно-коммунального хозяйства в области управления отходами может быть достигнуто как за счет средств, получаемых от потенциальных инвесторов, так и за счет привлечения внебюджетных источников финансирования, более жесткого контроля за субъектами неконтролируемого опосредованного загрязнения.

Для потенциальных инвесторов совершенствование системы регулирования коммунальных тарифов - один из важнейших и привлекательных факторов гарантирования их вложений. Однако изменение тарифов в сторону увеличения не может не вызвать увеличения социального напряжения в обществе. В связи с чем становится актуальным внедрение при расчетах за сбор и захоронение ТБО общепринятого в мировой практике принципа - загрязнитель платит.

Субъектом неконтролируемого опосредованного загрязнения городских территорий являются предприятия и организации, арендующие участки этих территорий для торговых и складских нужд. Извлечение ими коммерческого дохода сопровождается формированием объемов и конкретной номенклатуры ТБО. Из этого следует, что возмещение издержек, связанных с санитарной очисткой, должно осуществляться за счет предприятий-арендаторов. Подобный подход представляется тем более обоснованным, что санитарная очистка является одной из форм простого воспроизводства городских территорий, а финансирование соответствующих расходов всегда рассматривается в качестве обязанностей арендатора (как часть арендной платы). Средства, полученные таким путем, должны аккумулироваться в региональных фондах под контролем администрации и тратиться целевым образом.

Экономический механизм управления отходами должен быть основан на следующих организационно-экономических принципах:

1. Установление платы за образование нормированного объема отходов и превышение выделенного лимита, а также дифференциация платежей в зависимости от таких факторов, как:
 - пригодность (подготовленность) отходов для последующей переработки;
 - уровень техногенно - экологической безопасности (класс опасности отходов);
 - особенность территории;
 - потребность в данном виде вторичных ресурсов;
 - объем размещения;
 - подготовленность отходов к размещению.
2. Предоставление (в зависимости от состояния рынка и региональной политики) налоговых, кредитных и иных льгот субъектам предпринимательской деятельности в случае:
 - утилизации ими отходов;
 - использования малоотходных технологий;
 - участия в сборе, заготовке и поставке вторичного сырья.
3. Разработка и периодический пересмотр перечня отходов, в отношении

которых может устанавливаться специальный режим стимулирования их сбора, переработки в сырье и использования.

4. Образование специализированных источников денежных средств для целевого финансирования мероприятий по модернизации систем сбора и переработки ТБО.

5. Введение (на конкурсной основе) системы дотаций на экспериментальные и исследовательские работы в сфере обращения с отходами, в том числе направленные на разработку и оптимизацию процессов их утилизации и обезвреживания.

В общем случае экономический механизм управления ТБО должен включать:

создание специальной государственной организации, ответственной за контроль и управление всей системой сбора, транспортировки и утилизации ТБО;

проведение оптимальной тарифной политики;

поиск дополнительных источников финансирования в субъектах, создающих и реализующих продукцию, включающую потенциальные отходы.

Анализ показывает: цены на отечественные полимерные материалы вплотную приблизились к зарубежным, а подчас и опережают их. А вот затраты на сбор и переработку пластиковых отходов у нас будут в несколько раз ниже, если учесть фактическую разницу в заработной плате и стоимости энергоресурсов. Поэтому вторичная переработка пластиковых отходов может стать для отечественного бизнеса поистине золотым дном. Ясно также: для того, чтобы заработал цивилизованный экономический механизм, нужна поддержка на период становления и просто добрая воля со стороны городских властей. Организация производств, базирующихся на переработке вторичного сырья бытовых отходов даже в масштабе отдельного города (тем более - области) способна:

- . сравнительно быстро себя окупить и приносить прибыль,
- . улучшить экологическую и санитарно-гигиеническую обстановку в регионе,
- . вдохнуть жизнь в простаивающие производства и обеспечить новые рабочие места,
- . расширить ассортимент местных товаров широкого потребления.

В настоящее время появляются фирмы, которые могут обеспечить весь цикл переработки отходов: сбор, переработку, производство товаров. С ними местные власти заключают договора, в основе которых лежит обязательство фирмы собирать и перерабатывать некоторый процент отходов, чтобы они не попадали на свалку. Местная администрация, в свою очередь, предоставляет таким фирмам определенные льготы, типа «эксклюзивного» права на сбор отходов и продажу некоторых произведенных из них материалов на территории, находящейся под ее юрисдикцией.

8. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ И РЫНОК ПРОДУКЦИИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Одним из основных показателей, определяющих эффективность системы обращения с твердыми отходами (ТБО), является степень их утилизации. Разработанные процессы первичной сортировки ТБО, а также ручного или механизированного разделения на предприятиях по их переработке позволяют выделить такие ценные компоненты отходов, как черный и цветной металл, пластмасса, стекло, и превратить основную массу ТБО в органическое удобрение, тепловую энергию, строительные материалы. Таким образом, уже на сегодняшнем уровне технологии утилизации имеется возможность практического использования более 70% ТБО.

Основные трудности вторичного использования полимерных материалов обусловлены двумя факторами: загрязнением и несоответствием свойств вторичного полимера свойствам исходного сырья (гранул для переработки из расплава). Оценка стоимости переработки вторичной полимерной тары в те же изделия показывает, что этот процесс невыгоден - предматериал требуемой чистоты получается дороже исходного и потому неконкурентоспособен.

Анализ применения вторичной пластмассы ориентирует ее рынок прежде всего на неполимерные области, например на производство древесно-полимерных плит, бетона и т.п. Для этих целей не требуется столь высокой степени очистки и сортировки вторичных полимеров. Однако и в этом случае процессы их сбора, подготовки и переработки должны осуществляться под строгим контролем. Основные этапы такой работы включают в себя:

- определение технических требований к вторполимеру для конкретного применения;
- разработка материала на основании заданных его характеристик;
- проверка качества изготовленного материала.

Первый этап особенно эффективен при работе с постоянными поставщиками ТБО, в частности с торговыми и промышленными предприятиями. Отходы розничной торговли представлены в основном упаковочной пленкой различной толщины. Отходы предприятий - некондиционной продукцией и собственно отходами, например, процессов гранулирования или литья.

Особое место среди полимерных отходов занимают бутылки для напитков из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Для производства таких бутылок используют специальный пищевой полиэфир, не содержащий, в частности, альдегидов. Регенерированный ПЭТФ может быть использован для изготовления полиэфирного штапельного волокна-наполнителя утепленных изделий (курток, пальто и т.п.), для ковровых изделий, контейнеров, лотков и поддонов для непищевых продуктов, бамперов, решеток и дверных панелей автомобилей и т.п. В настоящее время основная трудность использования бутылок связана с их отбором и транспортировкой к месту переработки. Радикальным решением этого вопроса может быть создание заводов по механизированной переработке ТБО с отбором бутылок как одной из утильных фракций.

Несмотря на рост производства синтетических полимеров и изделий из них, природные полимеры, и в первую очередь целлюлоза, еще продолжительное время будут иметь преобладание в общем объеме производства полимерных материалов технического и бытового назначения.

Для значительного увеличения объемов переработки и использования вторичного сырья совершенно необходимо проведение комплекса организационных мероприятий, которые позволили бы создать эффективно действующий рынок отходов, вторичного сырья и изделий из вторичного сырья. При этом в настоящее время нет необходимости в приобретении специализированного оборудования и комплексных линий для переработки вторичного сырья в изделия и комплексных линий по переработке большей части отходов во вторичные материалы.

Комплекс организационных мер для увеличения доли использования утильных фракций ТБО сводится к следующему:

1. Организация центров сбора и первичной обработки отходов.
2. Создание нормативно-законодательной базы, обязывающей юридические лица (промышленные предприятия, торговые центры, магазины, оптовые рынки, банки) осуществлять вывоз отходов на центры сбора и первичной обработки. При этом данная нормативная база должна обеспечивать экономическую эффективность деятельности этих центров.
3. Создание нормативно-законодательной базы, обеспечивающей применение изделий из вторичных материалов в городском хозяйстве.

Для того, чтобы направить отходы на пункты сбора и сортировки, необходимо экономически стимулировать всю систему сбора, переработки и утилизации вторичного сырья. Необходимо разработать расценки на вывоз отходов на пункты сбора в зависимости от количества отходов, их типа, степени загрязненности механическими примесями и остатками упаковочных веществ.

В мировой практике федеральные и местные власти всех развитых стран стимулируют использование и потребление вторичных полимеров. Методы стимулирования включают в себя снижение ставок налогов на предприятия, занимающиеся производством изделий из вторичных материалов, и обеспечение государственного (федерального и местного) заказа на изделия из вторичных материалов. Государственный заказ, как правило, заключается в том, что предприятия, выполняющие федеральные и местные заказы, обязаны использовать определенное количество изделий из вторичных материалов.

Мировую практику стимулирования предприятий - производителей изделий из вторичных материалов следует использовать в условиях нашего государства. Для этого необходимо из номенклатуры изделий из материалов, потребляемых в городском хозяйстве, выбрать те, которые могут быть изготовлены из вторичных материалов, и подготовить нормативные документы, которые гарантировали бы их сбыт. При составлении этих документов необходимо обеспечить заинтересованность самих предприятий в использовании вторичных материалов. В частности, для сбыта упаковочных материалов из вторичных полимеров можно использовать европейский опыт.

В Швейцарии по законодательству упаковку бытового мусора, мусора гостиниц, торговых центров проводят только в мешки из вторичных материалов. Местные власти не принимают мусор, если он упакован в другие мешки. При этом продажу этих мешков, имеющих так называемую зеленую метку и специальное клеймо муниципалитета, владельцам частных домов, гостиниц и торговых центров производят сами муниципалитеты, которые являются оптовыми покупателями мешков у фирм - производителей. Муниципалитеты имеют от продажи мешков для упаковки дополнительную прибыль и заинтересованы в их продаже.

Развитый рынок вторичных материалов в Казакстане в настоящее время отсутствует. Однако анализ деятельности фирм, работающих на рынке вторичных материалов, позволяет сделать следующие выводы:

1. Цены вторичных материалов на рынке определяются степенью их подготовки к переработке в изделия. Можно рассмотреть уровень цен на вторичные материалы на примере наиболее распространенного продукта на рынке - пленки полиэтилена низкой плотности. Цена чистой, измельченной, подготовленной к переработке полиэтиленовой пленки составляет от 8 до 13% стоимости первичного полимера. Цена агломерата полиэтиленовой пленки составляет от 20 до 30% стоимости первичного полимера. Цена гранулята полиэтиленовой пленки составляет от 45 до 60% стоимости первичного полимера.
2. Цена большинства гранулированных вторичных полимеров, усредненных по составу, составляет от 45 до 70% цены первичных полимеров.
3. Цена вторичных полимеров сильно зависит от их цвета, то есть от предварительной сортировки полимерных отходов по цветам. Разница в цене вторичных полимеров чистых цветов и смешанных по цветам может достигать 10-20%.
4. Цены на изделия, полученные из первичных и вторичных полимеров, как правило, практически одинаковы, что делает использование вторичных полимеров в производстве исключительно выгодным.

9. МЕТОД РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ПО ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС

Проблема твердых промышленных и бытовых отходов в частности полимеров одна из наиболее трудноразрешимых проблем, прежде всего из-за огромного и все нарастающего количества, разнообразия свойств отходов и рассеивания источников генерирования.

Свойства полимерных отходов, закономерности изменения этих свойств в настоящее время мало изучены. Существующая информация не полна и не систематизирована. Отсутствуют проверенные в производстве технологии обезвреживания большинства токсичных продуктов. До настоящего времени не построен ни один специализированный завод по их переработке. Перерабатываются в основном нейтральные либо малотоксичные отходы, поэтому экологический эффект переработки незначителен.

В мировой практике массовая утилизация полимеров в основном осуществляется термическими методами.

Существует большое количество агрегатов для термической переработки отходов, однако, на данный момент эти конструкции имеют ряд существенных недостатков, например:

- образование соединений группы диоксинов и других опасных веществ;
- дороговизна эксплуатации агрегата, т.е. не обеспечивается экономическая выгода;
- большие выбросы в атмосферу;
- трудность в обеспечении полного выгорания отходов и т.д.

Главной задачей является выбор оптимального агрегата из существующих, либо создание нового оборудования лишенного недостатков существующих конструкций.

Также важной задачей является определение геометрических размеров агрегата. Геометрические размеры играют важную роль в эффективности и длительности службы агрегата.

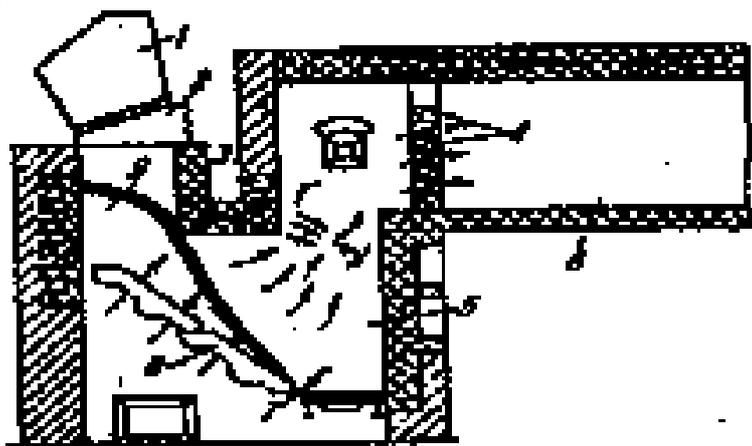
В результате разработан новый метод крупномасштабной термолизно-энергетической переработки пластмассы промышленного и бытового происхождения (метод ТЭРО). Основа этой технологии управляемый процесс термолиза смесей отходов в герметичных наклонных термолизных печах (НТП) с получением энергетического топлива, газа и других полезных продуктов.

10. АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИЙ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Печь с неподвижной колосниковой решеткой

Для сжигания отходов используют печи и топки различных конструкций.

На рисунке 1 представлена схема печи с неподвижной ступенчатой колосниковой решеткой.



1-бункер; 2-шахта; 3-сопло для подачи вторичного воздуха; 4-огнеупорная насадка; 5-первая ступень топки; 6-камера дожигания; 7-подача воздуха; 8-наклонная колосниковая решетка; 9-слой отходов

Рисунок 1-Схема печи с неподвижной колосниковой решеткой.

Отходы из бункера 1 через шахту 2 попадают на наклонную или ступенчатую колосниковую решетку 8. Слой отходов 9 под действием собственного веса медленно сползает по решетке к месту выгрузки золы. Органические составляющие отходов сгорают частично в слое, а частично над слоем 5, куда дополнительно подается вторичный воздух через сопло 3. Основное количество воздуха 7 поступает под решетку.

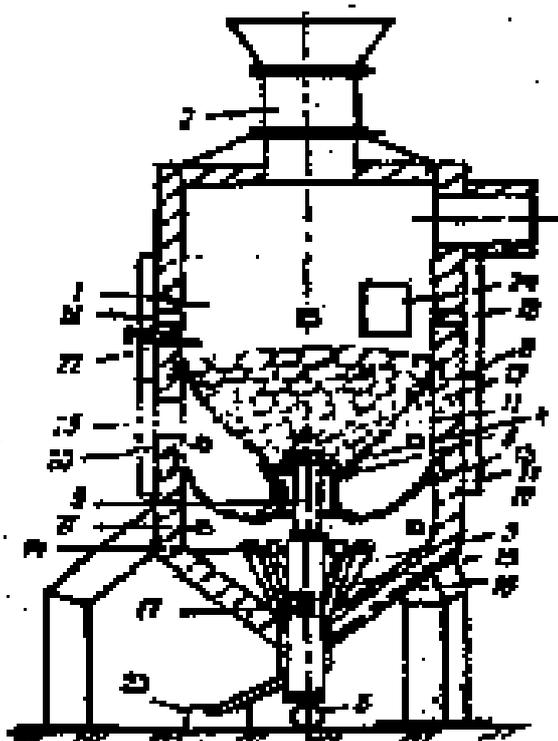
Несгоревшие органические вещества вместе с дымовыми газами проходят огнеупорную насадку 4, предназначенную для турбулизации газового потока, и дожигаются в камере 6. Зола удаляется из печи вручную.

Содержание в отходах компонентов в пластическом состоянии и легкоплавких минеральных веществ приводит к замазыванию и зашлаковыванию колосников.

Печь с колосниковым узлом

Печь для сжигания твердых отходов (рис.2) состоит из камеры 1 сгорания, в верхней части которой расположен загрузочный шлюз 2, служащий для подачи твердых отходов и предотвращающий выброс пламени и дымовых газов в помещение, в нижней части – разгрузочное устройство 3, служащее для отвода золы и шлака [10].

В средней части камеры 1 сгорания размещен колосниковый узел 4, управляемый приводом 5. Колосниковый узел 4 может быть выполнен, например, круглым. Он состоит из набора цепей 6, закрепленных концами на внутренней поверхности камеры 1 сгорания (указанные цепи могут быть снабжены дополнительными элементами, например, промежуточными стягивающими звеньями 7 и т. п.). Цепи 6 пропущены через втулку 8 вогнутой формы соединенную со штоком 9 (шток 9 может быть выполнен полым или литым) радиальными перемычками 10. Втулка 8 разделяет колосниковый узел 4 на две зоны: зону основного горения, ограниченную верхними ветвями 11 цепей 6 и колпаком 12 (служащим для предотвращения попадания отходов в полость втулки 8) и зону дожига, ограниченную нижними ветвями 13 цепей 6 и втулкой 8. В нижней части камеры 1 сгорания размещено разгрузочное устройство 3, представляющее собой кольцо 14, жестко связанное со штоком 9, к которому шарнирно подвешены скребки 15, перемещающиеся по скатам 16 печи и сталкивающим золу и шлак к золоудаляющим отверстиям 17 и штока 9.



1 – камера сгорания; 2 – загрузочный шлюз; 3 – разгрузочное устройство; 4 – колосниковый узел; 5 – привод; 6 – набор цепей; 7 – стягивающие звенья; 8 – вогнутая втулка; 9 – шток; 10 – радиальные перемычки; 11 – верхние ветви; 12 – колпак; 13 – нижние ветви; 14 – кольцо; 15 – скребки; 16 – скат печи; 17 – золоудаляющие отверстия; 18 – коллектор; 19 – 21 – сопла; 22 – запальник; 23 – контейнер

Рисунок 2 - Печь с колосниковым узлом.

Камера 1 сгорания снабжена коллектором 18 с соплами 19 – 21, служащими для подачи воздуха в зоны горения. Для поджигания отходов в камере 1 сгорания установлен запальник 22. Для удаления золы и шлака служит контейнер 23. С целью удаления негорючих материалов в боковых стенках камеры 1 выполнены разгрузочные заслонки 24 и 25.

Печь работает следующим образом:

При поступлении отходов через загрузочный шлюз 2 в камеру сгорания 1 оператор включает привод 5 и запальник 22. При этом втулка 8, совершающая возвратно – поступательное движение, пропускает цепи 6 через себя, поднимая верхние или нижние ветви 11 и 13 или опуская их. Изменение угла наклона верхних 11 или нижних 13 ветвей по отношению к горизонту вызывает радиальное перемещение сжигаемых отходов от периферии к центру и обратно и как следствие этого интенсивное перемешивание их. Углы наклона ветвей выбираются в зависимости от вида сжигаемых отходов и регулируются с помощью привода 5.

Не догоревшие частицы, провалившиеся через прозоры верхних ветвей 11, попадают в зону дожига – на нижние ветви 13, где они подвергаются аналогичным воздействиям. Зола и шлак, образовавшиеся в зонах горения, проваливаются через прозоры нижних ветвей 13 и попадают на скат 16 печи, по которому скребки 15 совершают возвратно – поступательное движение в такт со штоком 9. При движении вниз скребки 15 перемещают золу и шлак к

золоудаляющим отверстиям 17 штока 9. Через золоудаляющие отверстия 17 зола и шлак выводятся из печи в контейнер 23. Периодически производится очистка верхних 11 и нижних 13 ветвей от несгораемых предметов через заслонки 24 и 25 при верхнем положении штока 9.

Наличие втулки вогнутой формы и пропущенной через нее цепей при возвратно – поступательном движении вызывает радиальное перемещение сжигаемых отходов по ветвям цепей от периферии к центру и наоборот, что обеспечивает эффективное перемешивание сжигаемых отходов последовательно в зоне основного горения и зоне дожига колосникового узла, а также равномерный доступ воздуха к их отдельным частям.

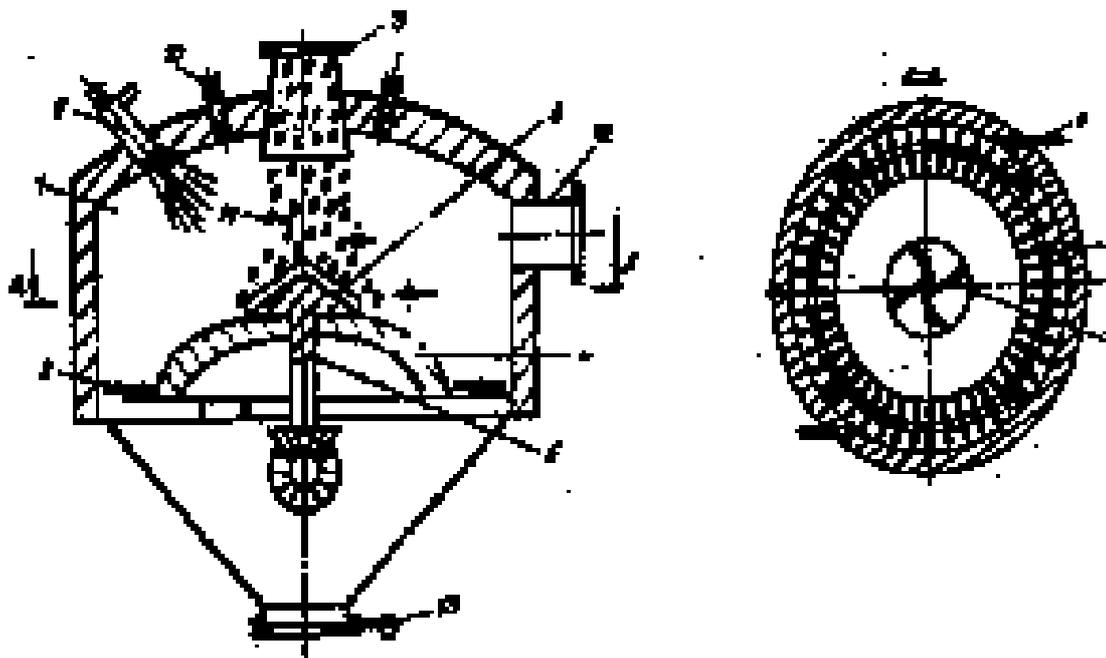
Наличие кольца со скребками, штока с золоудаляющими отверстиями и их возвратно–поступательное движение приводит к своевременной и пропорциональной выгрузке прогоревших отходов (золы и шлака).

Конструкция позволяет повысить эффективность сжигания за счет интенсивного перемешивания сжигаемых отходов и равномерного поступления воздуха к каждой частице, а также своевременной и порционной выгрузки золы и шлака.

К недостаткам данной печи следует отнести наличие движущихся элементов в зоне высоких температур; необходимость применения дорогостоящих жаростойких материалов для изготовления колосникового узла и скребков, подвергающихся воздействию высоких температур; необходимость частой замены скребков вследствие прогорания их в местах погружения в горящий слой и механической поломки.

Печь с криволинейно-выпуклой колосниковой решеткой

Печь содержит камеру сжигания 1 (рис 3), колосниковую решетку 2 и расположенную над ней загрузочную шахту 3. Поверхность 4 центральной части решетки выполнена криволинейно-выпуклой и сплошной и снабжена установленным с возможностью вращения и расположенным под загрузочной шахтой 3 распределителем 5 в виде конуса 6, на боковой поверхности которого закреплены лопасти 7 [11].



1 – камера сжигания; 2 – колосниковая решетка; 3 – загрузочная шахта; 4 – криволинейно – выпуклая поверхность решетки; 5 – распределитель; 6 – конус; 7 – лопасти; 8 – секции; 9 – горелка; 10 – сопла; 11 – патрубки для тангенциального подвода воздуха на горение; 12 – патрубок выхода дымовых газов; 13 – золовой затвор.

Рисунок 3 – Печь с криволинейно – выпуклой колосниковой решеткой.

Поверхность 4 центральной части колосниковой решетки составляет 60 – 80 % от общей площади. Периферийная часть колосниковой решетки выполнена перфорированной и состоит из отдельных секций 8 с возможностью их поворота на 90° для ссыпания золы. Конус 6 может быть выполнен либо сплошным, либо полым с возможностью подвода охлаждающей среды. Угол при вершине конуса составляет менее 90°. Лопастей 7 выполнены в виде пластин и располагаются на боковой поверхности конуса от вершины к основанию либо по образующей, либо под углом к образующей. В конкретной печи пластины располагаются по эвольвенте.

В камере сжигания 1 размещены горелка 9, сопла 10 для струйного дутья воздуха патрубки 11 для тангенциального подвода воздуха на горение, патрубок 12 выхода дымовых газов.

В конусной части камеры сжигания размещен золовой затвор 13.

Сжигание отходов в предлагаемой конструкции печи происходит следующим образом. Через загрузочную шахту 3 отходы загружают в камеру сжигания 1 таким образом, чтобы отходы заполнили загрузочную шахту 3. За счет сил сцепления между кусками отходы размещаются на поверхности 4 в виде столба, верхняя часть которого находится в загрузочной шахте. После окончания загрузки разжигают горелку 9, работающую на жидком топливе либо на газе. При достижении в камере сжигания температуры ~400°С отходы воспламеняются. После воспламенения отходов начинают вращать распределитель 5. При вращении последней лопасти 7, захватывая отходы, перемещают их от центра к периферии, образуя спиралеобразную волну из отходов, которая перемещается за счет давления следующей волны. Этому движению способствует также криволинейный выпуклый под. Причем высота волны уменьшается по мере продвижения ее к периферии пода, поскольку объем волны, если не учитывать выгорание отходов остается постоянным, а периметр увеличивается. Все это обуславливает равномерное распределение отходов по всей поверхности пода печи, что способствует более полному выгоранию отходов, поскольку в центральной части пода, где высота и порозность слоя наибольшие, происходит пиролиз отходов и горение летучих. По мере выгорания летучих порозность слоя снижается и доступ кислорода для горения к поверхности отходов ухудшается, но благодаря продвижению волны слой отходов уменьшается, что способствует более полному их выгоранию. Переменный угол наклона пода способствует автоматическому отделению золы. Изменением скорости вращения распределителя можно регулировать в некоторых пределах высоту слоя отходов, а также скорость их передвижения по поверхности 4. Для более точной регулировки высоты слоя отходов и скорости их передвижения по поверхности 4 можно вращать центральную часть колосниковой решетки 2

Из загрузочной шахты 3 отходы под действием силы тяжести надвигаются на распределитель 5. В загрузочную шахту отходы могут подаваться либо порциями, либо непрерывно. Вращение распределителя 5 обеспечивает непрерывную подачу отходов в зону горения.

Горение отходов можно условно разделить на стадию термического разложения отходов, характеризуемого выделением, и горением летучих веществ и стадию горения коксового остатка.

Для проведения первой стадии нет необходимости в хорошем подводе окислителя в слой отходов, поскольку в слое происходит термолитиз отходов, и необходим лишь подвод тепла в слой, горение летучих происходит над слоем. Поэтому под в этой части может быть выполнен сплошным, что снижает также физический недожог, поскольку отсутствует провал отдельных кусочков отходов сквозь щели колосника в зольник. Выполнение сплошного пода криволинейным связано с тем, что по мере выгорания отходов угол естественного откоса их увеличивается и увеличение угла наклона пода способствует их лучшему продвижению по поду.

Для проведения второй стадии необходимо улучшить подвод окислителя в горящий слой, чему способствует колосниковая решетка, под которую можно подвести воздух.

В зависимости от физико-химического состава отходов содержание летучих веществ в них колеблется от 55 до 85 %. Поскольку отходы сжигаются в смеси, то количество летучих в них в среднем равно 60 – 80 %. Так как центральная часть (сплошной под) предназначена для процесса выделения и горения летучих, а периферийная часть (колосники) – для горения коксового остатка, то соотношение их площадей, как показала практика должно быть пропорционально количеству летучих в отходах.

Если выполнить площадь центральной части более 80 %, то часть коксового остатка будет гореть на сплошном поде, где условие для его горения хуже, чем на колосниковой решетке (отсутствует пронизывание слоя коксового остатка потоком воздуха).

Если площадь центральной части менее 60 %, то на сплошном поде не происходит полного термического разложения отходов, т. е. Оно продолжается на колосниковой решетке, что ухудшает условия горения коксового остатка, поскольку его поверхность завалена кусками недоразволившихся отходов, в этой зоне не хватает окислителя, поскольку он необходим как на горение коксового остатка, так и на горение летучих, и могут образовываться локальные области отсутствия окислителя, что ведет к росту химического недожога.

Таким образом, невыполнение этого условия ведет к снижению производительности печи и ухудшает качество сжигания отходов.

Окончательное дожигание отходов осуществляется на периферийной части перфорированной части решетки.

Выполнение периферийной части решетки из отдельных секций с возможностью их поворота обеспечивает дожигание коксового остатка и удаление золы из камеры сжигания.

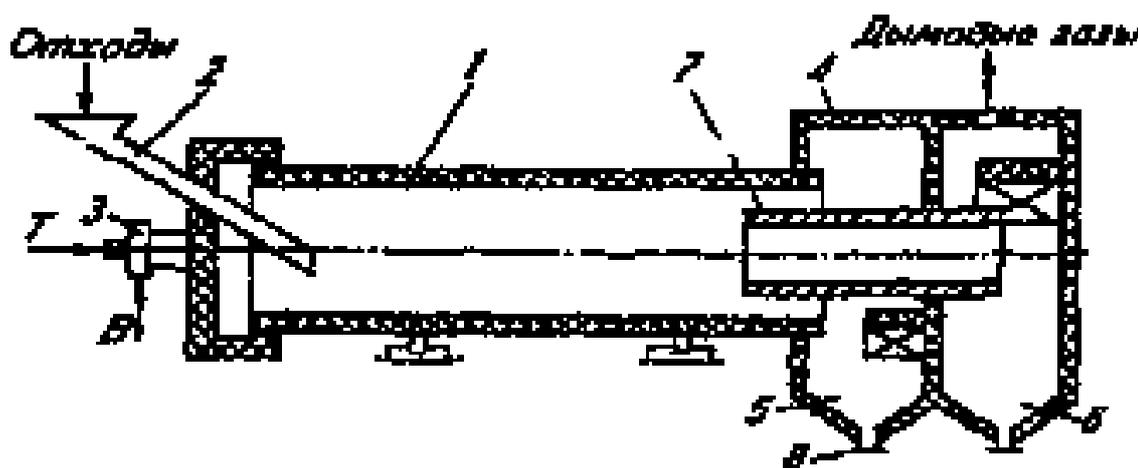
Для интенсификации процесса часть воздуха на горение отходов подается в виде «острого» дутья через сопла 10. Другая часть воздуха по патрубкам 11 подается в тангенциальные сопла. Этот воздух закручивает газовый поток в печи, что способствует более полному сгоранию продуктов пиролиза в самой камере сжигания.

Выполнение центральной части колосниковой решетки в виде выпуклого криволинейного и сплошного пода и снабжение ее распределителем в виде конуса, на боковой поверхности которого закреплены лопасти, обеспечивает регулирование слоя отходов.

Автоматическое регулирование слоя отходов по мере продвижения их от центра к периферии способствует улучшению условий сжигания за счет более свободного доступа воздуха к отходам, что приводит к увеличению полноты сгорания и повышению производительности печи, а также к снижению металлоемкости.

Барабанная вращающаяся печь

Печь (рис. 4) представляет собой стальной барабан, футерованный огнеупорными материалами. Барабанные печи устанавливают с небольшим наклоном в направлении движения отходов. Со стороны загрузки подлежащие сжиганию твердые отходы с помощью грейфера подают в печь через загрузочную воронку и лоток, а также воздух и топливо. Шлак и золу выгружают с противоположного конца печи. В первой части печи отходы подсушиваются (400°C), далее происходит их газификация и сжигание ($900 - 1000^{\circ}\text{C}$). Возможно сжигание отходов и при более высоких температурах, однако это приведет к быстрому износу футеровки (достаточно тонкая).



1-корпус печи 2-загрузочное устройство 3-горелка 4-двухсекционная разгрузочная камера 5,6-золовая и газовая секции 7-газоход 8-мигалки для удаления золы Т-топливо В-воздух

Рисунок 4-Схема барабанной вращающейся печи для сжигания твердых отходов

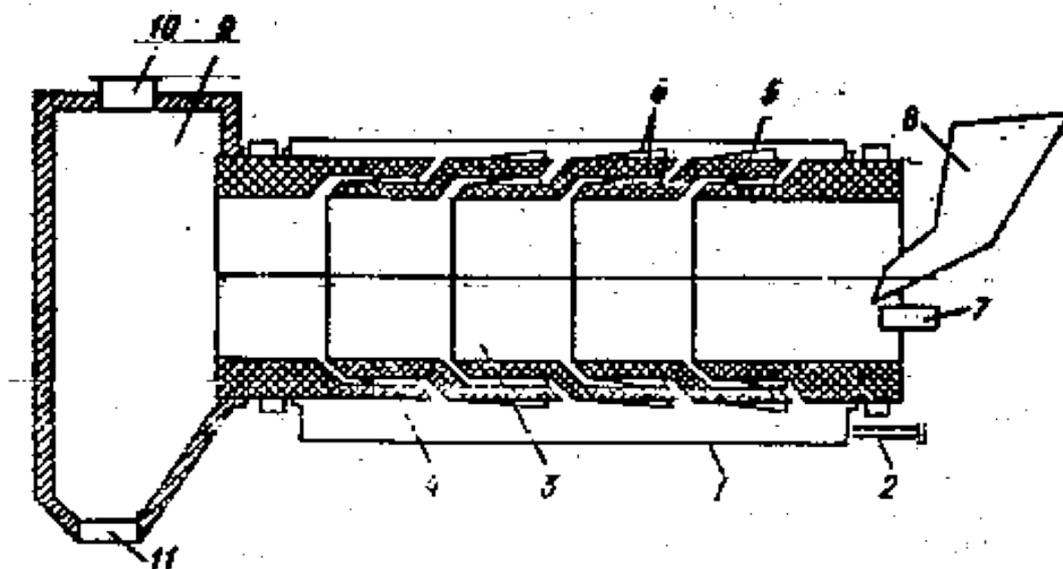
Обычно поверхность футеровки гладкая, сжигаемый материал скользит по ней, не переворачиваясь, поэтому для эффективного выгорания органических веществ требуется барабан значительной длины.

Разделение газового и золового потоков осуществляется непосредственно в топочном устройстве. Узел выгрузки состоит из двух секций, что исключает захват золы, осаждающейся в золовой секции, газовым потоком при дополнительной очистке в газовой секции.

Недостатком вращающихся барабанных печей являются низкая тепловая и массовая нагрузка топочного объема, высокие капитальные и эксплуатационные расходы. Необходимость, из-за достаточно тонкой футеровки, раз в полгода выполнять замену футеровки печи – операция трудоемкая, сложная и дорогая.

Печь с воронкообразными секциями

На рис 5 представлена печь с воронкообразными секциями для сжигания бытовых отходов.



1 – корпус; 2 – патрубок для подвода воздуха; 3 – камера сжигания; 4 – коллектор; 5 – воронкообразные секции; 6 – завехритель воздуха; 7 – устройство розжига; 8 – загрузочное устройство; 9 – бункер для отвода продуктов; 10 – патрубок для отвода продуктов горения; 11 – люк для удаления золы.

Рисунок 5 – Печь с воронкообразными секциями

Печь содержит неподвижный корпус 1, в торце которого расположен патрубок 2 для подвода воздуха. Внутри корпуса установлена наклонная вращающаяся камера 3 сжигания таким образом, что между корпусом печи и камерой образуется кольцевой коллектор 4 подвода воздуха. Камера 3 сжигания выполнена в виде воронкообразных секций 5, входящих одна в другую. Секции снабжены завехрителем 6 воздуха, установленным на внешней поверхности камеры сжигания в виде лопатки, которая крепится под углом к оси вращения камеры 3 сжигания. Для воспламенения отходов со стороны загрузочного устройства вмонтировано устройство 7 розжига. Подача отходов осуществляется при помощи загрузочного устройства 8, а подача воздуха в рабочее пространство печи осуществляется воздуходувкой.

Бункер 9 служит для отвода продуктов горения через патрубок 10 и удаления золы через люк 11 [12].

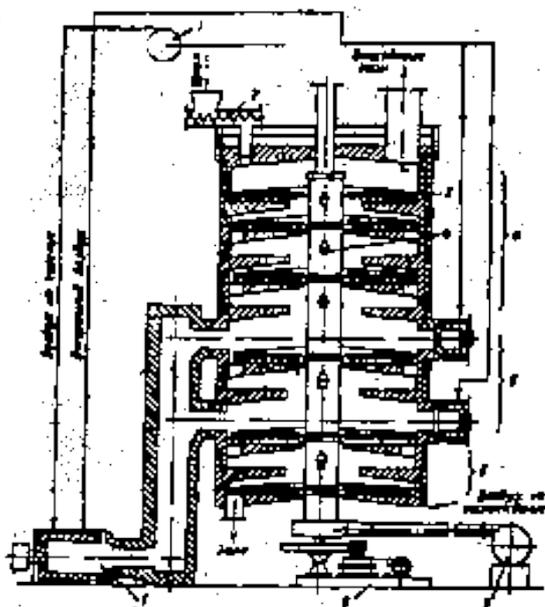
Печь для сжигания бытовых отходов работает следующим образом.

Отходы, подлежащие сжиганию, через загрузочное устройство 8 подаются внутрь камеры 3 сжигания. С помощью устройства 7 розжига сжигают дополнительное топливо для поддержания необходимой начальной температуры в печи. Воздуходувкой воздух подают в коллектор 4, откуда он через зазоры между воронкообразными секциями 5 поступает под слой отходов внутрь камеры сжигания. Одновременно воздух поступает и в верхнюю часть печи, поддерживая горение отходов вверх слоя. Многосекционность камеры сжигания позволяет равномерно рассредоточить подачу окислителя по всему объему камеры, способствует дожигу летучих компонентов внутри камеры, улучшает тепловыделение в печи. Рассредоточенная подача воздуха по всему объему печи позволяет также снизить температуру нагрева на внешней поверхности камеры 3 сжигания. Наличие завихрителей 6 воздуха на внешней поверхности воронкообразных секций 5 позволяет создать вращение воздушной струи, поступающей в рабочее пространство камеры сжигания, что эффективно сказывается на процессе горения. Турбулентность струи воздуха создает также и форма сопел воронкообразных секций 5. Дымовые газы от сжигания отходов, а также шлаки, зола и другие несгоревшие твердые отходы поступают из печи в бункер 9 и удаляются соответственно через патрубок 10 и люк 11.

Предлагаемая конструкция печи для сжигания бытовых отходов позволяет повысить срок службы печи, так как ее внутренняя часть не имеет выступов в рабочем объеме. Подвод воздуха под слой отходов через кольцевой зазор воронкообразных секций упрощает конструкцию печи, предотвращает попадание твердых несгорающих остатков в воздушный коллектор, а также способствует ускорению перемещения переработанных отходов в направлении разгрузочной камеры.

Печь полочная

Многополочная печь (рис.6) может иметь от 5 до 12 полок. Печь имеет три зоны: сушки, сжигания и охлаждения. Печь представляет собой стальной кожух, футерованный изнутри огнеупорным фасонным кирпичом и теплоизолированный диатомовым кирпичом. Нижняя часть заканчивается каркасом, который установлен на бетонный фундамент.



1-вентилятор; 2-шнек; 3-гребки; 4-вал; 5-вентилятор; 6-механизм привода; 7-топка
Рисунок 6 - Печь полочная.

Через центр печи проходит вал, на котором над каждым подом укреплено два гребка с зубьями. Вал печи полый состоит из отдельных цилиндрических частей, скрепленных между собой по высоте болтами. Внизу вал печи соединен с шестерней, опирающейся на стальную буксу. Вал приводится в движение от редуктора.

Вал печи и гребки охлаждаются воздухом, который поступает снизу по внутреннему каналу вала.

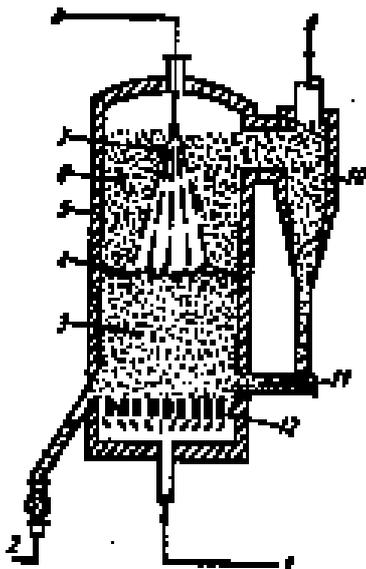
Отходы шнеком подаются на периферию первой полки сушильной зоны печи, и вращающимися зубьями гребков передвигаются от периферии к центру. Затем сыпается на второй под через кольцевое отверстие вокруг вала печи. Далее гребками передвигается от центра к периферии, и по специальным отверстиям поступает на третью полку и т. д.

Печи для сжигания пробы отходов в кипящем слое

Сжигание в кипящем слое осуществляют за счет создания двухфазной псевдогомогенной системы "твердое - газ" путем превращения слоя отходов в "псевдожидкость" под действием динамического напора входящего потока газа, достаточного для поддержания твердых частиц во взвешенном состоянии. Слой напоминает кипящую жидкость, и его поведение подчиняется законам гидростатики.

Реактор с псевдожиженным слоем

Реактор (рис.7) представляющий собой вертикальный стальной цилиндр, футерованный изнутри шамотным кирпичом или жаропрочным бетоном, состоит из цилиндрической топочной камеры и нижней конусной части с воздухораспределительной беспровальной решеткой. Вверху печь заканчивается куполообразным сводом. На решетку насыпается слой толщиной 0,8 – 1 м термически стойкого кварцевого песка фракцией 0.6 – 2.5 мм.



1 – воздух для псевдооживления; 2 – твердый продукт; 3 – слой инертного носителя (песок) в твердой фазе; 4 – граница псевдооживленного слоя; 5 – корпус; 6 – унос золы; 7 – поток загружаемых отходов; 8 – загрузка отходов; 9 – отходящие газы; 10 – сепаратор; 11 – возврат пыли; 12 – решетка)

Рисунок 7 – Схема реактора с псевдооживленным слоем.

Кипящий слой в печи образуется при продувании воздуха через распределительную решетку со скоростью, при которой частицы песка турбулентно перемещаются и как бы кипят в газовом потоке. Воздух нагнетается воздуходувкой в рекуператор, в котором подогревается отходящими из печи дымовыми газами до температуры 600 - 700°С, и затем поступает под распределительную решетку под давлением 12 – 15 кПа.

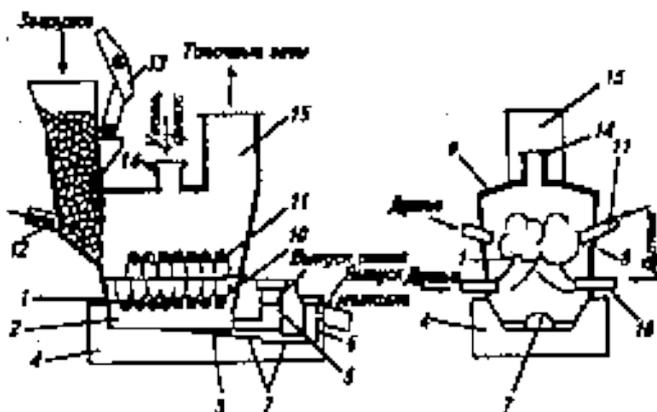
Первоначальная загрузка и последующее поддержание заданного уровня песка на решетке осуществляется через шлюз сверху реактора.

К основным достоинствам метода относят: интенсивное перемешивание твердой фазы, приводящее к полному выравниванию температур, концентраций и других параметров по объему псевдооживленного слоя; высокая удельная производительность слоя; отсутствие движущихся и вращающихся частей; сравнительно простое устройство реактора; обеспечивается наилучший режим теплопередачи.

К наиболее существенным недостаткам данного метода – это неравномерность времени пребывания в слое обрабатываемых частиц твердой фазы; возможность слипания и спекания твердых частиц; необходимость установки мощных пылеулавливающих устройств на выходе дымовых газов из слоя; необходимость во многих случаях подогрева оживающего агента; ограниченность рабочих скоростей оживающего агента.

Печь Ванюкова

Для термической переработки твердых бытовых отходов (ТБО) при температуре 1350-1400°С были предложены металлургические печи Ванюкова (рис 8).



1-барботируемый слой шлака; 2-слой спокойного шлака; 3-слой металла; 4-огнеупорная подина; 5-сифон для выпуска шлака; 6-сифон для выпуска металла; 7-переток; 8-водоохлаждаемые стены; 9-водоохлаждаемый свод; 10-барботажные фурмы; 11-фурмы для дожигания 12-загрузочное устройство 13-крышка; 14-загрузочная воронка; 15-патрубок газоотвода.

Рисунок 8 -Печь Ванюкова.

Сущность технологического процесса переработки ТБО в печи Ванюковка заключается в высокотемпературном разложении (плавке) компонентов рабочей массы в слое, находящегося в ванне печи, барботируемого шлакового расплава при температуре 1350 – 1400 °С и выдерживании их в течение 2-3 секунд. Сбрасываемые в ванну ТБО погружаются в интенсивно перемешиваемый вспененный расплав. При этом происходит полный разрыв связей в структурной цепочке сложных органических соединений, что предотвращает появление диоксинов и фуранов, имеющих техногенную природу образования.

Барботаж расплава осуществляют с помощью кислородно-воздушного окислительного дутья, подаваемого через фурмы в нижней части боковых стенок печи, для дожигания дымовых газов предусмотрена подача дутья через ряд верхних фурм. Минеральная часть отходов растворяется в шлаке. Для получения шлака заданного состава в печь загружают флюс.

Шлак, выпускаемый из печи в сифон, целесообразно подавать в жидком виде на переработку в строительные материалы.

В результате плавки образуется: газы, содержащие продукты сгорания и разложения ТБО, и шлак, состоящий из силикатов и оксидов металлов. Возможно образование донной фазы, содержащей черные и цветные металлы.

Комплекс по утилизации отходов позволяет перерабатывать шихту без предварительной сортировки и сушки со значительным колебанием по химическому и морфологическому составу за счет универсальности плавильного агрегата.

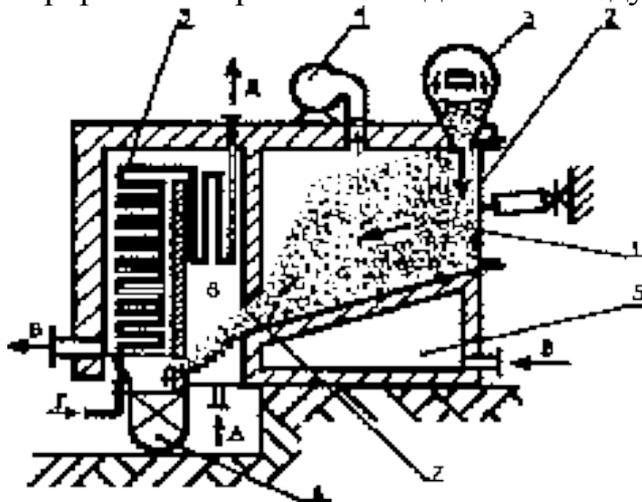
Экологическая безопасность достигается за счет отсутствия на выходе из печи высокотоксичных соединений и применения системы отчистки газа, имеющей запас по пропускной способности и рассчитанной на улавливание практически всех возможных вредных соединений, встречающихся в бытовых и промышленных отходах и образующихся при их переработке.

Процесс Ванюкова предлагается использовать не только для переработки ТБО, но и ряда промышленных отходов.

Недостатком печи является потеря металлов в шлаке. Создание без инерционной системы автоматического регулирования процесса сложно, и соответственно, сложно поддержание заданной температуры без дополнительного расхода энергии, тепловой КПД низок. Запуск печи достаточно сложен и занимает 7 – 8 суток.

Наклонная термолизная печь

Термолизный энергоблок (рис 9) является основным агрегатом при переработки промбытотходов по методу ТЭРО.



А - подача воздуха в топку; Б - дымовые газы на очистку; В - подача газа и воздуха на обогрев печи; Г - подача воды в котлоагрегат; Д - отвод пара к турбине; Е - отвод химпродуктов на переработку; 1-термолизная печь; 2-прессующе-проталкивающее устройство; 3-система загрузки; 4- система отвода летучих; 5- система обогрева печи; 6- система золоудаления; 7- наклонный канал; 8- топка; 9- котлоагрегат.

Рисунок 9 -Принципиальная схема термолизного энергоблока.

Печь содержит камеру 1, в торце которой расположено прессующе-проталкивающее устройство 2. В верхней части камеры расположена система загрузки, служащая для подачи промбытотходов и предотвращающая выброс дымовых газов в окружающее пространство, а также система отвода летучих 4. Под подом камеры 1 находится система обогрева печи 5. Для выхода золы из камеры 1 в систему золоудаления 6 используется наклонный канал 7. Для сжигания твердого термолизного топлива применяют топку 8. К топке примыкает котлоагрегат 9 для утилизации тепловой энергии, образующейся в дымовых газах. Отходы, подлежащие сжиганию через загрузочное устройство 3, подаются внутрь камеры 1. С помощью системы обогрева 5 поддерживается необходимая температура печи. Прессование и подача сырья в печи осуществляется прессующе-проталкивающим устройствам 2. Спрессованный блок из смеси отходов нагревается в НТП до конечной температуры термолиза 750-900оС. В процессе термолиза происходит выделение летучих веществ и получение ТТГ. Летучие отводятся в газосборник 4, где происходит конденсация некоторых компонентов. Жидкая и газообразная фазы подаются далее на очистку и переработку. ТТГ поступает в топку 8 для сжигания в кипящем слое. Утилизация тепловой

энергии образующих дымовых газов осуществляется в примыкающем к топке котле-утилизаторе 9 с получением пара для производства электроэнергии и на тепловые нужды[13].

Процесс термолиза обеспечивает высокую экологичную безопасность, т.к. протекает в герметичном замкнутом пространстве камеры, сжиганию подвергается только ТТТ с весьма незначительным содержанием летучих и серы, а выделившиеся летучие перерабатываются в системе герметичных химических аппаратов по отработанным в коксохимии технологиям. Управляемость НТП с топками и котлами-утилизаторами и автоматизация их работы относительно проста. Несколько (до 20) НТП komponуются в компактные термолизные энергоблоки.

Это гарантирует их высокую надежность, экономичность, хорошие теплотехнические характеристики и возможность использования проверенных в коксовом производстве и энергетике прогрессивных решений.

Данная технология имеет минимальные выбросы в атмосферу; возможность гибкого управления процессом; использование инфраструктур КХЗ; не требует усилий со стороны населения; возможность получения продукта.

11. МЕТОД ТЕРМОЛИЗНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ И БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Одним из наиболее эффективных способов термической переработки при комплексном использовании твердых углеродсодержащих отходов является метод термолизно – энергетической рекуперации отходов (метод ТЭРО) - сравнительно простой способ, обеспечивающий лучшее обезвреживание отходов и их использование в качестве топлива и химического сырья.

Основные технологические стадии метода ТЭРО представлены на принципиальной схеме (см.рис. 10):

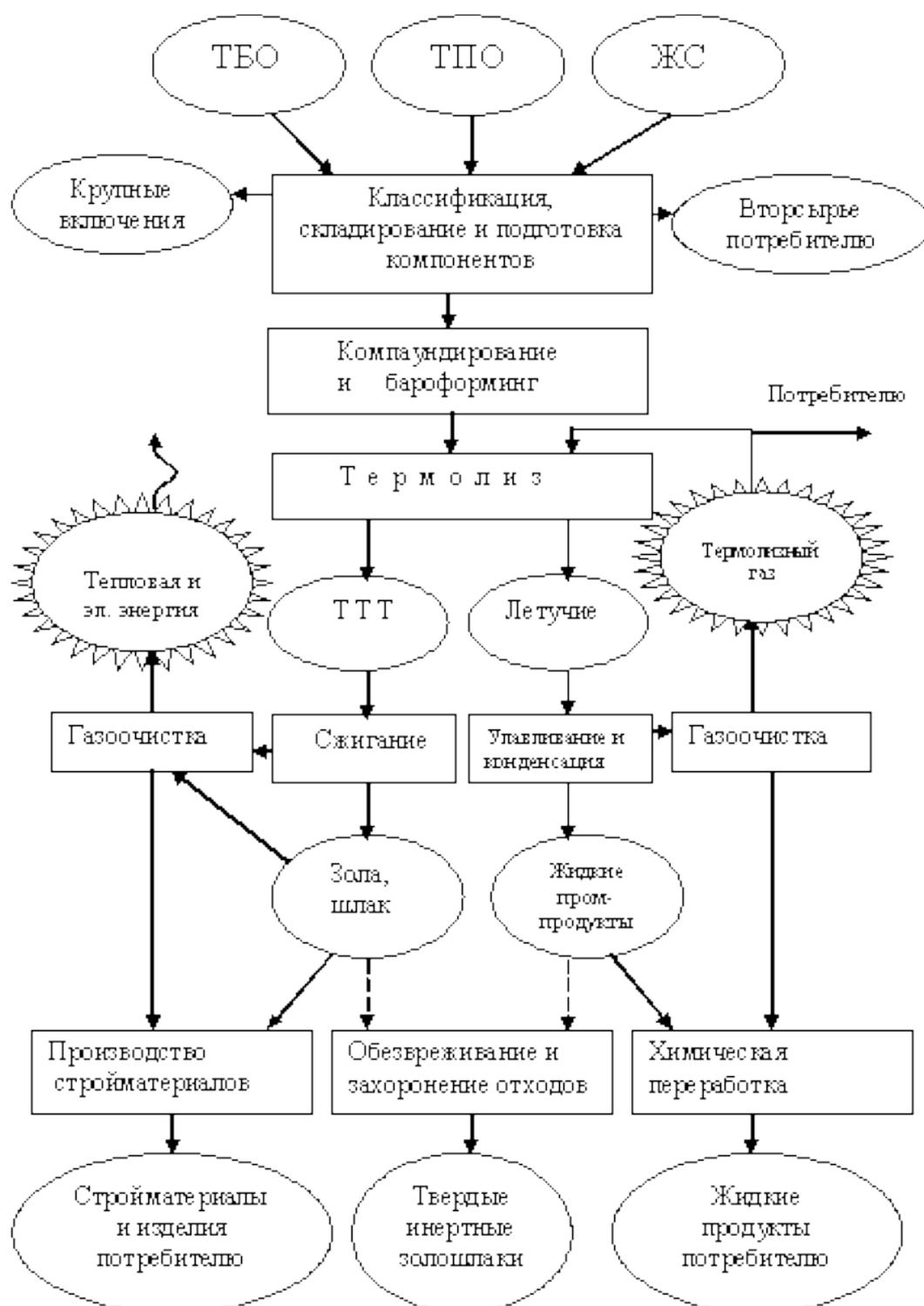


Рисунок. 10 - Принципиальная схема метода ТЭРО

ТБО- твердые бытовые отходы; ТПО-твердые промышленные отходы; ЖС- жидкие смеси; ТТТ- твердое термолизное топливо.

1. Классификация исходного сырья, извлечение крупных твердых включений, черных и цветных металлов, стекла и керамики, и при необходимости части полимеров и других компонентов, имеющих коммерческую ценность, а также подготовка компонентов путем дробления, накопления и усреднения.

2. Компаундирование отходов, которое осуществляется путем избирательного измельчения некоторых компонентов, дозирования,

составление композиций и смешение различных по составу ТБО и ТПО с добавлением жидких смесей и прочих добавок для получения заданных свойств сырьевой массы – компаунд-смесей с требуемыми свойствами.

3. Бароформинг компаунд-смесей путем их обработки внешним давлением в несколько стадий при необходимости с нагревом до 1200С для получения необходимой плотности, прочности, пластичности и крупности сырьевых брикетов, гранул или блоков перед транспортировкой и загрузкой в НТП.

4. Загрузка подготовленной компаунд-смеси в агрегаты, ее прессование в крупные блоки и продвижение в обогреваемую часть НТП.(рис.11)

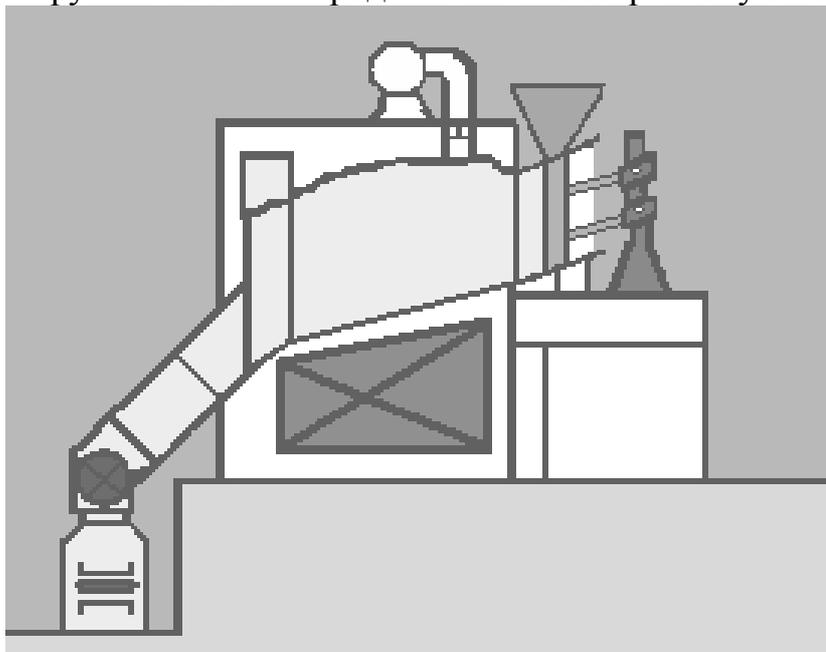


Рисунок 11- Схема наклонного блочного агрегата для термоллиза углеродистых материалов

1 - камера прессования; 2 - прессующе-проталкивающее устройство; 3 - камера термоллиза; 4 - газосборник; 5 - регенератор; 6 - камера изотермической выдержки; 7 - разгрузочное устройство

5. Термоллиз компаунд-смеси НТП при температурах 750-1000С с получением твердого термолizного топлива (ТТТ) и летучих продуктов. Дальнейшая переработка протекает в двух направлениях материалопотоков: летучих продуктов и твердого топлива.

6. Конденсация, улавливание и дальнейшая химическая переработка летучих продуктов ведется традиционными для коксохимии методами с получением горючего термолizного газа и жидких химических продуктов (в основном жидких углеводородов).

7. ТТТ подвергается сжиганию в топках кипящего слоя с последующей утилизацией тепла дымовых газов в котлах-утилизаторах и получением электроэнергии на паротурбинных установках.

8. Использование золошлаковой массы после сжигания ТТТ осуществляется при производстве дорожно-строительных материалов и изделий.

Метод ТЭРО имеет ряд достоинств в сравнении с другими технологиями:

- глубокой переработке при наиболее рациональной технологии подвергаются смеси твердых углеродистых промбытотходов с широким диапазоном исходных характеристик и получением полезной химической продукции: топливного газа, твердого топлива, энергии и стройматериалов, чем обеспечивается экономическая эффективность процесса;
- гибкое варьирование параметров переработки;
- процесс термоллиза осуществляется в батареях или блоках, состоящих из нескольких термоллизных печей. Такая компоновка позволяет использовать многие проверенные в коксохимии технические решения, что на 30-40% снижает капитальные затраты и повышает термический КПД перерабатывающих агрегатов;
- технология минимизирует газопылевые выбросы в атмосферу и уменьшает их токсичность в сравнении со всеми известными технологиями;
- все оборудование предприятий для метода ТЭРО может быть изготовлено в Казахстане;
- наконец, самое главное заключается в том, что даже частичное использование мощностей коксохимической отрасли, а именно инфраструктуры коксохимических заводов, кадрового потенциала и многих агрегатов и машин традиционного коксового производства с учетом их модернизации позволяет обеспечить необходимые объемы переработки индустриальным высокотехнологичным методом, получить не только экологический, но и экономический и социальный эффект (за счет увеличения занятости населения и привлечения машиностроительных и других предприятий Казахстана).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние десятилетия в Казахстане обострилась проблема твердых промышленных (ТПО) и бытовых отходов (ТБО) в первую очередь ввиду огромного и все время, нарастающего количества разнообразности свойств и источников генерирования, отсутствия высокопроизводительных, экологически чистых процессов их переработки.

Особенно сложная ситуация сложилась с бытовыми отходами, которые накапливаются на свалках и полигонах не придерживаясь мероприятий по защите окружающей среды, хотя ТБО содержат большое количество ценных вторичных компонентов, которые могут и должны быть использованы для дальнейшей переработки.

Одной из главных задач по обращению с ТБО, является эффективное использования ТБО как энергоресурс и опытно- промышленное внедрение комплексной переработки и утилизации их ресурсоценных компонентов. Особенной ценностью обладает полимерная составляющая ТБО.

Таким образом, на сегодняшний день тема переработки полимерной составляющей является очень актуальной. Проблема еще больше обостряется в условиях Казахстана, где культура обращения с отходами очень низкая, количество инвестиционных проектов вовлеченных в общегосударственные программы мало и возникает ряд проблем в Казахстане:

1. Создание законодательной базы (а именно, льготного налогообложения, интенсивного финансирования со стороны государства, как проблемы государственной важности)
2. Разработка прогрессивной технологии переработки полимеров, но менее дорогостоящей её зарубежных аналогов.
3. Проектирование необходимого оборудования, или модернизация уже функционирующих мощностей.
4. Привлечение населения путем экономической стимуляции для сбора тары
5. Привлечение предприятий малого и среднего бизнеса для сбора полимерных материалов и отходов в населенных пунктах.

Для решения проблемы утилизации полимерных отходов возможны два направления. Первое направление сводится к рациональному использованию сохранившихся качеств сырья как полимерного материала и прежде всего высокой стойкости климатическим факторам и агрессивным средам. Второе направление сводится к использованию новых качеств материала, приобретенных им в процессе переработки и эксплуатации.

Проблема утилизации заключается не столько в отсутствии технических решений, сколько в отсутствии организации ее решения. Дело в том, что для того, чтобы использовать изделия из полимерных отходов в промышленности или строительстве, они должны быть заложены в конструкторскую документацию или проект на объект. На сегодня таких проектов практически нет, потому что нет производства типовых деталей и изделий, а значит нет информации о свойствах этой продукции, нет нормативной документации на использование изделий из полимерных отходов.

С учетом выше изложенного можно сделать следующее заключение: из

ряда приведенных технологий наиболее эффективной является переработка отходов по методу термолизно – энергетической рекуперации отходов (ТЭРО) в наклонных термолизных печах, в силу своих преимуществ:

- выбросы в атмосферу минимальны;
- универсальность технологии;
- возможность гибкого управления процессом;
- использование инфраструктур КХЗ;
- большая производительность.

Таким образом, приходим к выводу, что несмотря на возможные ограничения по использованию полимерных отходов, области их применения достаточно объемные и опасности, что данная продукция будет не востребована нет.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров. Пер. с англ. Под ред. Г.В. Виноградова, М.Л. Фридмана. М., Химия, 1983.
2. Sabsai O. Yu. e.a. Unaxial tensile strenght of polymer fluid. Third European rheology conference. Edinburg, 1990. London-New York, Elsever applied Science, 1990, p. 419.
3. Fridman M.Z., Sevruk V.D. Adv. Polymer Sci., 1990. v. 93, p. 1.

4. Барштейн Г.Р. и др. ДАН СССР, 1985, т. 285, № 2, с. 371.
5. Malkin A.J. Adv. Polymer Sci., 1991. v. 96, p. 69.
6. Sabsai O. Yu. e.a. Adv. Polymer Sci., 1991. v. 96, p. 99.
7. Парфенюк А.С., Мельниченко А.Г., Антонюк С.И. К созданию техники для переработки промышленных и бытовых отходов.//Машиностроение и техносфера на рубеже XXI века. Севастополь, 13 – 18 сент. 1999 г. – Донецк: ДонГТУ, 1999. – Т. 2. - с. 224-227.
8. Филиппов Б.С. Роль ширины печной камеры и продолжительности коксования в обеспечении равномерности прогрева коксового пирога//Кокс и химия. 1988. №6. С. 27 – 28
9. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие.-Л.: Химия, 1983 - 288 с., ил.
10. Салазкин К.А., Шерышев М.А. Машины для формования изделий из листовых термопластов. М.: Машиностроение, 1977, 158 с.
11. Технология материалов в приборостроении. Под ред. А.Н.Малова. М.: Машиностроение, 1969, 442 с.
12. В.П.Штучный. Обработка пластмасс резанием. М., Машиностроение, 1974, 144 с.
13. <http://construction.net.ua/news2438.html>
14. <http://space.com.ua/gateway/news.nsf>
15. http://plastics.ru/index.php?lang=ru&view=news&category_id=15&entry
16. <http://www.pe.com.ua/new/exh/exhdet.php3?id=73>
17. http://plastics.ru/index.php?lang=ru&view=journal&category_id=36&year
18. http://plastics.ru/index.php?lang=ru&view=journal&category_id=72&year
19. <http://www.medlenta.ru/news.pl?id=7098>
20. http://www.cnews.ru/cgi-bin/oranews/get_news.cgi?tmpl=nl_print&news
21. http://www.plastics.ru/index.php?lang=ru&view=catalog_print
22. А.А. Дрейер, А.Н. Сачков, К.С. Никольский, Ю.И. Маринин, А.В. Миронов, Твердые промышленные и бытовые отходы, их свойства и переработка//«Экология городов», 1997г.
23. С.А. Алексеев, Что такое ЦТЗ // Экологический бюллетень "Чистая земля", Спец. выпуск, №1, 1997, с.1-5.
24. В. Ульянов, О существующих методах обезвреживания твердых бытовых отходов // Экологический бюллетень "Чистая земля", Владимир, Спец. Выпуск, №1, 1997, с.22-27.
25. Л. Штарке, Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс, //Пер. с немец., к.х.н. В.В. Михайлова, Л-д, Химия, (Лен. отд.), 1987,с.30-33.

Приложение 1

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ ФАКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

1. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. Пер. с англ. Под ред. Р.В. Торнера. М., Химия, 1984.
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., Химия, 1977.
3. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина и др. М., Химия, 1976.
4. Барштейн Г.Р., Сабсай О.Ю. Технологические свойства термопластов с

- микроорганическими наполнителями. М., НИИТЭхим, 1988.
5. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., Химия, 1983.
 6. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л. Химия, 1986.
 7. Мак-Келви Д.В. Переработка полимеров. Пер. с англ. М. Химия, 1965.
 8. Основы конструирования и расчета деталей из пластмасс и технологической оснастки для их изготовления. Мирзоев Р.Г., Кугушев И.Д., Брагинский В.А. и др.-Л.: Машиностроение, 1972 - 416 с., ил.
 9. Энциклопедия полимеров, т.т. 1,2,3. М., Химия, 1972 - 1977.
 10. Пат.1290036 СССР F 23 G 5/26. Печь для сжигания отходов/ В. В. Федоренко – Оpubл.15.02.87. Бюл.№ 6
 - 11 Пат.1719783 СССР F 23 C 11/02 Способ сжигания угля в топке котла/Г. Ф. Кузнецов, Е. В. Торопов, Т. Б. Жиргалова, В. В. Осинцев и др. – Оpubл.15.03.92 Бюл.№ 10
 12. Пат. 487102 СССР С 10b 13/00 Печь непрерывного коксования/А. В. Чамов, М. А. Остапенко, И. П. Слюсарь, Н. Н. Филатов и В. Н. Мовчанюк – Оpubл. 05.10.75. Бюл.№ 37
 13. Парфенюк А.С. Новый агрегат для переработки твердых отходов.// Кокс и химия, 1999. - № 2.- с. 35 – 37.
 14. Сабсай О.Ю. и др. Высокомол. соед., 1985, т. А27, № 8, с. 1697.
 15. Sabsai O. Yu. e.a. Adv. Polymer Sci., 1991. v. 96, p. 99.
 16. Бортников В.Г. Основы технологии и переработки пластических масс. Учебное пособие для вузов. Д. Химия, 1983, 304 с.