

6.7
709

709

ISSN 0868-4081
0868-4316

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI
TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

TRANSACTIONS OF TALLINN
TECHNICAL UNIVERSITY

ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ В
НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

TALLINN 1990

Лр.6.

709

ALUSTATUD 1937

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI
TOIMETISED

TRANSACTIONS OF TALLINN
TECHNICAL UNIVERSITY

ТРУДЫ ТАЛЛИННСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

UDK 547.21 678.742.2 665.9

ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ В
НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Полимерные материалы
в народном хозяйстве 1

TALLINN 1990

Предисловие

С настоящего сборника начинается публикация новой серии Трудов Таллиннского технического университета "Полимерные материалы в народном хозяйстве". Потребность в такой серии связана прежде всего с ведущей ролью, которую играют полимерные материалы в народном хозяйстве, а также с интенсификацией исследований в этой области.

В Таллиннском техническом университете уже в течение двадцати лет занимаются изучением окисления и окрашивания углеводородных полимеров, а в 1979 году был опубликован первый сборник по этой тематике. Но это была лишь первая попытка. Публикация новой тематической серии сборников начиная с этого года будет производиться с периодичностью 2 раза в пятилетку.



А.Х. Вийкна, И.Р. Кирьянен, Г.Ю. Раяло

ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ТРАВЛЕНИЕМ
ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ^х

В течение двадцати лет в Таллинском техническом университете изучают процесс активации поверхности полиэтилена с целью повышения ее свободной поверхностной энергии. Как известно, полиэтилен имеет очень низкую свободную поверхностную энергию ($\sigma_{кр} = 30-31$ мН/м). Для получения хорошего адгезионного соединения должен адгезив иметь меньшую поверхностную энергию, чем субстрат. Это значит, что краска или клей должны иметь поверхностную энергию меньше 30 мН/м. Но так как такой адгезив трудно найти, то приходится использовать другой способ – повышать поверхностную энергию полиэтилена. Для этого известны некоторые способы, в том числе и обработка газовым пламенем, травление сильными окислителями и коронным разрядом. Именно эти способы разрабатывают в течение ряда лет в Таллинском техническом университете под руководством доц. Э.К. Пийроя. В результате проделанного разработана технология активации поверхности полиэтилена и изучены оптимальные режимы процесса [1-4]. Наряду с разработкой технологии исследовали и химизм этих процессов. Выяснили, что при активации поверхности полиэтилена травлением или газовым пламенем его масса нагревается максимально до 130 °С. Это значит, что при обработке поверхности происходит низкотемпературное окисление и поверхностные молекулы полиэтилена подвергаются окислительной деструкции. При этом увеличивается содержание двойных связей, гидроксильных, карбонильных, а также карбоксильных групп в молекуле [5-8].

^х Работа выполнена под руководством и с участием Э.К. Пийроя

Целью настоящей работы было изучение влияния концентрации серной кислоты и хромового ангидрида, температуры и продолжительности травления на процесс окисления поверхности полиэтилена разных марок (с разной плотностью) и от способа получения образца (выдуванием, вальцеванием и литьем).

Материалы и методы

Для опытов использовали образцы полиэтилена толщиной 1 мм, полученные выдуванием, вальцеванием и литьем под давлением. При этом образцы были изготовлены из полиэтилена трех марок: 15802-020, П1303-040 и 20706-016, характеристика которых представлена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристика марок полиэтилена, используемых при изучении окисляемости

	Средняя плотность г/см ³	Содержание третичных углеродных атомов атомов/1000 С	Содержание суммарных двойных связей С=С/1000 С
ПЭНП 15802-020	0,915	15,8	0,80
ПЭНП П1303-040	0,925	14,3	0,72
ПЭВП 20706-016	0,955	2,1	0,41

Процесс травления проводили в соответствии с программой, варьируя продолжительность (τ) с 2 до 14 минут, температуру травления (t) с 60 до 90 °С; концентрацию серной кислоты (C_k) с 60 до 85 % (т.к. ранее проведенные нами опыты показали, что при повышении концентрации более 85 % эффективность окисления начинает падать) и концентрацию хромового ангидрида в растворе серной кислоты (C_x) с 1 до 5 %.

Результаты окисления оценивали определением сопротивления расслаиванию, так как оно характеризует в полной мере степень окисления молекул полиэтилена и адгезионные свойства поверхности.

Для определения сопротивления расслаиванию обработанных образцов использовали методику, разработанную и опубликованную Э.К. Пийроя [9].

Для получения каждого значения сопротивления расслаиванию исследовали десять образцов, с каждого образца снимали 20–25 замеров. Результаты статистически обрабатывали на ЭВМ, интервал достоверности рассчитывали по критерию Стьюдента для надежности экспериментов 90 %. Окончательный результат каждого опыта явился средним примерно 200 замеров.

Для выяснения влияния всех факторов, оказывающих действие на сопротивление расслаиванию и влияния плотности полиэтилена, обработали опытным путем измеренные технологические величины на ЭВМ методом регрессионного анализа с использованием программы, разработанной в Институте химии АН Эстонии на языке Фортран. При обработке экспериментальных данных было сделано приближение в зависимостях сопротивления расслаиванию от режимов травления – экспонентные функции – это значит, что функции в логарифмической шкале выражаются линейными зависимостями.

На основе проведенных расчетов были получены численные значения коэффициентов регрессии с доверительными границами, установленными с 95%-ной вероятностью, и корреляционная связь между измеренными величинами – корреляционное уравнение.

Результаты и обсуждение

В первой серии опытов исследовали влияние продолжительности травления (τ) на сопротивление расслаиванию. Для этого использовали образцы, полученные выдуванием, вальцеванием и литьем под давлением из вышеназванных трех марок полиэтилена в полном объеме в соответствии с программой. Опыты показывают, что при увеличении продолжительности травления всех образцов сопротивление расслаиванию увеличивается. Но увеличение тем больше, чем меньше плотность ПЭ. С другой стороны, в большей степени окисляются выдувные, а в меньшей мере литые образцы (см. рис. 1 и 2).

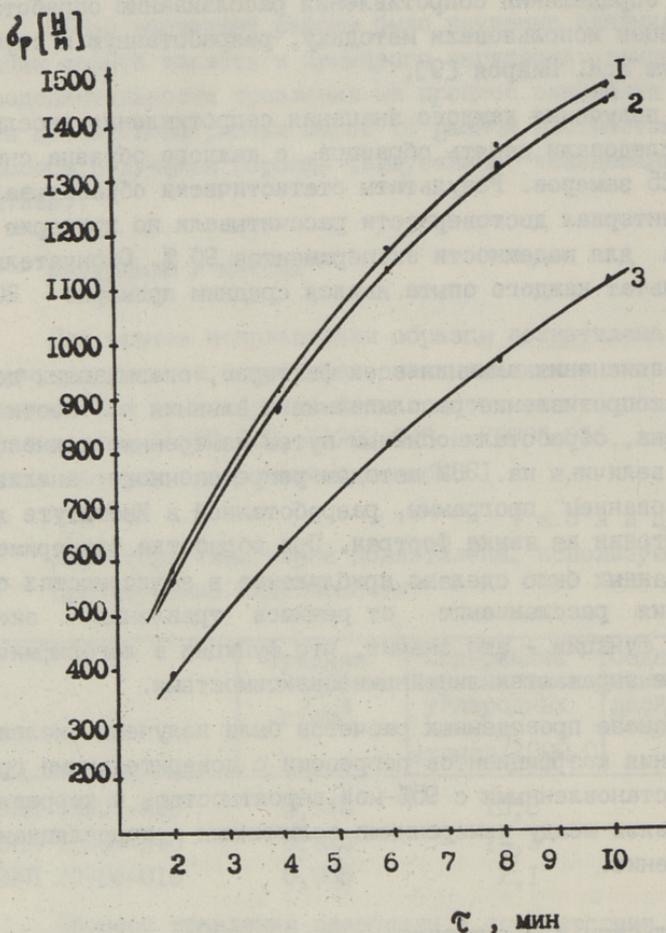


Рис. 1. Зависимость сопротивления раслаиванию от продолжительности травления литых образцов при $C_k = 85\%$; $C_x = 5\%$; $t = 90^\circ\text{C}$:
 1 - $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$; 2 - $\rho = 0,925 \text{ г/см}^3$; 3 - $\rho = 0,955 \text{ г/см}^3$.

Эти закономерности действуют при всех сериях опытов. На рис. 3 и 4 представлены примеры зависимости сопротивления раслаиванию от температуры травления. На рис. 3 представлена зависимость разных марок ПЭ, а на рис. 4 при разных способах получения образцов. Следующая серия показывает зависимость сопротивления раслаиванию образцов от концентрации серной кислоты. На рис. 5 представлена эта

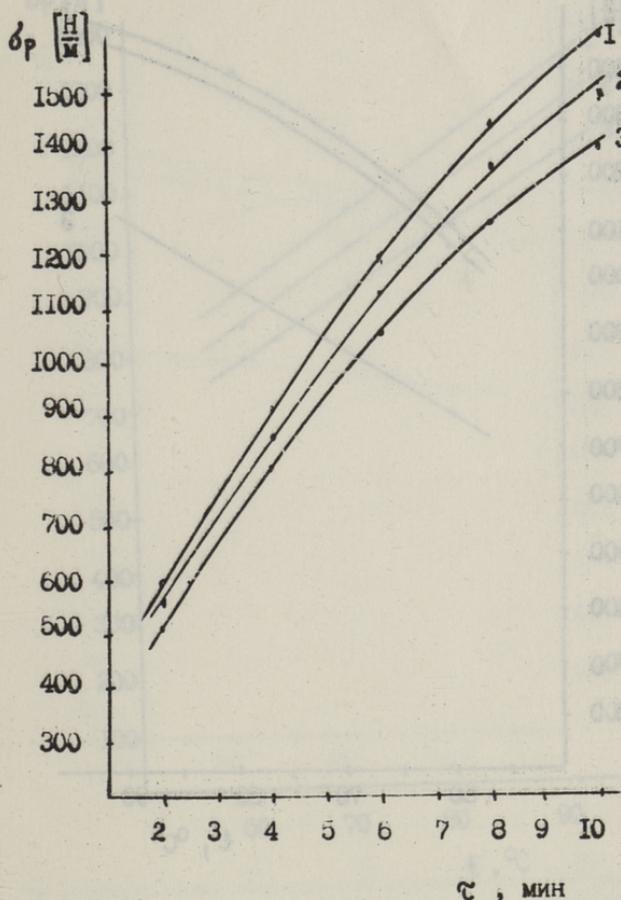


Рис. 2. Зависимость сопротивления расслаиванию δ_p от продолжительности травления образцов $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$ при $C_k = 85 \%$; $C_x = 5 \%$; $t = 80^\circ \text{C}$:
 1^x - выдувные; 2 - вальцованные; 3 - лигые образцы.

зависимость литых образцов разных марок ИЭ, а на рис. 6 образцов полиэтилена плотностью $0,915 \text{ г/см}^3$, полученных разными способами. Последняя серия показывает зависимость сопротивления расслаиванию образцов от концентрации хромового ангидрида. На рис. 7 приведены примеры этой зависимости для разных плотностей полиэтилена, а на рис. 8 - при разных способах получения.

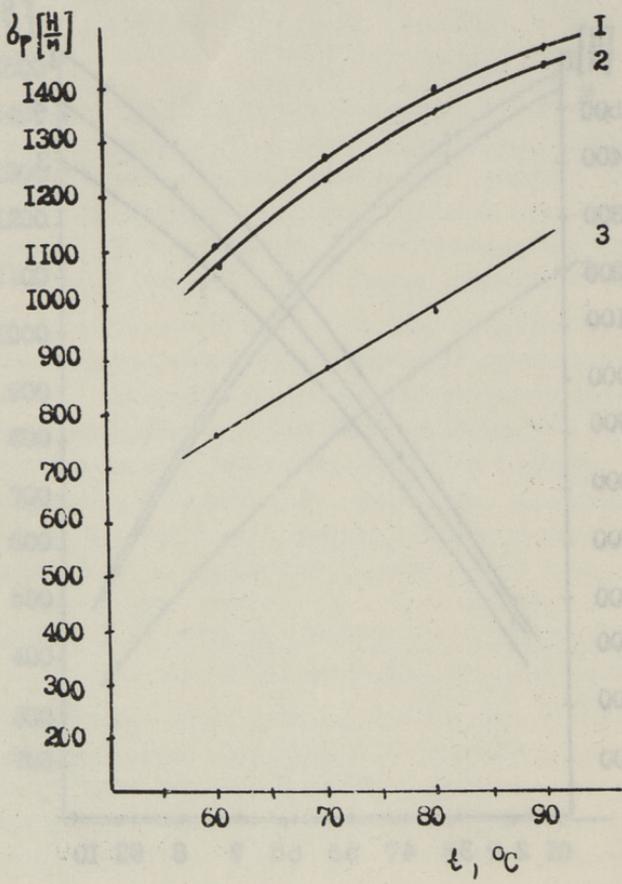


Рис. 3. Зависимость сопротивления расслаиванию от температуры травления литых образцов при $C_k = 85\%$; $C_x = 5\%$; $\tau = 10$ мин:
 1 - $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$; 2 - $\rho = 0,925 \text{ г/см}^3$; 3 - $\rho = 0,955 \text{ г/см}^3$.

Полученные результаты позволили провести регрессионный анализ, используя 5 меняющихся параметров: плотность полиэтилена ρ - 0,915; 0,925 и 0,955 г/см³, концентрация серной кислоты C_k - 60; 70; 80 и 85 %, концентрация хромового ангидрида C_x - 2; 3; 4 и 5 %, температура травления t - 60; 70; 80 и 90 °C и продолжительность травления τ - 2; 4; 6; 8; 10; 12 и 14 минут.

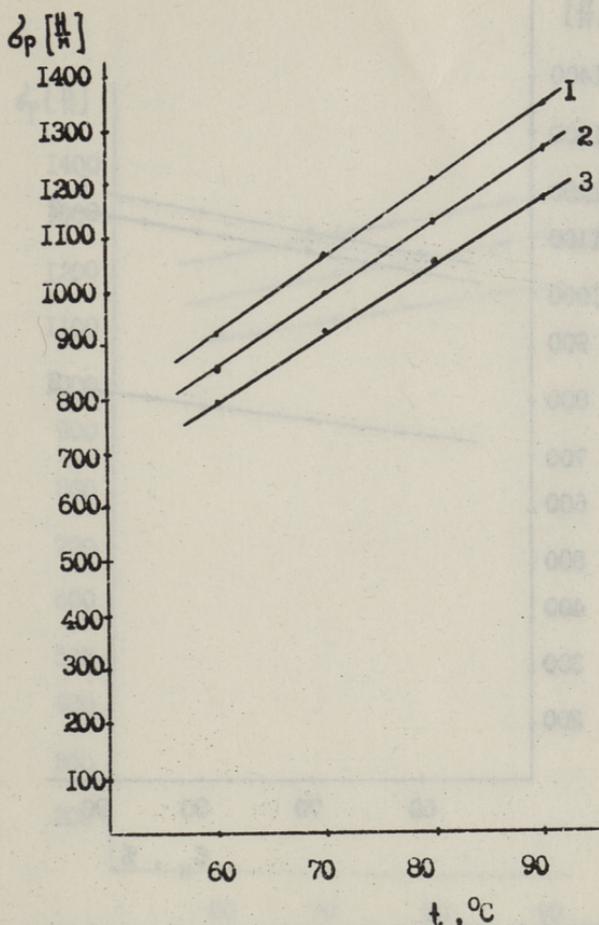


Рис. 4. Зависимость сопротивления раслаиванию от температуры травления образцов $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$ при $C_k = 85\%$; $C_x = 5\%$; $\tau = 6 \text{ мин.}$
 1 - выдувные, 2 - вальцованные, 3 - литые.

В результате проведенного анализа получены следующие уравнения корреляции для образцов ПЭ, полученные выдуванием, вальцеванием и литьем под давлением. Для получения каждого уравнения использовали примерно 1000 экспериментальных величин сопротивления раслаиванию.

Полученные уравнения корреляции следующие, где сопротивление раслаиванию, σ_p [н/м] зависит от меняющихся факторов:

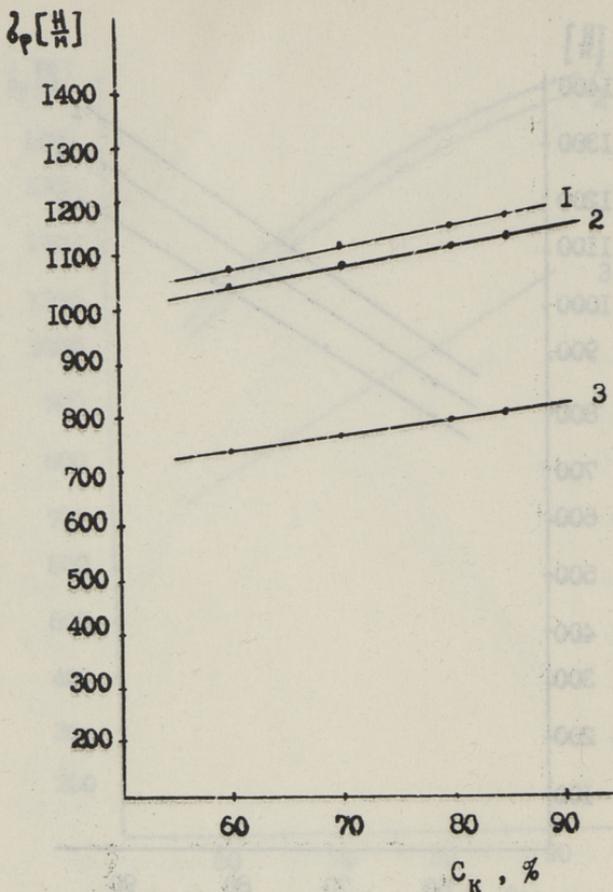


Рис. 5. Зависимость сопротивления раслаиванию литых образцов от концентрации серной кислоты при $C_x = 5\%$; $t = 90^\circ\text{C}$; $\tau = 6$ мин.
 1 - $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$; 2 - $\rho = 0,925 \text{ г/см}^3$; 3 - $\rho = 0,955 \text{ г/см}^3$.

а) для образцов, полученных выдуванием

$$\sigma_p = 0,273 \cdot \rho^{-10,6} \cdot C_k^{0,24} \cdot C_x^{0,35} \cdot t^{1,04} \cdot \tau^{0,73}$$

б) для образцов, полученных вальцеванием

$$\sigma_p = 0,254 \cdot \rho^{-10,6} \cdot C_k^{0,24} \cdot C_x^{0,35} \cdot t^{1,04} \cdot \tau^{0,73}$$

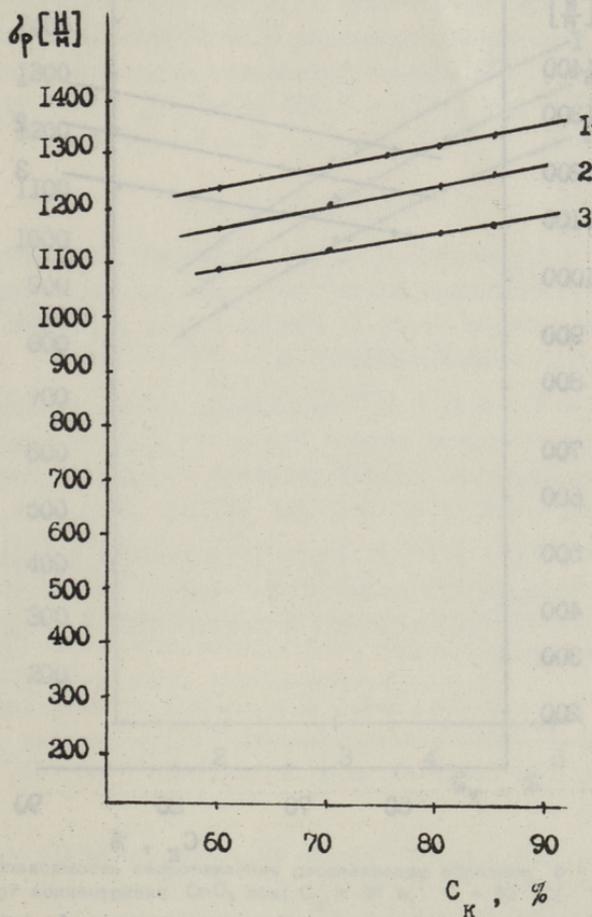


Рис. 6. Зависимость сопротивления раслаиванию образцов $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$ от концентрации серной кислоты при $C_x = 5 \%$; $t = 90^\circ \text{C}$; $\tau = 6 \text{ мин}$.
 1 - выдувные; 2 - вальцованные; 3 - литые.

в) для образцов, полученных литьем под давлением

$$\sigma_p = 0,232 \cdot \rho^{-10,6} \cdot C_k^{0,24} \cdot C_x^{0,35} \cdot t^{1,04} \cdot \tau^{0,73}$$

Общее уравнение для всех образцов, можно написать следующим образом

$$\sigma_p = 0,273 \cdot K \cdot \rho_k^{-10,6} \cdot C_k^{0,24} \cdot C_x^{0,35} \cdot t^{1,04} \cdot \tau^{0,73},$$

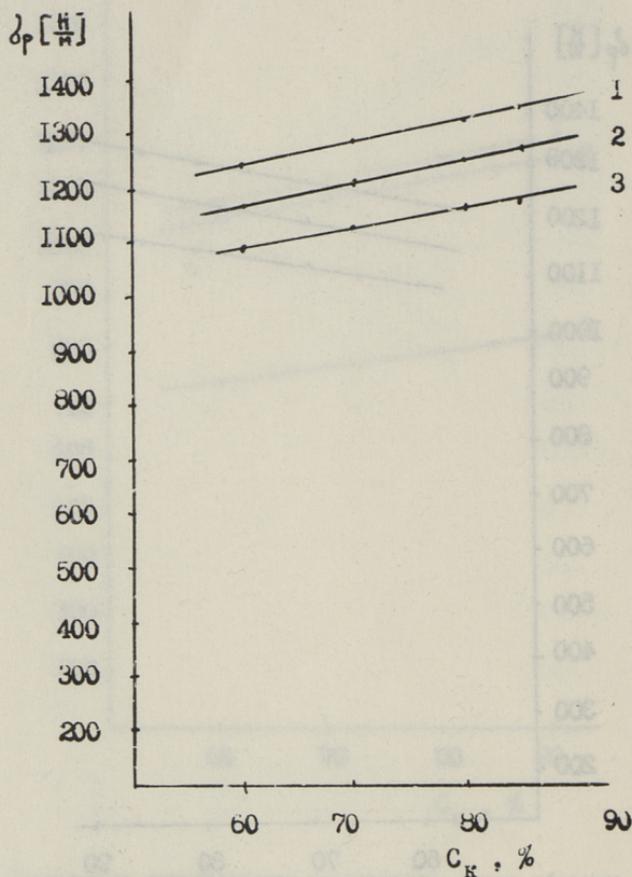


Рис. 7. Зависимость сопротивления раслаиванию литых образцов от концентрации CrO_3 при: $C_k = 85\%$; $t = 90^\circ C$; $\tau = 10$ мин. 3
 1 - $\rho = 0,915$ г/см³; 2 - $\rho = 0,925$ г/см³; 3 - $\rho = 0,955$ г/см³.

где K - коэффициент, характеризующий способ получения образца. Для выражения величины K мы проводили анализ результатов сопротивления раслаиванию, полученных при одинаковых условиях, для образцов с разными способами получения. При этом обнаружена закономерность, что все результаты сопротивления раслаиванию образцов, полученных вальцеванием, составляют 0,94 от соответствующих результатов образцов, полученных выдуванием. Причем результа-

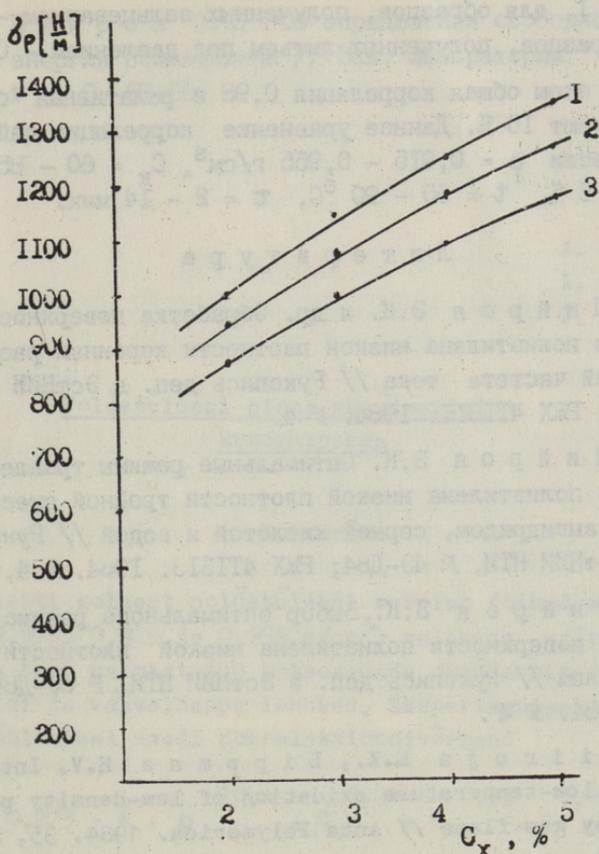


Рис. 8. Зависимость сопротивления раслаиванию образцов $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$ от концентрации CrO_3 при: $C_k = 35\%$; $t = 90^\circ\text{C}$; $\tau = 6 \text{ мин.}$
 1 - выдувные, 2 - вальцовые, 3 - литые.

ты образцов, полученных литьем под давлением, составляют 0,85 от соответствующих результатов образцов, полученных выдуванием.

Таким образом, можно выразить общее уравнение корреляции для обработки полиэтиленовых образцов хромовой кислотой следующим образом:

$$\sigma_p = 0,273K \cdot \rho^{-10,6} \cdot C_k^{0,24} \cdot C_k^{0,35} \cdot t^{1,04} \cdot \tau^{0,73},$$

где коэффициент K выражает способ изготовления образца и имеет следующие величины: для образцов, полученных выду-

ванием - I, для образцов, полученных вальцеванием - 0,94, и для образцов, полученных литьем под давлением - 0,85.

При этом общая корреляция 0,98 и релятивная ошибка не превышают 10 %. Данное уравнение корреляции действительно, если $\rho = 0,915 - 0,955 \text{ г/см}^3$, $C_K = 60 - 85 \%$, $C_X = 2 - 5 \%$, $t = 60 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2 - 14 \text{ мин.}$

Л и т е р а т у р а

1. П и й р о я Э.К. и др. Обработка поверхности пленки из полиэтилена низкой плотности коронным разрядом при низкой частоте тока // Рукопись деп. в ЭстНИИ НТИ, № 3Э-Д83; РЖХ 4Т1311. 1984. № 4.

2. П и й р о я Э.К. Оптимальные режимы травления поверхности полиэтилена низкой плотности тройной смесью - хромовым ангидридом, серной кислотой и водой // Рукопись деп. в ЭстНИИ НТИ, № 4Э-Д84; РЖХ 4Т1313. 1984. № 4.

3. П и й р о я Э.К. Выбор оптимального режима активирования поверхности полиэтилена низкой плотности газовым пламенем // Рукопись деп. в ЭстНИИ НТИ, № 5Э-Д84; РЖХ 4Т310. 1984. № 4.

4. P i i r o j a E.K., L i p p m a a H.V. Intensification of low-temperature oxidation of low-density polyethylene by gas flame // Acta Polymerica. 1984. 35, N 11. P. 669-673.

5. P i i r o j a E.K. et al., Low-temperature oxidation of polyethylene // Europ. Polym. J. 1980. 16. P. 641-645.

6. П и й р о я Э.К., Д а н к о в и ч А. Химические реакции при активировании поверхности ПЭ пламенем газовой горелки // Пласт. массы. 1982. № 7. С. 35-36.

7. P i i r o j a E.K., D a n k o v i c s A. Low-temperature oxidation of polyethylene // Acta Polymerica. 1982. 33, N 3. P. 200-204.

8. P i i r o j a E.K., L i p p m a a H.V. Low-temperature oxidation of unstabilized low-density polyethylene // Acta Polymerica. 1985. 36. N 4. P. 196-199.

9. П и й р о я Э.К. Об определении свободной поверх-
 ностной энергии полиэтилена // Зав. лаборатория. Т. 49
 (1983). № 8. С. 67-68.

A. Viikna,
 I. Kirjanen,
 G. Rajalo

Polüetüleeni pinna oksüdeerimine
kroomhappega

Kokkuvõte

Uuriti kolmest polüetüleeni margist (tihedused vastavalt 0,915; 0,925 ja 0,955 g/cm³) valamise, valtsimise ja puhumise teel valmistatud katsekehade oksüdeeritavust kroomanhüdrüüdi ja väävelhappe lahuses. Eksperimentaalsete andmete töötlemisel saadi korrelatsioonivõrrand

$$\sigma_p = 0,273 \cdot K \cdot \rho^{-10,6} \cdot C_k^{0,24} \cdot C_x^{0,35} \cdot t^{1,04} \cdot \tau^{0,73},$$

kus σ_p - kihistumistugevus N/m; K - koefitsient, mis iseloomustab katsekeha valmistamise viisi (1,0 - puhumisel, 0,94 - valtsimisel ja 0,85 - valamisel); ρ - polüetüleeni tihedus g/cm³; C_k - väävelhappe kontsentratsioon %; C_x - kroomanhüdrüüdi kontsentratsioon väävelhappe lahuses, %; t - lahuse temperatuur °C; τ - töötlemise kestus min.

A. Viikna,
I. Kirjanen,
G. Rajalo

Polyethylene Surface Oxidation with Chromic Acid

Abstract

Cast, rolled and blown specimens of three different brands of polyethylene (with densities 0.915; 0.925 and 0.955 g/cm³) were oxidized in the sulphuric acid solution of chromic anhydride. The treatment of the experimental data gave the following correlation equation

$$\sigma_p = 0.273 \cdot K \cdot \rho^{-10.6} \cdot C_K^{0.24} \cdot C_X^{0.35} \cdot t^{1.04} \cdot \tau^{0.73},$$

where σ_p - peeling strength, N/m; K - coefficient characterizing the way of specimen preparation (1.0 for blown, 0.94 for rolled and 0.85 for cast specimen); ρ - polyethylene density, g/cm³; C_K - sulphuric acid concentration, %; C_X - concentration of chromic anhydride in the sulphuric acid solution, %; t - solution temperature, °C; τ - duration of the treatment, min.

А.Х. Вийкна, И.Р. Кирьянен, Г.Ю. Раяло

ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ГАЗОВЫМ
ПЛАМЕНЕМ ^х

Долгие годы в Таллиннском техническом университете изучали процесс обработки поверхности полиэтилена газовым пламенем для повышения ее адгезионных свойств.

В результате этого разработана технология обработки и изучен химизм процесса окисления молекул полиэтилена [1-14]. Также сделаны попытки смоделировать процесс обработки поверхности полиэтилена газовым пламенем [6]. Но в этих работах отражены причины, влияющие на процесс окисления, без учета таких факторов, как строение молекулы полиэтилена и условия получения образцов. Однако эксперименты показывают, что в зависимости от способа получения изделий, степень активации их поверхности различна.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния свойства полиэтилена, а также поверхностных свойств изделий (полученных технологическим путем и т.д.) на его активированность.

В качестве окончательного результата исследования предполагалось создание модели моделирования процесса обработки поверхности газовым пламенем, для чего теоретически были выбраны технологические режимы для обеспечения необходимой степени активности.

^х

Работа выполнена под руководством и с участием Э.К. Пийрjä.

Материалы и методы

Для опытов использовали литые, вальцованные и выдувные образцы из трех марок полиэтилена: ПЭНП 15802-020, ПЭНП 11303-040 и ПЭВП 20706-016, характеристика которых представлена в таблице I.

Т а б л и ц а I

Характеристики марок полиэтилена, используемых при изучении окисляемости газовым пламенем

	Средняя плотность г/см ³	Содержание третичных углеродных атомов/1000 С	Содержание суммарных двойных связей C=C/1000 С
ПЭНП 15802-020	0,915	15,8	0,80
ПЭНП 11303-040	0,925	14,3	0,72
ПЭВП 20706-016	0,955	2,1	0,41

Процесс обработки поверхности полиэтилена газовым пламенем проводили на опытной установке, где была возможность регулирования всех влияющих факторов в больших пределах. После обработки образцы хранили в эксикаторе в течение одних суток. Подготовленные таким образом образцы использовали для определения сопротивления расслаиванию.

Согласно рабочей программы изучали продолжительность обработки (τ) с 0,3 до 1,1 с; высоту зоны обработки от поверхности сопла горелки (h) с 10 до 30 мм; удельный расход газа в литрах на см² свободного сечения горелки в час (V_0) с 4,5 до 20 л/см²· час и коэффициент избытка воздуха (α) с 0,6 до 1,1.

Степень окисления молекул полиэтилена определяли измерением сопротивления расслаиванию, т.к. оно характеризует в полной мере адгезионные свойства поверхности [15].

Для определения сопротивления расслаиванию обрабатанных образцов использовали методику, разработанную и опубликованную Э.К. Пийроя [15].

Для получения каждого значения сопротивления расслаиванию исследовали десять образцов и с каждого образца снимали 20-25 замеров. Результаты статистически обрабатывали

на ЭВМ, интервал достоверности рассчитывали по критерию Стьюдента для надежности экспериментов 90 %. Таким образом, окончательный результат каждого опыта получался в среднем примерно из 200 замеров.

Для выяснения влияния всех факторов, оказывающих действие на сопротивление расслаиванию, а также влияния плотности полиэтилена, были обработаны опытным путем измеренные технологические величины на ЭВМ методом регрессионного анализа с использованием программы, разработанной в Институте химии АН Эстонии на языке Фортран. При разработке экспериментальных данных сделано приближение в зависимостях сопротивления расслаиванию от режимов обработки - экспонентные функции - это значит, что функции в логарифмической шкале выражаются линейными зависимостями.

На основе проведенных расчетов были получены численные значения коэффициентов регрессии с доверительными границами, установленными с 95%-ной вероятностью и корреляционной связью между измеренными величинами - корреляционное уравнение.

Результаты и обсуждение

В первой серии опытов исследовали влияние продолжительности обработки (τ) на сопротивление расслаиванию (σ_p). Для этого использовали образцы, полученные выдуванием, вальцеванием и литьем под давлением из вышеназванных трех марок полиэтилена. Сопротивление расслаиванию определяли, варьируя всеми факторами в соответствии с программой.

На рис. 1 и 2 представлены примеры зависимостей, полученных опытным путем. Из полученных данных следует, что сопротивление расслаиванию при одинаковых условиях зависит от плотности полиэтилена и способа приготовления образцов. Если разница между результатами образцов из полиэтилена с плотностью 0,915 и 0,925 г/см³ сравнительно невелика, то результаты для полиэтилена с плотностью 0,955 г/см³ заметно отстают от соответствующих величин полиэтилена с низкой плотностью.

Вторая серия опытов была предусмотрена для изучения влияния высоты образца от сопла горелки при обработке (h).

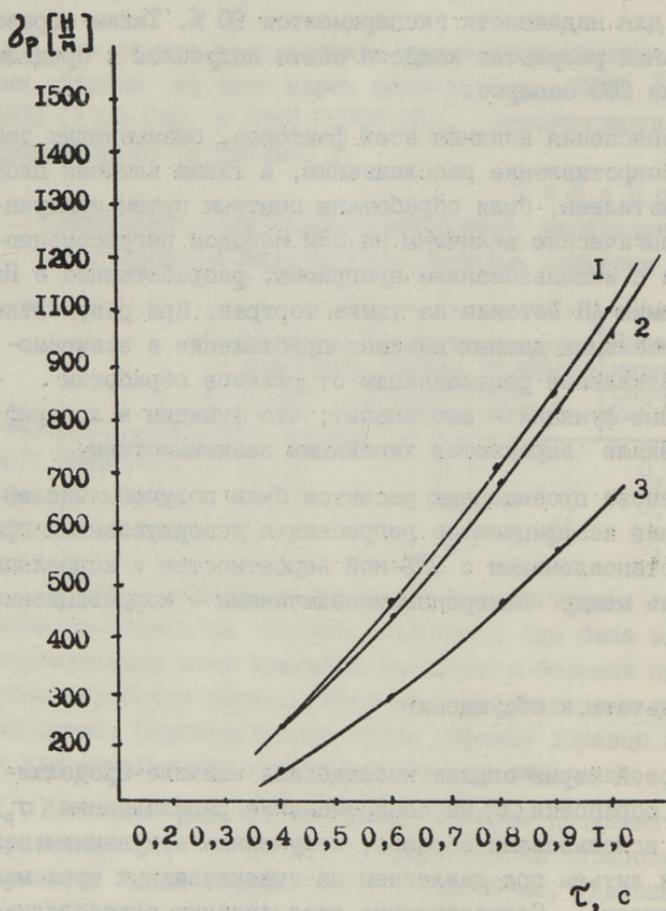


Рис. 1. Зависимость сопротивления раслаиванию от продолжительности обработки, литых образцов при $h = 25$ мм; $\alpha_0 = 0,8$; $V_0 = 15$ л/см² час; 1 - $\rho = 0,915$ г/см³; 2 - $\rho = 0,925$ г/см³; 3 - $\rho = 0,955$ г/см³.

Образцы были такие же, как и в первой серии. На рис. 3 и 4 представлены примеры зависимостей, полученных опытным путем. Влияния всех факторов на сопротивление раслаиванию аналогичны полученным в первой серии. Эти закономерности действуют и при всех сериях опытов. На рис. 5 и 6 представлены примеры зависимостей сопротивления раслаиванию от коэффициента избытка воздуха (α), а на рис. 7 и 8 -

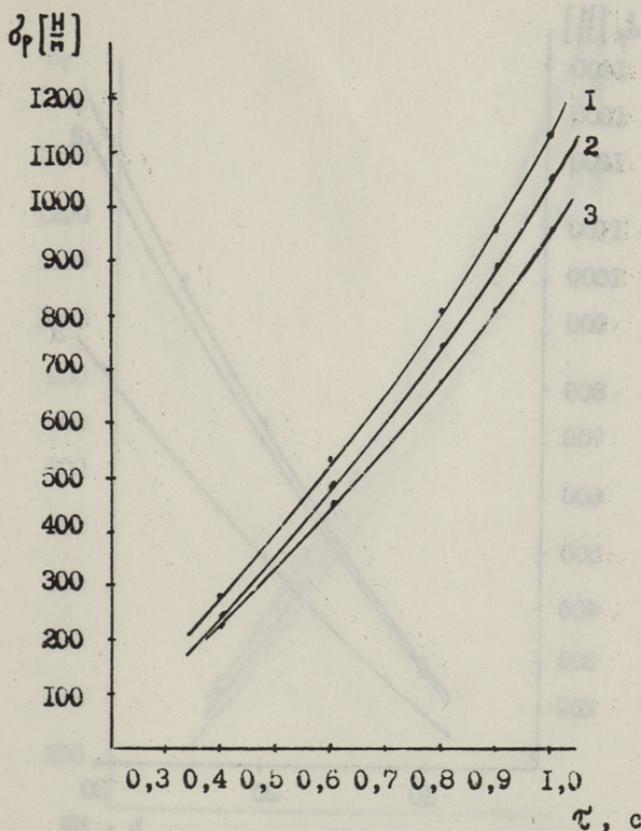


Рис. 2. Зависимость сопротивления раслаиванию от продолжительности обработки образцов $\rho = 0,925 \text{ г/см}^3$ при $h = 25 \text{ мм}$, $\alpha = 0,8$; $V_0 = 15 \text{ л/см}^2, \text{ час}$:
 1 - выдувные; 2 - вальцованные; 3 - литые образцы.

зависимости сопротивления раслаиванию от удельного расхода газа (V_0).

Полученные опытным путем результаты позволили провести регрессионный анализ с использованием 5 меняющихся параметров: плотности полиэтилена (ρ), продолжительности обработки (τ), высоты образца от сопла горелки (h), коэффициента избытка воздуха (α) и удельного расхода газа (V_0). В результате проведенного анализа получены следующие уравнения корреляции для образцов полиэтилена, полученных выдуванием, вальцеванием и литьем под давлением. Для получения каждого уравнения использовали примерно 1000

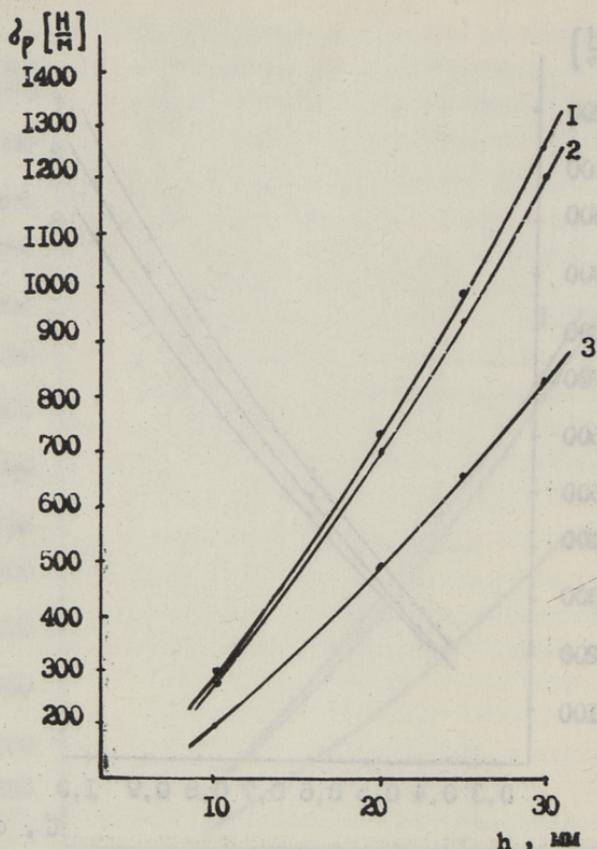


Рис. 3. Зависимость сопротивления раслаиванию от расстояния образца от сопла горелки литых образцов при $\tau = 1,0$ с; $\alpha = 0,9$; $V_0 = 15$ л/см²·час: 3
 1 - $\rho = 0,915$ г/см³; 2 - $\rho = 0,925$ г/см³; 3 - $\rho = 0,955$ г/см³.

опытным путем определенных величин сопротивления раслаиванию.

Полученные уравнения корреляции, где сопротивление раслаиванию σ_p [Н/м] зависит от меняющихся факторов следующие:

а) для образцов, полученных выдуванием

$$\sigma_p = 3,46 \cdot \rho^{-10,6} \cdot \tau^{1,47} \cdot h^{1,28} \cdot \alpha^{3,67} \cdot V^{0,58}$$

б) для образцов, полученных вальцеванием

$$\sigma_p = 3,25 \cdot \rho^{-10,6} \cdot \tau^{1,47} \cdot h^{1,28} \cdot \alpha^{3,67} \cdot V^{0,58}$$

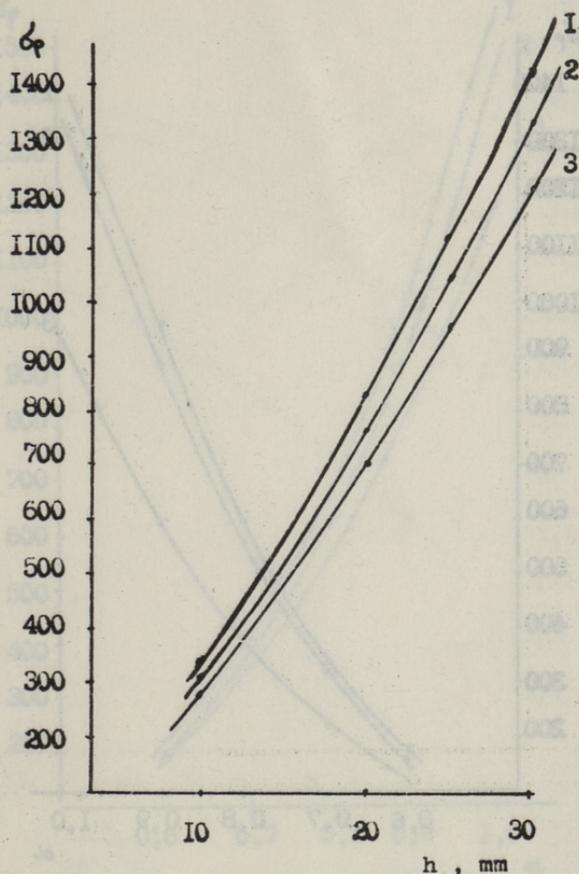


Рис. 4. Зависимость сопротивления раслаиванию от расстояния образца от сопла образцов $\rho = 0,925 \text{ г/см}^3$ при $\tau = 1,0 \text{ с}$; $\alpha = 0,8$; $V_0 = 15 \text{ л/см}^2 \cdot \text{час}$:
 1 - выдувные; 2 - вальцованные; 3 - литые образцы.

в) для образцов, полученных литьем под давлением

$$\sigma_p = 2,94 \cdot \rho^{-10,6} \cdot \tau^{1,47} \cdot h^{1,28} \cdot \alpha^{3,67} \cdot V_0^{0,58}$$

Для вывода общего уравнения для всех образцов можно уравнение выразить следующим образом:

$$\sigma_p = 3,46 \cdot K \cdot \rho^{-10,6} \cdot \tau^{1,47} \cdot h^{1,28} \cdot \alpha^{3,67} \cdot V_0^{0,58},$$

где K - коэффициент, характеризующий способ получения образца.

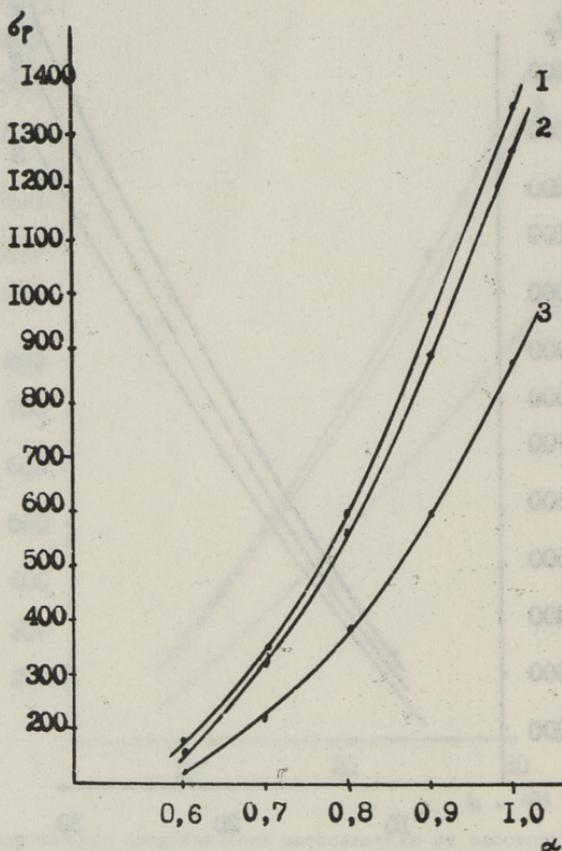


Рис. 5. Зависимость сопротивления раслаиванию от коэффициента избытка воздуха литых образцов при $\tau = 1,0$ с, $h = 20$ мм; $V_0 = 15$ л/см²·час:
 1 - $\rho = 0,915$ г/см³; 2 - $\rho = 0,925$ г/см³; 3 - $\rho = 0,955$ г/см³.

Сравнение полученных опытных данных показали, что данные для образцов, полученных вальцеванием, в среднем в 0,94 раза меньше соответствующих результатов образцов, полученных выдуванием. Значит, для вальцованных образцов $K = 0,94$. Данные для образцов, полученных литьем под давлением, в среднем в 0,85 раза меньше соответствующих результатов образцов, полученных выдуванием.

Значит, для литых образцов $K = 0,85$.

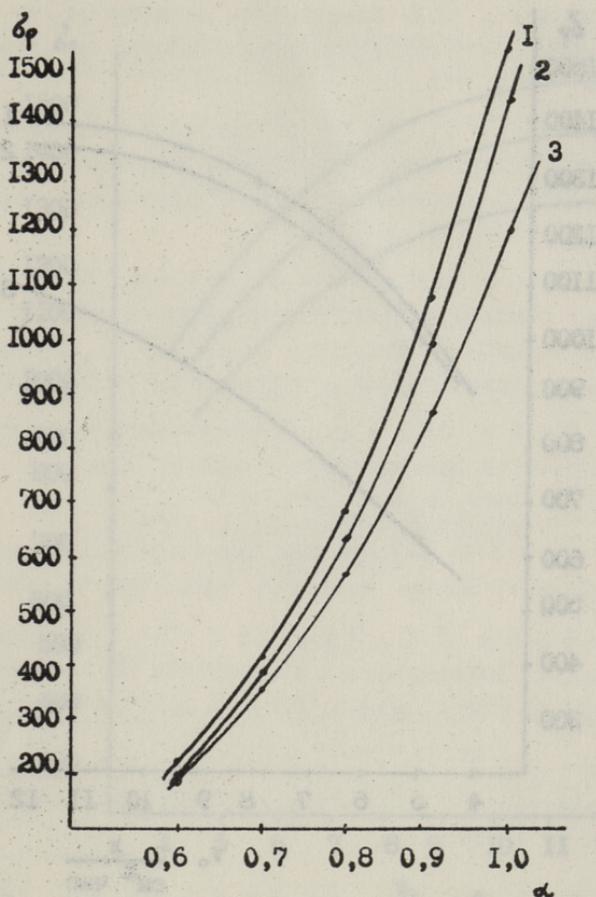


Рис. 6. Зависимость сопротивления раслаиванию от коэффициента избытка воздуха образцов $\rho = 0,925$ г/см³ при $\tau = 1,0$ с, $h = 20$ мм, $V_0 = 15$ л/см² час:
1 - выдувные; 2 - вальцованные; 3 - литые образцы.

Таким образом можно выразить общее уравнение корреляции для обработки полиэтиленовых образцов газовым пламенем следующим образом:

$$\sigma_p = 3,46 \cdot K \cdot \rho^{-10,6} \cdot \tau^{1,47} \cdot h^{1,28} \cdot \alpha^{3,67} \cdot V^{0,58},$$

где коэффициент K выражает способ изготовления образца и имеет следующие величины: для образцов, полученных выдуванием - 1, для образцов, полученных вальцеванием - 0,94, и для образцов, полученных литьем под давлением - 0,85.

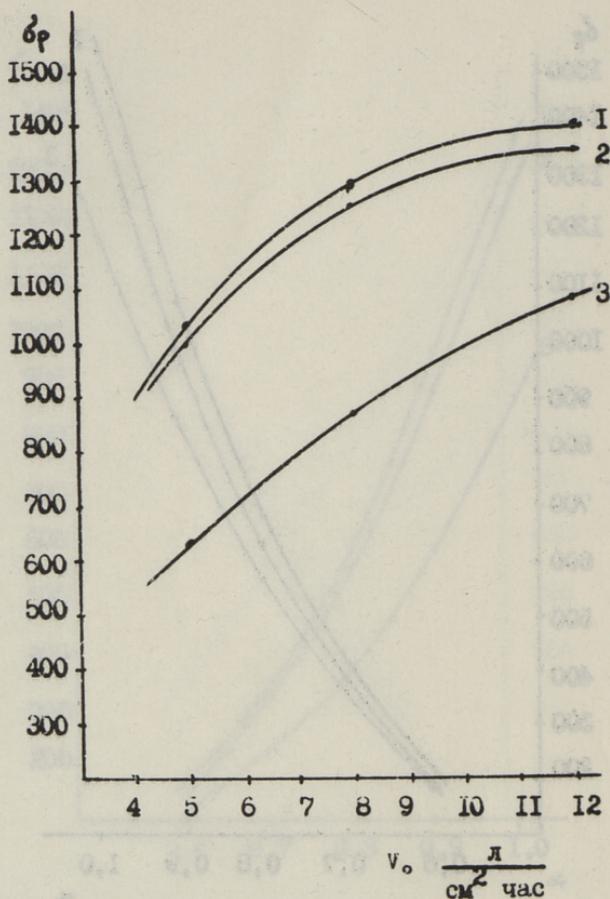


Рис. 7. Зависимость сопротивления раслаиванию от удельного расхода газа литых образцов при $\tau = 0,9$ с; $h = 25$ мм, $\alpha = 1,0$:
 1 - $\rho = 0,915$ г/см³; 2 - $\rho = 0,925$ г/см³; 3 - $\rho = 0,955$ г/см³.

При этом общая корреляция экспериментальных результатов 0,98 и относительная ошибка находится в пределах до 6-8 %.

Представленное уравнение корреляции действительно, если $\rho = 0,915 - 0,955$ г/см³; $\tau = 0,3 - 1,1$ с; $h = 10 - 30$ мм; $\alpha = 0,6 - 1,1$; $V_0 = 4,5 - 20,0$ л/см² · час.

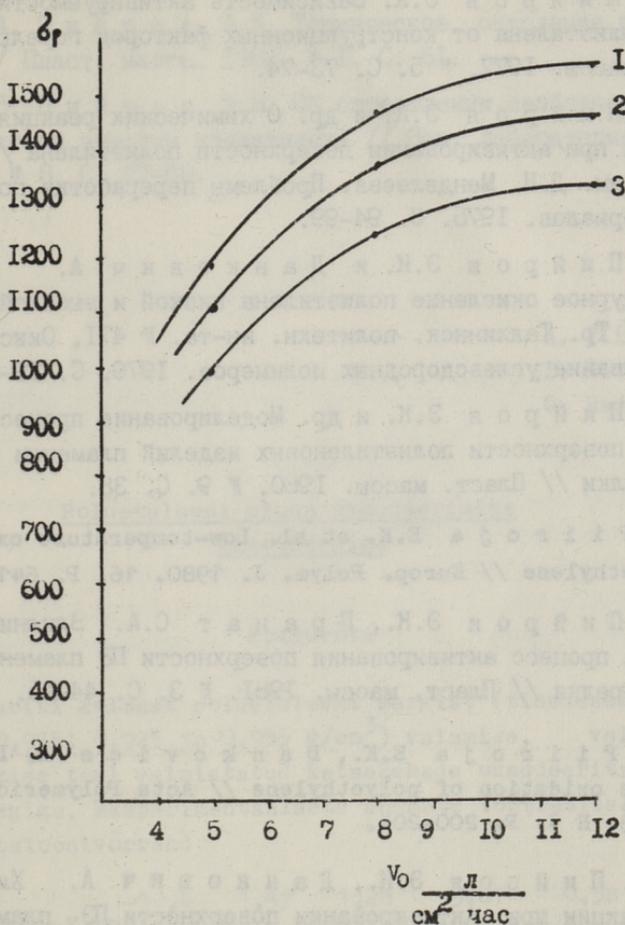


Рис. 8. Зависимость сопротивления расплавлению от удельного расхода газа образцов $\rho = 0,925$ г/см при $\tau = 0,9$ с; $h = 25$ мм; $\alpha = 1,0$:
 1 - выдувные, 2 - вальцованные, 3 - литые образцы.

Л и т е р а т у р а

1. П и й р о я Э.К. и др. Активирование поверхности полиэтилена // Пласт. массы. 1972. № 5. С. 38-40.
2. П и й р о я Э.К. и др. Зависимость активируемости поверхности полиэтилена от режима обработки // Пласт. массы. 1974. № 3. С. 35-37.

3. П и й р о я Э.К. Зависимость активируемости поверхности полиэтилена от конструкционных факторов горелки // Пласт. массы. 1977. № 5. С. 73-74.

4. П и й р о я Э.К. и др. О химических реакциях, протекающих при активировании поверхности полиэтилена // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. Проблемы переработки полимерных материалов. 1976. С. 94-99.

5. П и й р о я Э.К. и Д а н к о в и ч А. Низкотемпературное окисление полиэтилена низкой и высокой плотности // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. № 471. Окисление и окрашивание углеводородных полимеров. 1979. С. 19-25.

6. П и й р о я Э.К. и др. Моделирование процесса активации поверхности полиэтиленовых изделий пламенем газовой горелки // Пласт. массы. 1980. № 9. С. 38.

7. P i i r o j a E.K. et al. Low-temperature oxidation of polyethylene // Europ. Polym. J. 1980. 16. P. 641-645.

8. П и й р о я Э.К., Г р а н а т С.А. Влияние нагрева на процесс активирования поверхности ПЭ пламенем газовой горелки // Пласт. массы. 1981. № 3. С. 44-45.

9. P i i r o j a E.K., D a n k o v i c s A. Low-temperature oxidation of polyethylene // Acta Polymerica. 1982. 33, N 3. P. 200-204.

10. П и й р о я Э.К., Д а н к о в и ч А. Химические реакции при активировании поверхности ПЭ пламенем газовой горелки // Пласт. массы. 1982. № 7. С. 35-36.

11. П и й р о я Э.К. и др. Выбор оптимального режима активирования поверхности полиэтилена низкой плотности газовым пламенем. Рукопись деп. в ЭстНИИНТИ, № 59-Д84; РЖХ 4ТИ310. 1984. № 4.

12. P i i r o j a E.K., L i p p m a a H.V. Intensification of low-temperature oxidation of low-density polyethylene by gas flame // Acta Polymerica. 1984. 35, N 11. P. 669-673.

13. P i i r o j a E.K., L i p p m a a H.V. Low-temperature oxidation of unstabilized low-density polyethylene // Acta Polymerica. 1985. 36, N 4. P. 196-199.

14. П и й р о я Э.К. Термическое окисление полиэтилена // Пласт. массы. 1988. № 1. С. 61.

15. П и й р о я Э.К. Об определении свободной поверхностной энергии полиэтилена // Зав. лаборатория. Т. 49 (1983) № 8. С. 67-68.

A. Viikna,
I. Kirjanen,
G. Rajalo

Polüetüleeni pinna oksüdeerimine
gaasileegiga

Kokkuvõte

Uuriti kolmest polüetüleeni margist (tihedused vastavalt 0,915; 0,925 ja 0,955 g/cm³) valamise, valtsimise ja puhumise teel valmistatud katsekehade oksüdeeritavust gaasileegiga. Eksperimentaalsete andmete töötlemisel saadi korrelatsioonivõrrand

$$\sigma_p = 3,46 \cdot K \cdot \rho^{-10,6} \cdot \tau^{1,47} \cdot h^{1,28} \cdot \alpha^{3,67} \cdot V_0^{0,58},$$

kus σ_p - kihistumistugevus N/m; K - koefitsient, mis iseloomustab katsekeha valmistamise viisi (1,0 - puhumisel, 0,94 - valtsimisel ja 0,85 - valamisel); ρ - polüetüleeni tihedus g/cm³; τ - töötlemise aeg s; h - töödeldava pinna kaugus põleti suulisest, mm; α - liigõhutegur; V_0 - gaasi erikulu l/cm² · h.

A. Viikna,
I. Kirjanen,
G. Rajalo

Polyethylene Surface Oxidation by Gas Flame

Abstract

Cast, rolled and blown specimens of three different brands of polyethylene (with densities 0,915; 0,925 and 0,955 g/cm³) were oxidized by using gas flame. The treatment of the experimental data gave the following correlation equation

$$\sigma_p = 3,46 K \cdot \rho^{-10,6} \cdot \tau^{1,47} \cdot h^{1,28} \cdot \alpha^{3,67} \cdot V_0^{0,58},$$

where σ_p - peeling strength, N/m; K - coefficient characterizing the way of specimen preparation (1.0 for blown, 0.94 for rolled and 0.85 for cast specimen); ρ - polyethylene density, g/cm³; τ - duration of the treatment, s; h - distance from the surface to be treated to the burner nozzle, mm; α - excess-air coefficient; V_0 - specific consumption of gas l/cm².h.

Э.К. Пийроя

ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНА

Технологический процесс активирования давно известен и внедрен в промышленности. Известно, что стабильность активности поверхности зависит от применяемой технологии. Общеизвестные способы – травление сильными окислителями и обработка газовым пламенем связаны с окислением молекул полиэтилена. Окисление молекул полиэтилена фактически является окислительной деструкцией. При этом происходит разрыв связей углерод-углерод в молекуле полиэтилена и образуются свободнорадикальные фрагменты, которые окисляются с образованием в молекуле карбонильных групп. Также происходят реакции диспропорционирования, за счет чего в молекуле образуются двойные связи [1-4].

Но до сих пор не изучено, на какой глубине поверхности полиэтилена происходит окислительная деструкция. А знать это важно, потому что в процессе обработки может происходить т.н. "переактивация" – т.е. при продолжении процесса достигнутая степень активации не повышается.

При использовании разработанной нами методики измерения сопротивления расслаиванию таким критическим пределом является 1500-1600 Н/м. Определить, что такое "переактивация" и на какой глубине происходит процесс активации – является целью настоящей работы.

Материалы и методы

Для опытов использовали образцы трех марок полиэтилена: ПЭНП 15802-020, ПЭНП 11303-040 и ПЭВН 20706-016. Образцы были получены выдуванием, вальцеванием и литьем под

давлением. Характеристика марок полиэтилена представлена в таблице I.

Т а б л и ц а I

Характеристика полиэтилена, используемого при изучении окисляемости

Марка ПЭ	Средняя плотность г/см ³	Содержание третичных углеродных атомов/1000С	Содержание суммарных двойных связей С=C/1000 С
ПЭНП 15802-020	0,915	15,8	0,80
ПЭНП 11303-040	0,925	14,3	0,72
ПЭВП 20706-016	0,955	2,1	0,41

Процесс окисления полиэтилена изучали обработкой газовым пламенем и травлением хромовой кислотой. Методика травления и обработки была аналогична опубликованной в статьях в данном сборнике [5, 6].

Результаты окисления оценивали определением сопротивления расслаиванию, так как оно характеризует в полной мере степень окисления молекул полиэтилена и адгезионные свойства поверхности.

Для определения сопротивления расслаиванию обработанных образцов использовали методику, разработанную и опубликованную нами в [7].

Для получения каждого значения сопротивления расслаиванию исследовали десять образцов, с каждого образца снимали 20-25 замеров. Результаты статистически обрабатывали на ЭВМ, интервал достоверности рассчитывали по критерию Стьюдента для надежности экспериментов 90 %.

Окончательный результат каждого опыта явился средним примерно из 200 замеров.

Для выяснения окисления молекул полиэтилена в глубине массы после обработки газовым пламенем или травлением и определения сопротивления расслаиванию срезали микрономом с поверхности пленку толщиной 10 или 20 мкм и определяли снова сопротивление расслаиванию новой поверхности по методу, описанному выше. После этого срезали снова пленку,

определяли сопротивление расслаиванию и таким образом продолжали определения сопротивления расслаиванию до обнаружения повышенной величины сопротивления расслаиванию (выше 70–80 Н/м).

Результаты и обсуждение

Опыты показали, что процесс окисления молекул полиэтилена происходит не только на поверхностном слое, но и в глубине. При этом сопротивление расслаиванию уменьшается в глубине образца почти пропорционально увеличению глубины

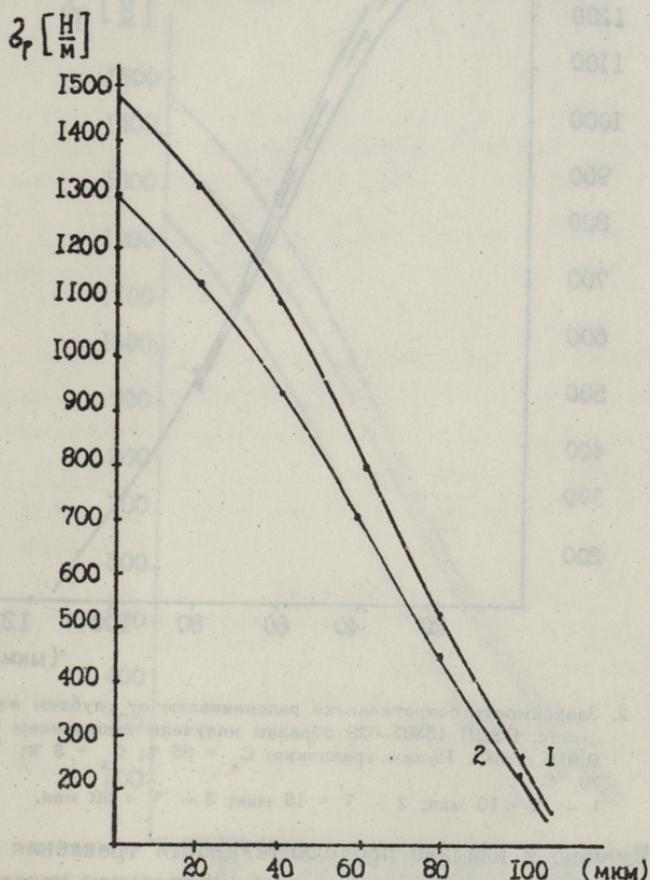


Рис. 1. Зависимость сопротивления расслаиванию от глубины измерения. ПЭНП 15802-020 ($\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$), выдувание
 1 - образцы обработаны травлением: $C_k = 85 \%$, $C_x = 3 \%$;
 $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 10 \text{ мин}$.
 2 - образцы обработаны газовым пламенем: $\tau = 0,9 \text{ с}$;
 $h = 20 \text{ мм}$; $\alpha = 1,0$ и $V_0 = 10,5 \text{ л/см}^2 \cdot \text{час}$.

(линейная зависимость) (см. рис. 1). На глубине 120 мкм повышения сопротивления расслаиванию фактически не обнаружены.

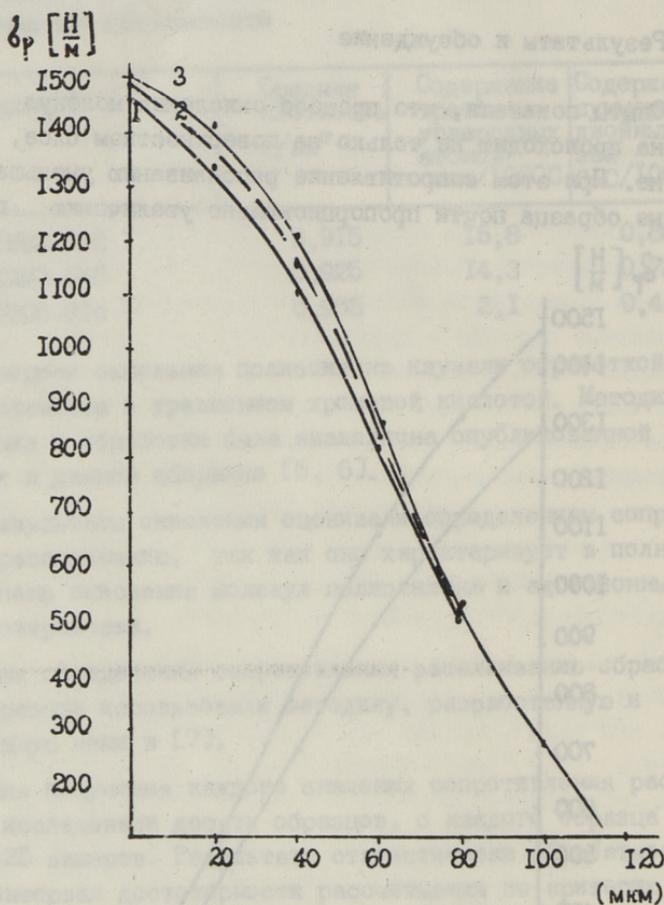


Рис. 2. Зависимость сопротивления расслаиванию от глубины измерения. ПЭНП 15802-020 образцы получены выдуванием $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$. Режим травления: $C_k = 85\%$; $C_x = 3\%$; $t = 70^\circ\text{C}$.
1 - $\tau = 10$ мин; 2 - $\tau = 15$ мин; 3 - $\tau = 20$ мин.

Изучено и влияние продолжительности травления (рис. 2). Эта серия опытов показала, что с увеличением продолжительности обработки, окисление молекул полиэтилена не происходит глубже, чем на 120 мкм. Наверно, такая закономерность окисления молекул полиэтилена связана с диффузией молекул кислорода в массу полиэтилена [8]. Это и доказывает, что в

более пористых образцах, полученных выдуванием, можно все-таки заметить окисление на больших глубинах, чем в литых образцах (120 и 100 мкм) при одинаковых условиях (рис. 3). Такое положение можно заметить и при обработке образцов с разными плотностями. Чем меньше плотность полиэтилена, тем глубже происходит окисление (рис. 4).

Опыты показывают, что при обработке поверхности полиэтилена происходит процесс окислительной деструкции, в результате чего увеличивается сопротивление расслаиванию.

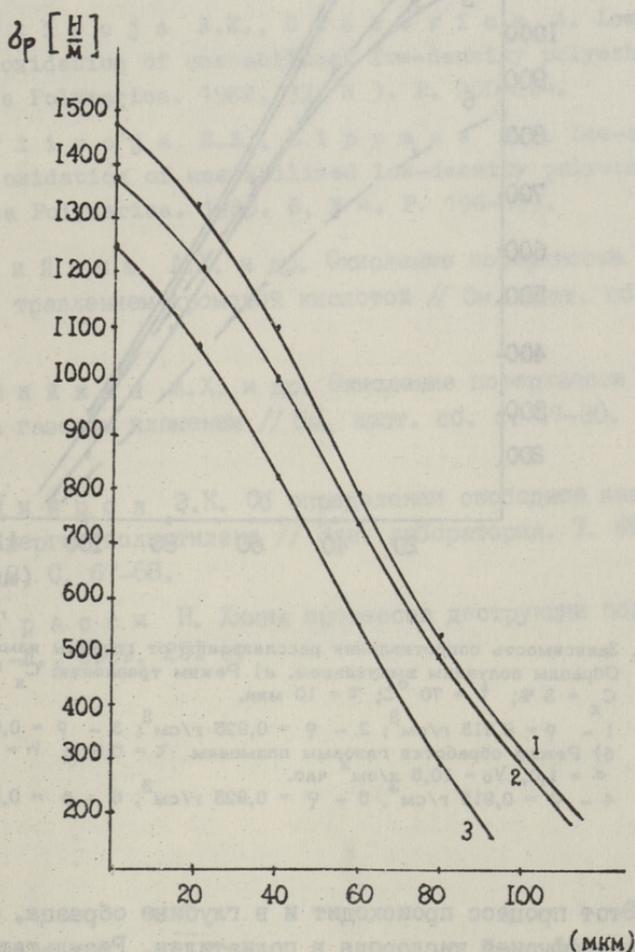


Рис. 3. Зависимость сопротивления расслаиванию от глубины измерения. ПЭНП 15802-020 ($\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$). Режим травления: $C = 85\%$, $C_x = 3\%$, $t = 70^\circ\text{C}$, $\tau = 10 \text{ мин}$.
1 - выдувные; 2 - вальцованные; 3 - литые образцы.

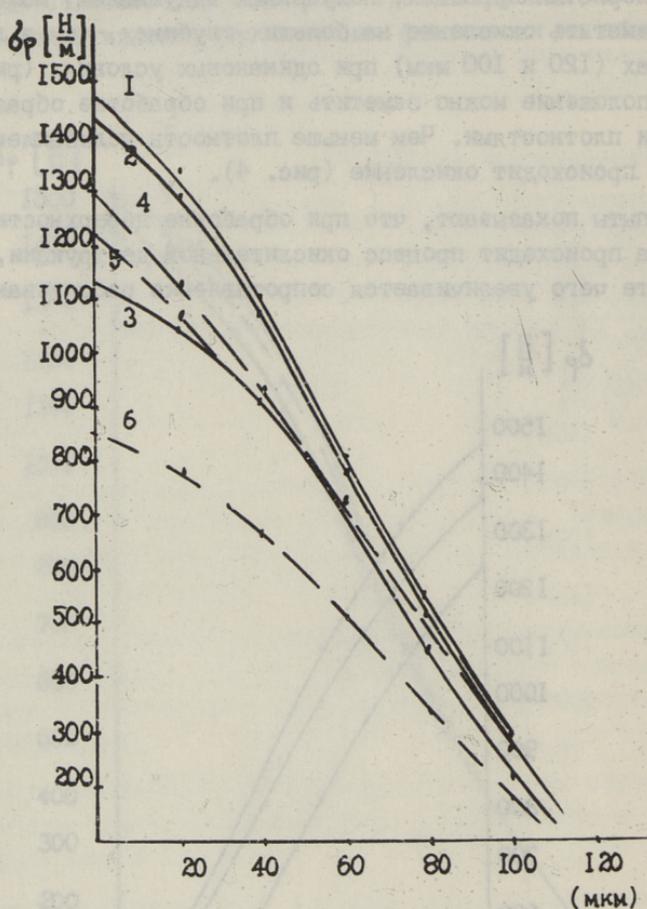


Рис. 4. Зависимость сопротивления раслаиванию от глубины измерения. Образцы получены выдуванием. а) Режим травления; $C_k = 85\%$, $C_x = 3\%$; $t = 70^\circ\text{C}$; $\tau = 10$ мин.

1 - $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$; 2 - $\rho = 0,925 \text{ г/см}^3$; 3 - $\rho = 0,955 \text{ г/см}^3$.
 б) Режим обработки газовым пламенем $\tau = 0,9$ с; $h = 20$ мм;
 $\alpha = 1,0$, $V_0 = 10,5 \text{ г/см}^2 \text{ час}$.
 4 - $\rho = 0,915 \text{ г/см}^3$, 5 - $\rho = 0,925 \text{ г/см}^3$, 6 - $\rho = 0,955 \text{ г/см}^3$.

Этот процесс происходит и в глубине образца, что связано с диффузией кислорода в полиэтилен. Результаты сопротивления раслаиванию уменьшаются линейно от глубины. На глубине 100–120 мкм никаких изменений молекул полиэтилена не замечено. Эта закономерность действует при травлении хромовой кислотой и при обработке газовым пламенем.

Л и т е р а т у р а

1. P i r o j a E.K. et al. Intensification of low-temperature oxidation of low-density polyethylene // Europ. Polym. J., 1980. 16. P. 641-645.

2. П и й р о я Э.К., Д о н к о в и ч А. Химические реакции при активировании поверхности ПЭ пламенем газовой горелки // Пласт. массы. 1982. № 7. С. 35-36.

3. P i r o j a E.K., D a n k o v i c s A. Low-temperature oxidation of unstabilized low-density polyethylene // Acta Polymerica. 1982. 33, N 3. P. 200-204.

4. P i r o j a E.K., L i p p m a a H.V. Low-temperature oxidation of unstabilized low-density polyethylene // Acta Polymerica. 1985. 6, N 4. P. 196-199.

5. В и й к н а А.Х. и др. Окисление поверхности полиэтилена травлением хромовой кислотой // См. наст. сб. с. 3-16.

6. В и й к н а А.Х. и др. Окисление поверхности полиэтилена газовым пламенем // См. наст. сб. с. 17-30.

7. П и й р о я Э.К. Об определении свободной поверхностной энергии полиэтилена // Зав. лаборатория. Т. 49. (1983) № 8. С. 67-68.

8. Г р а с с и Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.-Л., 1959. 251 с.

Polüetüleeni oksüdeeritavus

Kokkuvõte

Uuriti polüetüleeni oksüdatsioonikroonset ja gaasileegiga töötlemisel.

Uurimise käigus selgus, et oksüdeeruv destruktsioon (oksüdatsioon) ei toimu mitte ainult pindmistes molekulides, vaid ka sügavamates kihtides. Oksüdatsiooni intensiivsus väheneb lineaarselt sügavuse suurenemisega ning praktiliselt kaob 100–120 nm sügavusel.

E. Piiraja

Oxidizability of Polyethylene

Abstract

Polyethylene oxidation was studied using chromic acid and gas flame treatment. It was found that oxidative destruction proceeds not only in the surface layer but in the inner layers as well. At the same time, oxidation intensity diminishes linearly with the depth of the material. No oxidation was noticed deeper than 100 to 120 nm.

Э.К. Пийроя

ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

Мировой выпуск полимерных материалов (без СССР) в 1985 году составлял около 45,0 млн. тонн, причем производство полиэтилена из общего объема составило примерно 15,0 млн. тонн. В последние годы особого увеличения выпуска полимерных материалов не отмечается. Таким образом, можно считать, что выпуск полиэтилена и в настоящее время не превышает 15,0 млн. тонн. Имеются данные, что в США в 1980 году произведено 7,2 млн. тонн полиэтилена. Очевидно, и в настоящее время уровень производства полиэтилена составляет около 8,0 млн. тонн. Известно также, что в 1980 году отходы пленки и упаковочных материалов (по США) составляли 3,5-4,0 млн. тонн. Считаю, что уровень производства полиэтилена остается без изменений, можно предположить, что в настоящее время отходы полиэтилена в США составляют 4 млн тонн, а ежегодное мировое накопление отходов полиэтилена - 6 млн. тонн. При этом следует учитывать, что в развитых странах мира полимерные отходы являются только бытовыми (изношенные изделия, пленка), а отходы полимерного производства перерабатываются повторно. Обычно у каждой литейной машины имеются небольшие дробилки, где все литниковые и другие отходы измельчаются и сразу направляются в бункер литейной машины в качестве добавки к первичному материалу.

С увеличением производства и применения полиэтилена в СССР увеличиваются и его отходы. В связи с этим возникает вопрос об использовании отходов полиэтилена.

Уже сейчас имеются некоторые возможности для их применения:

1. Подвергнуть очистке и использовать как вторичное сырье. Но при этом следует учитывать сложности очистки и удорожание вторичного сырья, которое по физико-механическим свойствам несколько уступает первичному материалу.

2. Разные композиции, содержащие отходы пластмасс (дорожные покрытия, плитки для полов, добавка к связующему материалу для древесно-стружечных плит и др.).

3. Сжигание, термическое обезвреживание с целью получения тепловой энергии (теплотворная способность полиэтилена около 10 000 ккал/кг). Но сжигание полимерных материалов связано с плавлением и для его полного сжигания требуются топки специальной конструкции. Но топки, отвечающие всем этим требованиям, в настоящее время отсутствуют. Сжигание вместе с бытовым мусором связано с проблемами очистки газовых выбросов в атмосферу. По этой причине (вредные примеси в дымовых газах) например, в Финляндии в 1983 году была закрыта ТЭЦ в Коласаари, сжигавшая в год 75 000 тонн полимерных отходов и бытового мусора.

4. Захоронение.

5. Создание фото- и биоразрушаемых полимеров.

6. Термическое разложение (пиролиз, крекинг, термическая деструкция, термоокислительная или каталитическая деструкция и т.д.) [1-8].

Мы считаем, что одним из самых перспективных способов утилизации полимерных отходов является термическое разложение. Термическое разложение дает возможность сохранить структуру углеводородов, составляющих полимеры, и тем самым получить ценное нефтехимическое сырье.

В этой области имеются некоторые разработки [9-21], но их главным недостатком является необходимость применения очень высоких температур. Например, имеются данные, что в ФРГ Федеральное министерство исследований и разработок совместно с гамбургской фирмой "Экелманн" спроектировали, построили и ввели в эксплуатацию в 1977 году реактор с кипящим слоем для пиролиза полимерных отходов и старых шин производительностью до 120 кг/ч. Материал в кипящем слое нагревается до 650-850 °C. Имеются данные по составу продуктов пиролиза при температуре 740 °C. Из по-

лиэтилена образуется при пиролизе водород - 0,5 мас.%, метан - 16,2 %, этилен - 25,5 %, этан - 5,4 %, пропилен - 9,4 %, бутилен - 1,1 %, 1,3-бутадиен - 2,3 %, пентен и гексен - 2,0 %, бензол - 12,2 %, толуол - 3,6 %, ксилол и этилбензол - 1,1 %, стирол - 1,1 %, нафталин - 0,3 %, высшие алифатические и ароматические соединения - 17,3 % и углерод - 0,9 %. Это значит, что суммарный выход продуктов составляет 98,9 %. Как показывают эти данные, состав продуктов сложный и самым усложняющим фактором является большое содержание ароматических соединений (около 20 %) [20].

Проанализировав опубликованные в литературе данные, автор поставил задачу изучения процесса термической деструкции загрязненных отходов полиэтилена с целью разработки процесса термической деструкции полиэтилена в условиях, когда продуктами деструкции являются только алифатические углеводороды и чтобы при этом производительность установки была бы удовлетворительной. Объектом изучения выбран полиэтилен, так как в СССР его производство составляет около 40 % от общего производства полимеров, и особенно остро стоит проблема утилизации его отходов.

Материал и методы

Для проведения опытов сконструировали лабораторную установку оригинальной конструкции. Реактор колонного типа и в нем находится ситчатая тарелка с отверстиями 0,5 мм. Через распыль полиэтилена барботировали горячий инертный газ как теплоноситель с такой скоростью, чтобы на тарелке образовался барботажный слой. С помощью инертного газа из реактора выносят и пары продуктов разложения в конденсационную систему, где пары улавливаются. Таким образом, поток инертного газа дает возможность регулировать и продолжительность процесса.

В качестве сырья для опытов использовали изношенную сельскохозяйственную пленку полиэтилена, измельченную и содержащую 5,9 % минеральных примесей (грязи).

Температуру расплава варьировали от 450 до 525 °С. При каждом режиме проведено 10 параллельных опытов и из них взяты средние данные.

Полученные воскообразные продукты разложения подвергали вакуумной перегонке, собирая следующие фракции: до 120 °С, 121-185 °С: 186-240 °С, 241-300 °С, при 20 мм рт.ст. и кубовый остаток. По углеводородистому составу фракции должны содержать следующие углеводороды с углеродным скелетом до C₁₂, C₁₃, C₁₆, C₁₇-C₂₀, C₂₁-C₂₅ и C₂₆ и выше. Индивидуальный состав определили газохроматографическим способом [22].

Результаты и обсуждения

Из полученных данных видно, что выход воскообразных продуктов уменьшается, а производительность установки повышается с повышением температуры. Эти данные приведены в табл. I. На рис. I приведены данные о выходе воскообразного суммарного продукта и отдельных фракций от температуры опыта. Зависимость выхода суммарного воскообразного продукта от продолжительности опыта приведена на рис. 2.

Т а б л и ц а I

Производительность установки и выход воскообразного продукта

Температура	Производительность установки	Выход воскообразного продукта, %	Выход воскообразного продукта, г/см ³ ·час
450	5,18	93,4	5,09
475	9,26	96,4	8,93
500	15,50	95,4	14,79
525	26,04	94,6	24,68

На рис. 3 и 4 приведены данные зависимости фракционного состава воскообразного продукта от продолжительности опыта. Газохроматографический анализ показал, что воскообразный продукт состоит из алканов и алкенов. Индивидуальный состав воскообразных продуктов представлен на рис. 5 и 6. Из проверенных опытов можно заключить, что при термической деструкции полиэтиленовые отходы разлагаются в алкены и алканы в соотношении почти 1:1. При этом, чем выше температура и больше продолжительность, тем больше

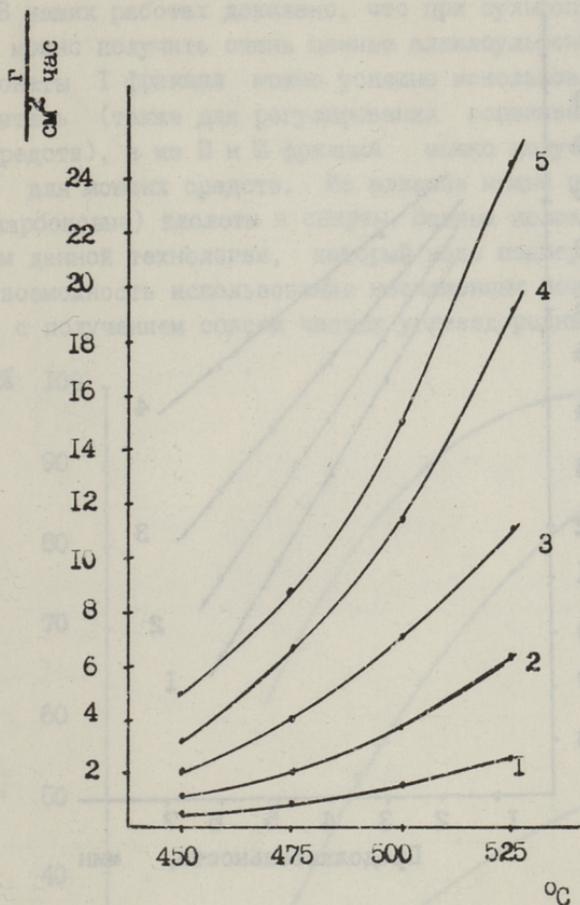


Рис. 1. Зависимость производительности суммарного воскообразного продукта и отдельных фракций от температуры разложения:
 1 - фракция до C_{12} , 2 - до C_{16} , 3 - до C_{25} , 5 - суммарный воскообразный продукт.

образуется углеводородов с низкой молекулярной массой. Например, при температуре 525°C с продолжительностью деструкции 6 мин. максимум продуктов в пределах $C_{15}-C_{18}$, а при температуре 500°C продолжительностью 3 мин. максимум продуктов $C_{19}-C_{22}$ (см. рис. 5 и 6).

Из полученных данных видно, что оптимальные условия для проведения деструкции отходов полиэтилена $500-525^{\circ}\text{C}$ при продолжительности опытов 3-6 минут. При этом условия процесса можно выбирать, исходя из желаемого состава продуктов. Из приведенных данных можно сделать вывод,

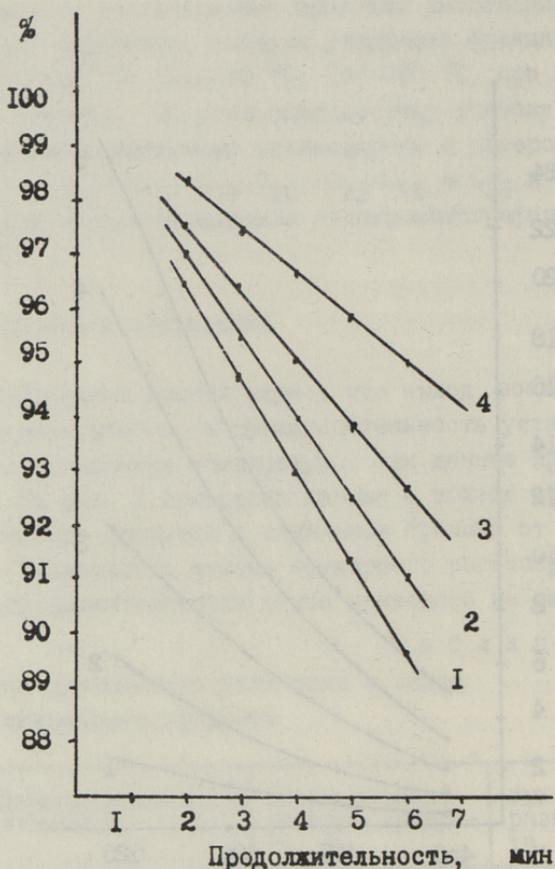


Рис. 2. Зависимость выхода воскообразного продукта от продолжительности нагрева;
 1 - темп. 525 °С, 2 - 500 °С, 3 - 475 °С, 4 - 450 °С.

что фракционный состав продуктов деструкции полиэтилена зависит от температуры опыта: чем выше температура, тем больше образуется алкенов. При температуре 525 °С (продолжительностью 6 мин) соотношение алканов и алкенов достигает почти 1:1,5 [23].

Полученные термической деструкцией углеводородные продукты (фракции) можно использовать как сырье для органического синтеза. На рис. 7 показана схема использования продуктов полученных термической деструкцией отходов полиэтилена.

В наших работах доказано, что при сульфировании алканов можно получить очень ценные алкилсульфонаты. Алкилсульфонаты I фракции можно успешно использовать как пеногаситель (также для регулирования вспениваемости моющих средств), а из II и III фракций можно получить детергенты для моющих средств. Из алканов можно получить жирные (карбоновые) кислоты и спирты. Важным положительным моментом данной технологии, который надо подчеркнуть, является возможность использования неочищенных полимерных отходов с получением совсем чистых углеводородных продуктов.

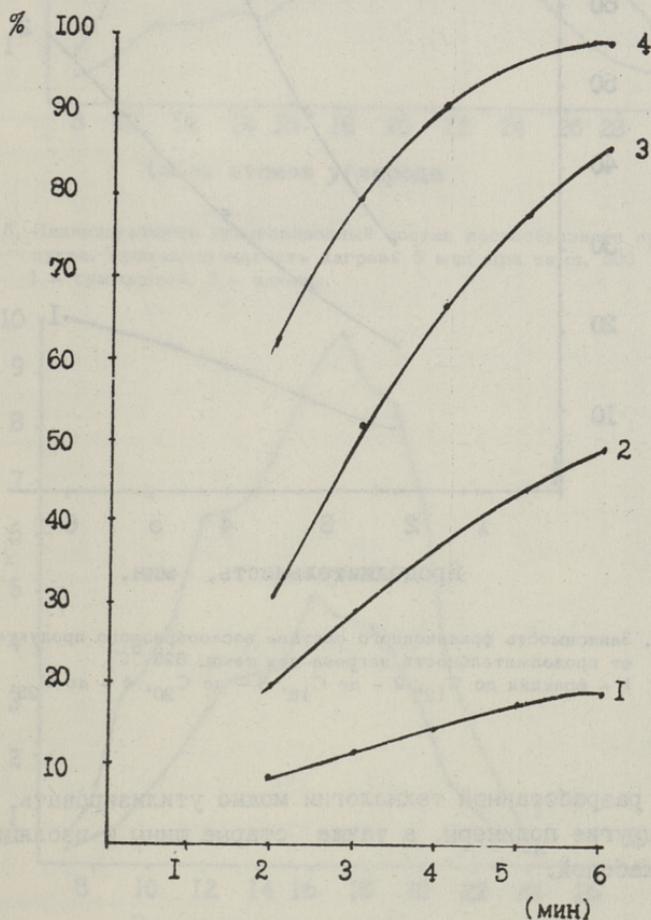


Рис. 3. Зависимость фракционного состава воскообразного продукта от продолжительности нагрева при темп. 500 °С:
1 - фракция до C₁₂, 2 - C₁₆, 3 - до C₂₀, 4 - C₂₅.

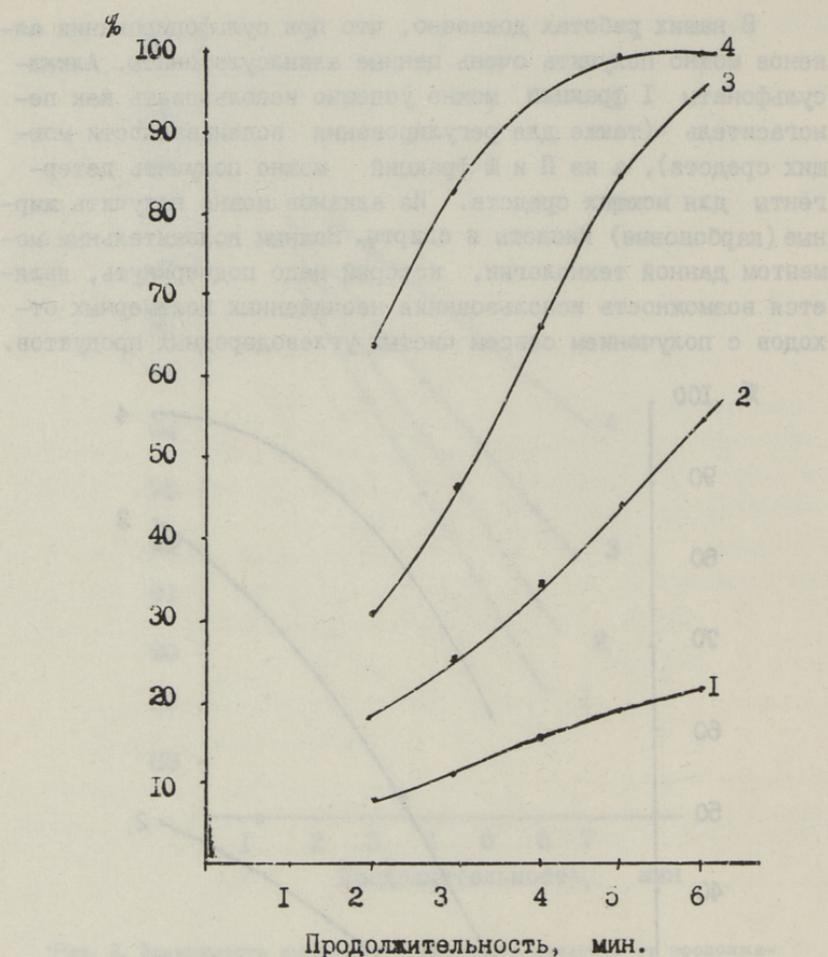


Рис. 4. Зависимость фракционного состава воскообразного продукта от продолжительности нагрева при темп. 525 °С:
 1 - фракция до C_{12} , 2 - до C_{16} , 3 - до C_{20} , 4 - до C_{25} .

По разработанной технологии можно утилизировать отходы и другие полимеры, а также старые шины и изоляцию старых кабелей.

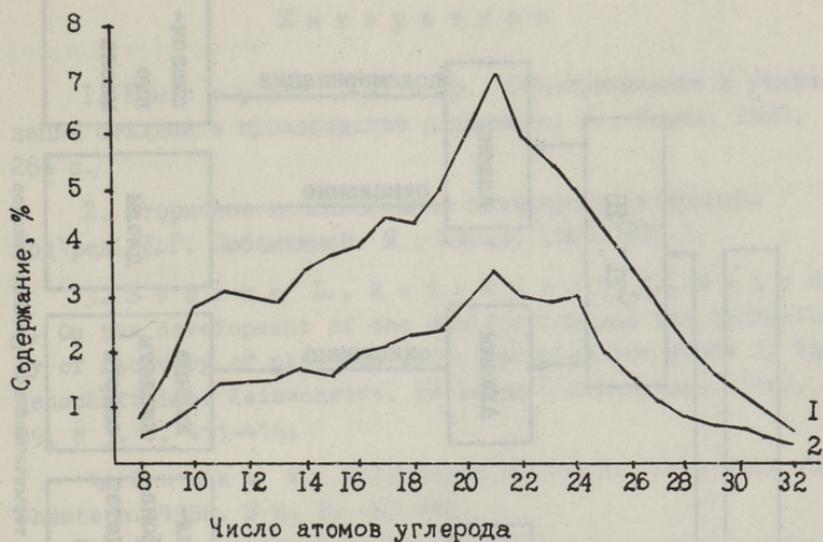


Рис. 5. Индивидуальный углеводородный состав воскообразного продукта. Продолжительность нагрева 3 мин при темп. 500^oС: 1 - суммарный, 2 - алканы.

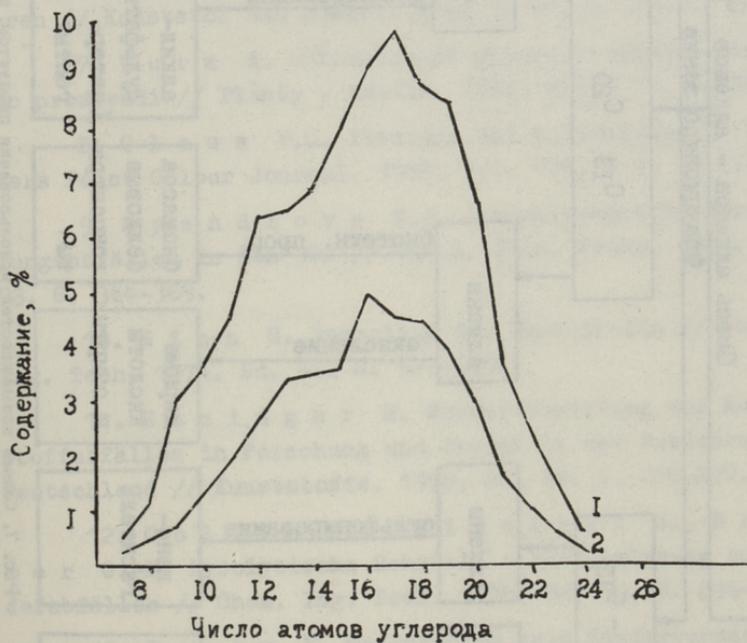


Рис. 6. Индивидуальный углеводородный состав воскообразного продукта. Продолжительность нагрева 6 мин. при темп. 525^oС. 1 - суммарный, 2 - алканы.

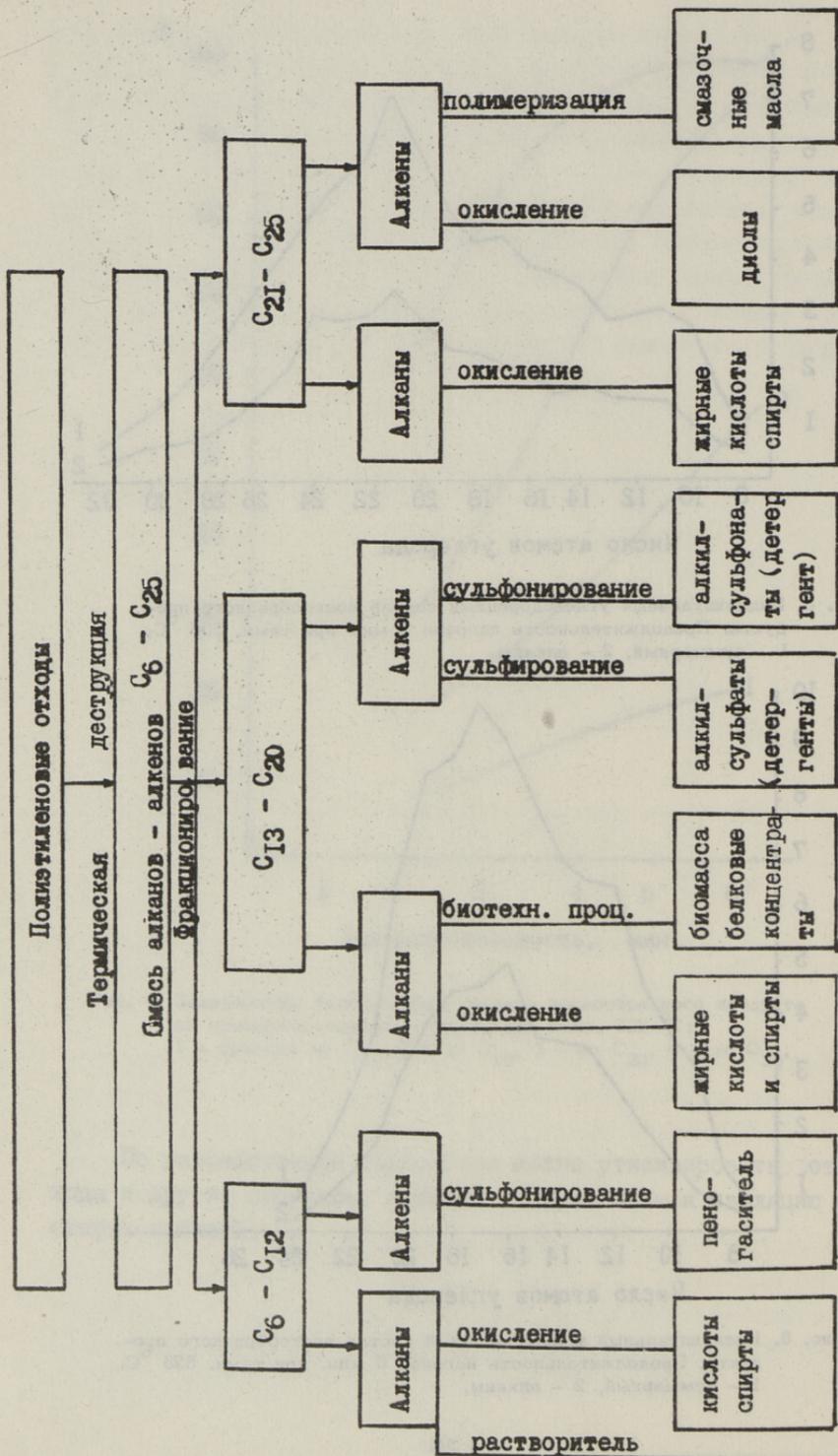


Рис. 7. Схема возможностей использования продуктов, полученных термической деструкцией отходов полиэтилена.

Л и т е р а т у р а

1. Быстров Г.А. и др. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. Л.: Химия, 1988. 264 с.
2. Вторичное использование полимерных материалов / Под ред. Е.Г. Любешкиной. М.: Химия, 1985. 192 с.
3. Starke L., Reinhardt F., Beier W. On the development of the application and the technology of recovery of plastics scrap and plastics waste // Wissenschaftliche Zeitschrift. TH Leuna - Merseburg. 1987. 29, N 3. S. 411-416.
4. Sacks W. Multilayer packaging containers // Chemtech. 1988. N 8. P. 480-482.
5. Landwirtschaftsfolien aus Sekundärrohstoffquelle // Kunststoffe - Plastics. 1988. N 12. S. 24-25.
6. Claerbout J. De toekomst voor het recycleren // Kunststof and Rubber. 1988, N 10. P. 23-26.
7. Vurm K. Odbouratelne plasty a ochrana životního prostředí // Plasty a Kaučuk. 1988. 26, N 11. S. 324-328.
8. Claus P.G. Plastics and solid waste // Polymers Paint Colour Journal. 1988. Vol. 178, N 7. P. 673-676.
9. Spendlove M.J. Wiederverwertung von Siedlungsabfällen in den USA // Umsch. Wiss. Techn. 1973. Bd. 73. S. 364-369.
10. Sinn H. Recycling der Kunststoffe // Chem. Ing. Tech. 1974. Bd. 46. S. 579-589.
11. Emminger H. Wiederverwertung von Kunststoffabfällen in Forschung und Praxis in der Bundesrepublik Deutschland // Kunststoffe. 1978. Bd. 68. S. 270-277.
12. Collin G., Geigoleit G., Bracker G.-P. Pyrolytische Rohstoff - Rückgewinnung aus Sonderabfällen // Chem. Ing. Tech. 1978. Bd. 50. S. 836-841.
13. Ranby B. Erfahrungen beim Wiederverwerten von Kunststoffabfällen in Skandinavien // Kunststoffe. 1978. Bd. 68. S. 278-280.

14. B e c k m a n n J.H. et al. Scrap tire disposal // Rubber Chem. Technol. 1974. Vol. 47. P. 597-624.
15. K a m i n s k y W. Pyrolysis of plastic waste and scrap tires in a fluid bed reactor // Ressource Recovery and Conservation. 1980. Vol. 5. P. 205-216.
16. M e n z e l J. Der pyrolytische Abbau von Kunststoffen in einer Wirbelschicht, Massen und Stoffbilanzierung // Chem. Ing. Tech. 1974. Bd. 46. S. 607.
17. K a m i n s k y W., S i n n H., J a n n i n g J. Technische Prototypen für die Altreifen- und Kunststoffpyrolyse // Chem. Ing. Tech. 1979. Bd. 51. S. 419-429.
18. K a m i n s k y W., S i n n H. Pyrolyse von Kunststoffabfällen und Altreifen in Wirbelschichtreaktor // Kunststoffe. 1978. Bd. 68, N 5. S. 284-290.
19. S i n n H., K a m i n s k y W., J a n n i n g J. Verarbeitung von Kunststoffmüll und Altreifen zu Chemie-Rohstoffen, besonders durch Pyrolyse // Angew Chem. 1976. Bd. 88. S. 737-750.
20. К а м и н с к и В., М е р к е л ь И., Ш т и л ь е р Х. Пиролиз полимеров // Синтез и химические превращения полимеров. Минвуз. Сборник. Вып. 3. Л.: Изд. ЛГУ, 1986. 224 с.
21. Патент Японии № 52 - 36918. Способ крекинга углеводородных полимеров. Оpubл. 19.09.77.
22. Н и к и т и н а Н.П. Газохроматографический анализ продуктов пиролиза полиэтилена // См. наст. сб. 53-60
23. P i i r o j a E., L i p p m a n N. Thermal degradation of polyethylene // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. Vol. 27. P. 307-309.

E. Piiraja

Polüetüleeni jäätmete töötlemine ja
kasutamine

Kokkuvõte

Antakse ülevaade polüetüleeni jäätmete kasutamise võimalustest. Nendest võimalustest on perspektiivseim jäätmete termiline lagundamine.

Töö autorid on uurinud polüetüleeni jäätmete termilist destruktsiooni barbotaažikinis. Polüetüleenisulamist barboteeriti läbi kuuma inertgaasi. On välja töötatud tehnoloogia polüetüleeni jäätmete ja vanade kaablite polüetüleenisulatsiooni termiliseks destruktsiooniks temperatuuripiirkonnas 450-525 °C.

On antud laguproduktide fraktsiooniline ja individuaalne koostis. Tehtud katsetest selgub, et laguproduktideks on alkaanide ja alkeenide segu, molekulaar-ses vahekorras peaaegu 1:1. Kõrgematel temperatuuridel alkeenide sisaldus tõuseb.

Kirjeldatakse skemaatiliselt polüetüleeni lagundamisel saadavate produktide kasutamist.

E. Piiraja

Processing and Utilization of Polyethylene Waste

Abstract

A review of the utilization of polyethylene waste is given. The most perspective method seems to be thermal degradation of the waste.

The process of thermal degradation was studied in a bubble reactor in which heat-transferring gas was bubbled through the polyethylene melt. A technology was developed to utilize polyethylene cable insulation in the temperature range from 450 to 525 °C. Fractional and individual composition of the degradation products is given. The experiments show that a nearly 1 to 1 mixture of alkanes and alkenes is formed (molar ratio). The content of alkenes tends to rise with the temperature elevation.

A schematic description of the main uses of these products is presented.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА ^X

В жизни современного общества одновременно с ростом производства и потребления полимеров возникает и другая задача — рациональное использование и уничтожение отслуживших полимерных изделий.

Эта задача включает в себя не только изыскание вторичного сырья для полимерной и других отраслей промышленности, но и защиту окружающей среды от засорения отработанными полимерными материалами.

Эффективным и экологически чистым способом возвращения в производство полимерных отходов, в частности, полиэтилена (ПЭ), является процесс термической деструкции в токе инертного газа [1]. В связи с этим возникает проблема оптимизации и контроля процесса термического разложения ПЭ, включающего идентификацию продуктов деструкции, с целью классификации низкомолекулярных углеводородсодержащих компонентов для дальнейшего практического использования. Весьма перспективным в этом отношении оказалось применение метода газовой хроматографии, зарекомендовавшего себя в производстве пластмасс [2].

Материалы и методы

Исследовали газохроматографическое поведение продуктов деструкции отходов ПЭ, а также основных фракций, полученных вакуумной перегонкой (см. таблицу).

^X Работа выполнена под руководством и при участии Э. К. Пийроя.

Т а б л и ц а
Характеристика фракций продуктов деструкции ПЭ

№ фракции	T ^{°C} p=2P мм Hg	Ожидаемое число атомов углерода, C
1	до 120	8-16
2	121-185	10-21
3	186-240	14-26
нефракционированный образец		8-26

Продукты термического разложения полиолефинов являются сложной смесью низкомолекулярных углеводородов, принадлежащих к различным гомологическим рядам: n-алканам и I-алкенам.

Составы исследуемых фракций направленно изменяли (парафинировали) путем частичного сульфирования ненасыщенных компонентов смесей [3]. Это позволило разработать надежный способ характеристики продуктов пиролиза как по числу углеродных атомов в молекулах, так и по соотношению отнесенных количеств n-алканов и I-алкенов.

Работу проводили на хроматографе Хром-5 с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения углеводородсодержащих гомологов использовали металлические колонки 3 м x 3 мм, заполненные твердым носителем инертном N-AW-DMCS (зернием 0,315-0,40 мм), пропитанным неподвижной фазой (НФ) 10 % ПЭГ 20 М. Средняя линейная скорость газа-носителя (гелий ч.) 30-50 мл/мин, расход водорода и воздуха 60 и 450 мл/мин соответственно. Пробы смесей гомологов в хлороформе (0,6-1,0 мкл) вводили микрошприцем. Температуру колонки, испарителя и детектора изменяли в зависимости от состава исследуемых конденсатов. Кондиционирование колонки осуществляли в токе гелия с постепенным повышением температуры до 200 °C (6 часов). Анализ углеводородов проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 180 °C со скоростью 0,5-2 град/мин. Для улучшения воспроизводимости результатов газохроматографического разделения высших линейных углеводородов и уменьшения погрешности измерения площадей малых пиков (C = 18-26) стадия нагревания при 160 и 180 ° состояла из изо-

термических участков (~ 1 час). Эту температуру поддерживали до элюирования из колонки высших гомологов ($C > 18$). Температура испарителя превышала на 40° температуру детектора ($t_{\text{исп}} = 100-250^\circ\text{C}$).

Искусственные смеси эталонных углеводородов линейного строения (n -алканы, 1 -алкены) с диапазоном углеродных чисел $C = 7-30$ использовали как реперные для определения качественного видового состава продуктов разложения ПЭ. Анализ проводят многократно (3-4 раза): без стандарта и с добавкой в хроматографическую пробу эталонных углеводородов, заметно различающихся по длине молекулярной цепи.

Количественный анализ проводили методом внутренней нормализации по площадям пиков (среднее по 2-3 измерениям) без применения коэффициента чувствительности [2].

Воспроизводимость основных хроматографических параметров оценивали по стандартным отклонениям площадей (высот) пиков, которые рассчитывали на основании 4-5 параллельных экспериментов. В качестве тестовых веществ использовали октан, нонан, додекан, додецен. Средняя относительная погрешность определения для легких углеводородов ($C_8 - C_{14}$) около 2%, высококипящих гомологов - 5%.

Результаты и обсуждения

Хроматограммы продуктов разложения ПЭ (рис. 1, а), полученные в режиме программирования температуры колонки, оказались однотипными и отвечали только непрерывному ряду линейных углеводородов - гомологов (n -алканы, 1 -алкены) от низших к высшим. Во всех случаях зафиксирован выход четного количества пиков (попарно). Каждая пара пиков на хроматограмме соответствует соединениям двух гомологических рядов порядкового номера C , причем всегда первым регистрируется n -алкан, вторым - 1 -алкен. Рисунок 1 позволяет выявить порядок элюирования и сравнить эффективность разделения веществ на колонках с сорбентами различной химической природы, но с идентичным температурным режимом. Система инертон N-AW-DMCS с 4% апиезона регистрирует дискретные слаборазделенные бимодальные пики соответствующих углеводородов - гомологов I фракции (рис. 1, б).

В системе хроматон AW-DMCS с 5% SE-30 достигнута высокая степень разделения I фракции на углеводороды в реальном интервале углеродных чисел (рис. 1, в). Однако

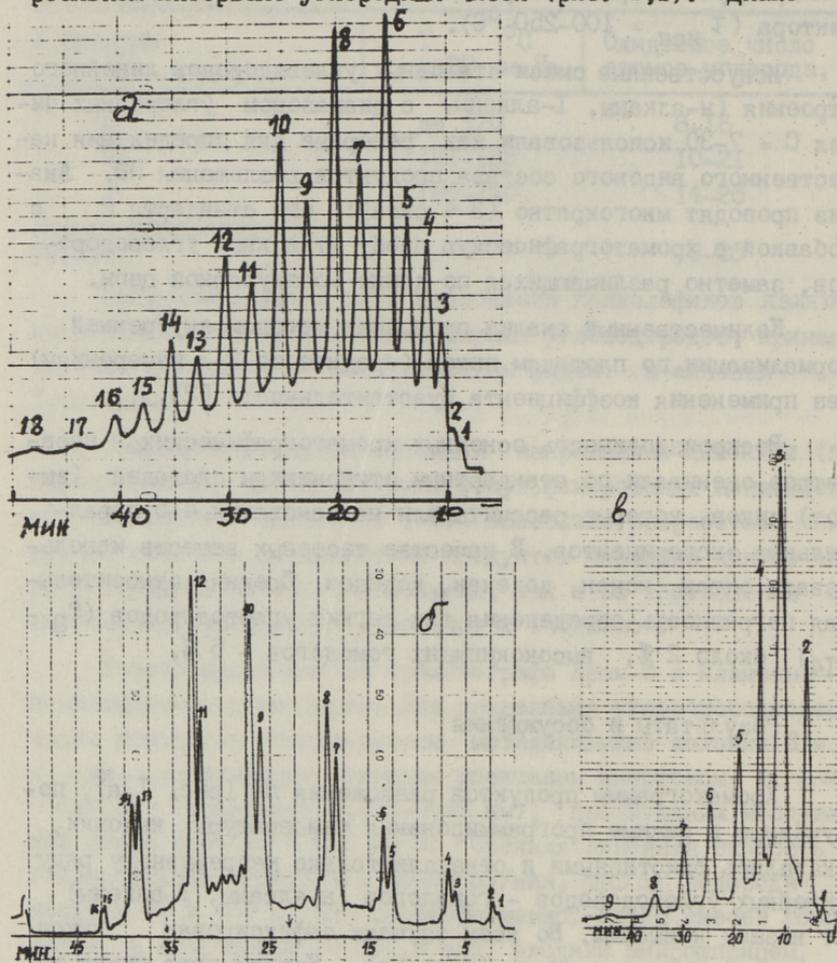


Рис. 1. Хроматограммы смеси углеводородов I (C_8-C_{18}). Носитель - инертон с 10% ПЭГ 20 М (а), инертон с 4% алиэзона (б), хроматон с 5% SE-30 (в). Программирование температуры от 80 до 200 °C со скоростью 2 град/мин:

- 1 - октан, 2 - октен, 3 - нонан, 4 - нонен, 5 - декан, 6 - деген,
- 7 - ундекан, 8 - ундецен, 9 - додекан, 10 - додецен, 11 - тридекан,
- 12 - тридецен, 13 - тетрадекан, 14 - тетрадецен, 15 - пентадекан,
- 16 - пентадецен, 17 - гексадекан, 18 - гексадецен.

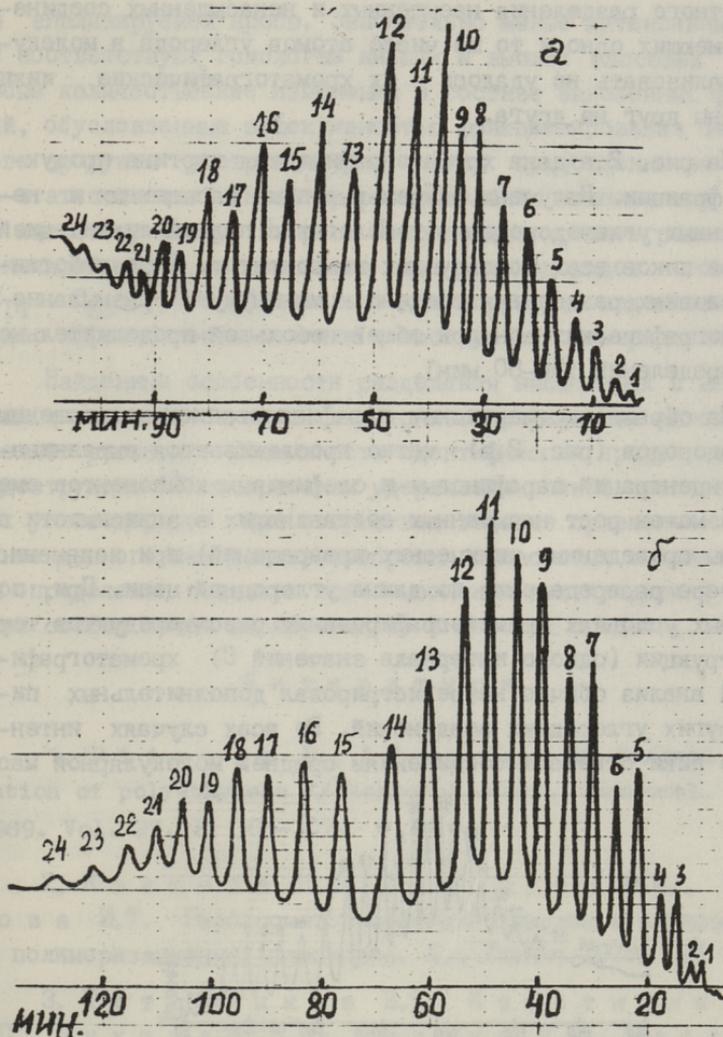


Рис. 2. Хроматограммы смеси углеводородов 11 ($C_{10}-C_{21}$) (а) и смеси ($C_{10}-C_{21}$) после частичной деолефинизации (б) на сорбенте инертном с 10% ПЭГ 20М, программирование температуры от 100 до 200 °С со скоростью 2 град/мин:
 1 - декан, 2 - децен, 3 - ундекан, 4 - ундецен, 5 - додекан, 6 - додецен, 7 - тридекан, 8 - тридецен, 9 - тетрадекан, 10 - тетрадецен, 11 - пентадекан, 12 - пентадецен, 13 - гексадекан, 14 - гексадецен, 15 - гептадекан, 16 - гептадецен, 17 - октадекан, 18 - октадецен, 19 - нонадекан, 20 - нонадецен, 21 - эйкозан, 22 - эйкозен, 23 - генайкозан, 24 - генайкозен.

конкретного разделения насыщенных и ненасыщенных соединений, имеющих одно и то же число атомов углерода в молекуле, реализовать не удалось – их хроматографические пики наложены друг на друга.

На рис. 2,а дана хроматографическая картина продуктов П фракции. Получены отдельные пики насыщенных и ненасыщенных углеводородов – гомологов с полной ликвидацией хвостов пиков всех исследуемых компонентов. В разработанных условиях разделения сведено к минимуму размывание хроматографических зон при общей небольшой продолжительности определений (50–80 мин).

На образцах с частичным парафинированием ненасыщенных углеводородов (рис. 2,в) четко прослеживается выравнивание концентраций парафиновых и олефиновых компонентов смеси (возможен рост насыщенных составляющих в зависимости от глубины проведенных химических превращений) при неизменном характере распределения по длине углеродной цепи. При постоянных условиях хроматографирования смеси продуктов термодеструкции (одного интервала значений С) хроматографический анализ обычно не регистрировал дополнительных пиков других углеродных соединений. Во всех случаях интенсивные пики отвечают соединениям средней молекулярной мас-

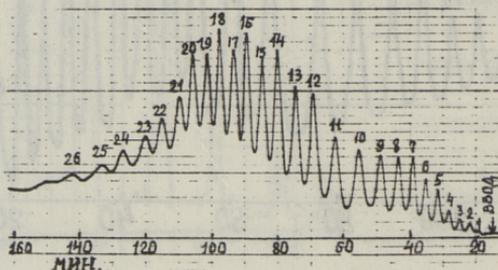


Рис. 3. Хроматограмма смеси углеводородов Ш ($C_{14}-C_{18}$) на сорбенте инертном с 10 % ПЭГ 20 М, программирование температуры от 100 до 200 °С со скоростью 2 град/мин:

- 1 – тетрадекан, 2 – тетрадецен, 3 – пентадекан, 4 – пентадецен,
- 5 – гексадекан, 6 – гексадецен, 7 – гептадекан, 8 – гептадецен,
- 9 – октадекан, 10 – октадецен, 11 – нонадекан, 12 – нонадецен,
- 13 – эйкозан, 14 – эйкозен, 15 – генэйкозан, 16 – генэйкозен,
- 17 – докозан, 18 – докозен, 19 – трикозан, 20 – трикозен, 21 – тетракозан, 22 – тетракозен, 23 – пентакозан, 24 – пентакозен,
- 25 – гексакозан, 26 – гексакозен.

сы анализируемой пробы. Значительно менее интенсивные пики соответствуют гомологам низших и высших массовых чисел. Любые количественные изменения в составе выделенных фракций, обусловленные эффективностью фракционирования первичного продукта деструкции, не влияют существенно на средне-статистический характер распределения компонентов смеси по массовому числу. На рис. 3 приведена хроматограмма высококипящей смеси непрерывного ряда углеводородов - гомологов ($C_{14} - C_{26}$), что убедительно демонстрирует надежность метода, эффективность колонки и высокую степень разделения.

Найденные особенности разделения насыщенных и ненасыщенных компонентов смеси газохроматографическим методом позволяет расширить возможности идентификации продуктов термодеструкции ПЭ по временам удерживания пиков соответствующих углеводородов при отсутствии веществ сравнения. Применение данного метода целесообразно в массовых анализах, когда определению подлежат все компоненты анализируемой смеси, и ее состав может варьироваться в широких пределах.

Л и т е р а т у р а

1. P i i g o j a E., L i p p m a a H. Thermal degradation of polyethylene // Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1989. Vol. 27. P. 305-307.

2. К л е щ е в а М.С., З а в ь я л о в Ю.М., К о р ж о в а И.Т. Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1978. 221 с.

3. Т ю т ю н н и к о в Б.Н., К а р е т н и к о в а В.С., Б у х ш т а б З.И., Ю щ е н к о Е.П., Г а с ю к Л.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1970. № 2. С. 34-36.

N. Nikitina

Polüetüleeni pürolüüsi
gaaskromatograafilise analüüsi

Kokkuvõte

Töötati välja gaaskromatograafilise meetodi polüetüleeni termilisel lagunemisel saadava alkaanide ja alkeenide süsivesinike segu (C_8-C_{30}) kvantitatiivseks analüüsiks. Meetod tagab üksikute komponentide sisalduse kõrge määramistäpsuse (2-5 %).

N. Nikitina

Gas-Chromatographic Analysis of
Polyethylene Pyrolysis Products

Abstract

A gas-chromatographic method of high precision has been developed for quantitative analysis of the hydrocarbon mixture (C_8-C_{30}) of alkanes and alkenes obtained by thermal destruction of polyethylene. Detection limit of a single component is about 5 %.

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ
ОТ УСЛОВИЙ ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНА^x

В настоящее время биотехнологический способ получения биологически активных веществ и компонентов микробных клеток, в том числе микробной биомассы, а также органических кислот основан на использовании жидких парафинов нефти в качестве питательной среды [1].

Однако микробиологические синтезы, в которых источником энергии и углерода служат продукты деструкции отходов полиэтилена (смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов), представляются наиболее перспективными и безвредными, т.к. отличаются экономической и экологической эффективностью.

Известно, что наиболее легко потребляются микроорганизмами *n*-алканы углеводородов нефти. Однако это углеводородсодержащее сырье для ряда микробиологических синтезов даже после многократной очистки содержит токсические для микроорганизмов компоненты – серу, ароматические и изотактические углеводороды. Представлялось важным изучить состав и качество углеводородной смеси продуктов деструкции полиэтилена (ПЭ) для выявления вредных органических соединений с целью предотвращения их попадания в продукты биосинтеза. С другой стороны, высококачественные фракции продуктов деструкции ПЭ в различном наборе массовых чисел и соотношений *n*-алканы: 1-алкены найдут широкое применение в бытовой химии – в производстве моющих средств, поверхностно-активных веществ, эмульгаторов, пеногасителей и др. [2].

^xРабота выполнена под руководством и при участии Э.К. Пийроя.

В настоящей работе изучали зависимость химического состава углеводородной смеси продуктов деструкции ПЭ от изменяющихся параметров - солевых добавок, температуры и продолжительности процесса пиролиза. В качестве основного экспресс-анализа продуктов разложения был использован газохроматографический метод.

Материалы и методы

Исследовали суммарный воскообразный продукт деструкции отходов ПЭ. В исходный полимер предварительно вводили 1 % минеральных добавок - суперфосфат, аммофос, нитрофоску и сульфат калия.

Газохроматографическому анализу подвергали также образцы, полученные в различном температурном режиме реактора разложения (480 и 525 °C) с варьируемой продолжительностью обработки образцов.

В работе использовали хроматограф Хром-5 с пламенно-ионизационным детектором. Расходы газа-носителя (гелий, ч), водорода, воздуха - 60, 60 и 450 см/мин соответственно. Температура испарителя превышала на 30° температуру детектора ($t_{\text{исп.}}$ 100-250 °C). Для получения корректных результатов анализ высококипящих продуктов разложения проводили в режиме программирования температуры колонки (от 80 до 180 °C со скоростью 0,5 град/мин).

Металлические колонки диаметром 3 мм длиной 3 м заполняли инертном N-AW-AMCS (фракции 0,315-0,40 мм) с 10 % ПЭГ 20 М. Пробы углеводородов вводили шприцами емкостью 10 мкл. Растворителем служил хлороформ. В качестве образцов сравнения использовали эталонные углеводороды с различной длиной молекулярной цепи ($C_8 - C_{30}$). Времена удерживания, площади (S) и высоты (H) пика измеряли вручную. Из усредненных по 3-4 результатам данных вычисляли значение H (или S) для каждого объема пробы. Коэффициенты уравнения линейной зависимости состава смеси от длины молекулярной цепи (числа атомов C) рассчитывали на ЭВМ по программе BIOMOD.

Согласно основному уравнению количественной хроматографии, площадь (высота) пика пропорциональна concentra-

ции компонента в пробе [3]. В нашем случае количественный расчет хроматограмм сводился к определению площадей пиков. Средняя относительная погрешность определения для низших линейных углеводородов ($C_8 - C_{14}$) около 2 %, высших - 5 %.

Результаты и обсуждение

В связи с необходимостью полного разделения углеводородов-гомологов с широким диапазоном температур кипения компонентов - продуктов деструкции ПЭ, для достижения большей эффективности и предотвращения улетучивания неподвижной фазы с сорбента хроматографирование проводили с программированием температуры колонны вплоть до 190 °С. Однако при этом значительно увеличивается время удерживания высших углеводородных соединений $C_{16} - C_{24}$.

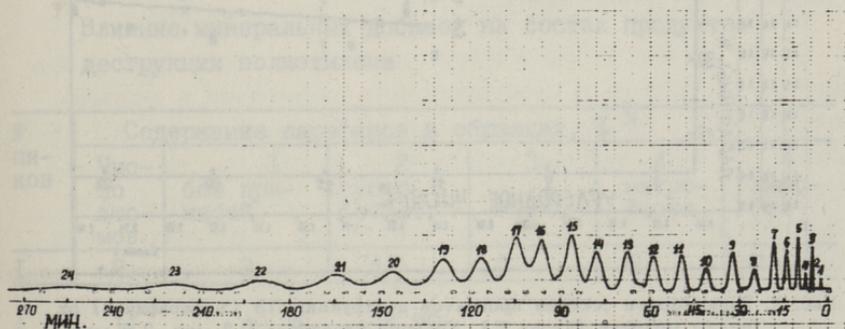


Рис. 1. Хроматограмма смеси углеводородов ($C_{10} - C_{21}$). Носитель-инертон с 10 % ПЭГ 20М, программирование температуры от 80 до 180 °С со скоростью 0,5 град-мин:

1 - декан, 2 - децен, 3 - ундекан, 4 - ундецен, 5 - додекан, 6 - додецен, 7 - тридекан, 8 - тридецен, 9 - тетрадекан, 10 - тетрадецен, 11 - пентадекан, 12 - пентадецен, 13 - гексадекан, 14 - гексадецен, 15 - гептадекан, 16 - гептадецен, 17 - октадекан, 18 - октадецен, 19 - нонадекан, 20 - нонадецен, 21 - эйкозан, 22 - эйкоцен, 23 - генэйкозан, 24 - генэйкоцен.

На рис. 1 видно, что значительная часть полного времени такого разделения тратится на элюирование из колонны последних высококипящих углеводородов. Состав продуктов деструкции ПЭ, полученных при температурах 480 и 525 °С в варьируемом временном интервале 3,6 и 9 мин (рис. 2 а, б), неоднороден. Обнаруживается общая тенденция: с увеличени-

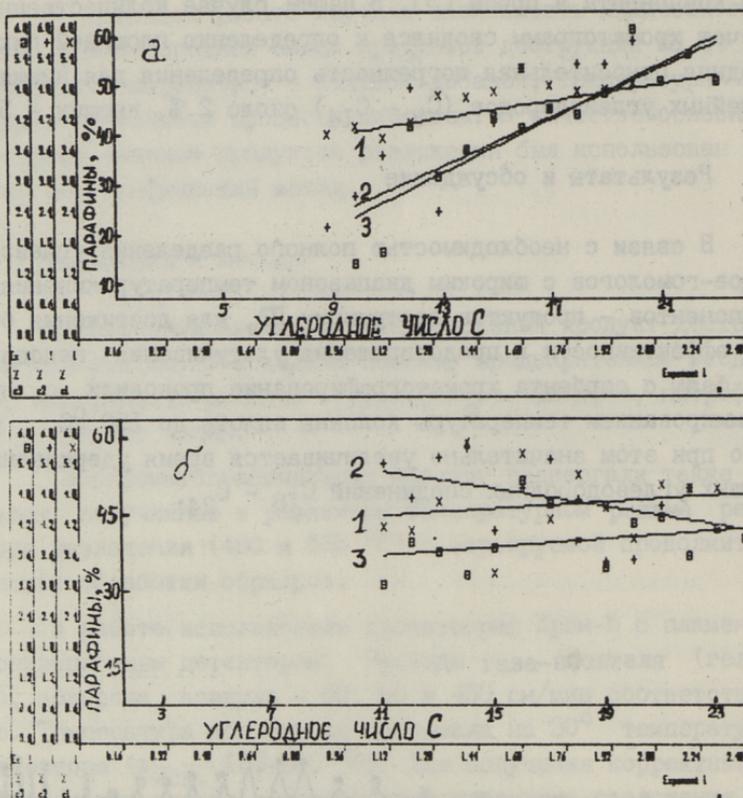


Рис. 2. Зависимость состава продуктов деструкции ПЭ (% парафинов) от длины молекул (числа C). Условия пиролиза: 1-3 мин, 2-6 мин, 3-9 мин. Термообработка при 525°C (а) и 480°C (б).

ем времени термообработки растет число высококипящих фрагментов с одновременным исчезновением укороченных молекул углеводородов ($C_9 - C_{10}$) в смеси алканов-алкенов. Такое смещение предположительно происходит благодаря ($C_9 - C_{12}$) - удлинению молекул в процессе пиролиза, что, возможно, в некоторой степени определяет характер распределения по длинам молекул продуктов разложения. Данный эффект четко проявляется при 480°C , тогда как более высокая температура пиролиза (525°C), по-видимому, приводит к равновероятным обратимым реакциям - C - удлинением и C - укорочением молекулярных цепей. С увеличением времени деструкции ($T = 525^{\circ}\text{C}$) состав смеси n -алканов - i -алкенов смещается в сторону $C_{22} - C_{24}$ углеводородов (превалирует акт рекомбинации молекул). Следует отметить, что последо-

вательный порядок выхода из колонны рассматриваемых углеводородов не нарушается с ростом номера гомолога, изменением температуры и времени процесса пиролиза.

Найдено также, что с одновременным изменением длины углеводородных молекул увеличивается содержание ненасыщенных компонентов в продуктах разложения ПЭ. Наиболее активны в этом отношении низшие линейные углеводороды ($C_9 - C_{15}$), депарафинизация которых интенсифицируется продолжительностью пиролиза - максимум достигнут при 9-минутном процессе термодеструкции. На рис. I показана типичная хроматограмма, полученная на продуктах разложения ПЭ с изменяющимися условиями пиролиза. Видно, что на выбранном нами сорбенте n-алканы выходят раньше, чем i-алкены; отсутствуют дополнительные пики побочных соединений.

Т а б л и ц а

Влияние минеральных добавок на состав продуктов деструкции полиэтилена

№ пи-ков	Содержание парафинов в образцах, % X					
	Число атомов	I без при-месей	2 супер-фосфат	3 K_2SO_4	4 нитро-фоска	4 аммо-фос
I	2	3	4	5	6	7
I	II	40,38	34,29	-	-	-
3	12	49,17	25,00	11,89	37,99	22,53
5	13	34,88	24,83	27,44	30,49	34,19
7	14	36,60	31,06	49,16	26,54	34,78
9	15	40,92	39,78	43,54	40,38	26,27
11	16	59,73	38,12	40,44	36,78	39,58
13	17	46,30	47,40	53,66	47,02	42,43
15	18	44,34	37,88	49,31	49,71	47,28
17	19	52,13	39,58	39,80	38,97	36,61
18						

I	2	3	4	5	6	7
19 20	20	42,52	33,99	26,46	34,28	32,02
21 22	21	63,41	41,75	31,23	50,00	26,72
23 24	22	59,24	45,73	47,51	39,35	35,22
25 26	23	42,42	47,16	47,27	47,52	63,03
27 28	24	36,95	50,00	48,48	-	75,36
29 30	25					50,00

^x Суммарное содержание смеси углеводородов (алканы-алкены одного С) равно 100 %.

По данным таблицы можно заключить, что состав продуктов деструкции с предварительно введенными в полимер минеральными солями заметно отличается от образца без добавок. Во всех случаях наблюдается уменьшение содержания парафиновых компонентов. В большей степени катализирует процесс деструкции в сторону увеличения содержания олефинов - суперфосфат и аммофос, в меньшей мере - сульфат калия и нитрофоска. Обнаружено, что влияние солей сильнее сказывается на составе низкокипящих углеводородов (C_{11} - C_{15}) - их смеси заметно обогащены ненасыщенными соединениями, однако аммофос термодеструктурирует расщепление макромолекул ПЭ на фрагменты (C_{22} - C_{24}), насыщенные парафинами. Кроме того, в продуктах деструкции с солями K_2SO_4 , нитрофоски и аммофоса не содержатся молекулы додекана-додецана благодаря C_{11} - удлинению. Специально был изучен вопрос об образовании побочных соединений в продуктах терморасщепления. Появление ароматических, изотактических и диеновых углеводородов может быть обусловлено как высокими температурами, так и протеканием термодеструктивных реакций (деструкция с солями). На всех полученных нами хроматограммах отсутствовали дополнительные пики побочных веществ, что подтверждено спектрами ЯМР. Сочетание двух методов позволило правильно идентифицировать продукты термодеструкции полиолефинов в конкретных условиях проведения процесса, рассмотренного в данной работе.

Из полученных результатов газохроматографического анализа следует, что, варьируя условия пиролиза ПЭ в определенных интервалах температур, времени и солевых добавок, можно получать необходимое для химической промышленности и ряда микробиологических синтезов углеводородсодержащее сырье широкого спектра молекулярных масс и соотношений парафины-олефины.

Л и т е р а т у р а

1. Промышленная микробиология / Под ред. Н.С. Егорова. М.: Высшая школа, 1989. 686 с.
2. Высшие олефины / Под ред. Далина. Л.: Химия, 1984. 261 с.
3. Н о в а к И. // Количественный анализ методом газовой хроматографии. М.: Мир, 1978. 179 с.

N. Nikitina

Polüetüleenijääkide laguproduktide
koostise sõltuvus pürolüüsi tingimustest

Kokkuvõte

On uuritud mõnede faktorite (temperatuur, aeg, soolade lisandid) mõju polüetüleenijääkide pürolüüsil tekkiva alkaanide ja alkeenide segu koostisele. Laguproduktidena saadavaid süsivesinikke kasutatakse laialdaselt mitmesugustes mikrobioloogilistes sünteesisides ja keemiatööstuses.

N. Nikitina

Influence of Pyrolysis Parameters on the
Composition of Destruction Products of Polyethylene
Waste

Abstract

The influence of various pyrolysis parameters (temperature, time, salt additives) on the composition of the destruction products of polyethylene waste has been studied. The product is a mixture of alkane and alkene hydrocarbons which can find further use in various microbiological syntheses and chemical industry.

УДК 678.742.2:66.092

Э.К. Пийроя, Х.П. Оя

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ
ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

В Таллинском техническом университете разработана технология термической деструкции - пиролиза отходов полиэтилена. При пиролизе изношенной сельскохозяйственной пленки полиэтилена при температурах от 450 до 525 °С получают воскообразный продукт [1]. Проведенные газохроматографические исследования этих продуктов показали, что при пиролизе полиэтилена образуются алканы и алкены с разной длиной углеродной цепи [2]. Но газохроматографический анализ не дает полной информации о химическом составе и структуре этих продуктов. Для изучения состава и структуры углеводородной смеси, полученной в результате пиролиза полиэтилена, проведено спектроскопическое исследование.

Целью настоящей работы было изучение химического состава и структуры углеводородов, образовавшихся при пиролизе полиэтилена.

Материалы и методы

Объектом спектроскопического исследования послужил ряд продуктов термической деструкции изношенной сельскохозяйственной пленки ПЭНП, образовавшихся при разных температурах пиролиза в интервале 450-525 °С и представляющих собой воскообразную суммарную углеводородную смесь. Для этих продуктов были получены ИК-, ЯМР¹H и ¹³C - { ¹H } спектры. ИК спектры (область 4000-700 см⁻¹) были сняты на спектрометре UR-20, спектры ЯМР - на спектрометре ТЕСЛА БС567 в импульсном режиме с преобразованием Фурье и рабочей частотой 100,028 МГц (¹H) и 25,142 МГц (¹³C).

Сняты ИК-спектры образцов продуктов пиролиза в тонком слое.

Получены спектры ЯМР- ^1H и ^{13}C растворов в трихлордейтернометане (CDCl_3) с концентрацией 8-12 массовых % (протонные спектры) и 10-30 % (углеродные спектры). Для большинства образцов спектры были сняты при температуре 57 °С, поскольку при комнатной температуре они не растворяются в названном растворителе. Химические сдвиги (ХС) сигналов измерялись относительно внутреннего эталона гексаметилдисилоксана (ГМДСО), для ^{13}C они были пересчитаны относительно тетраметилсилана (ТМС) ($\delta_{\text{внутр.}}^{\text{ТМС}} = \delta_{\text{внутр.}}^{\text{ГМДСО}} + 2,1$) м.д. Для уверенного обнаружения слабых сигналов число накоплений составляло 200-300 (спектры ЯМР- ^1H) и 2000-3000 (спектры ЯМР- ^{13}C).

Идентификация спектров производилась по литературным данным методики [3-7].

Результаты и обсуждения

При интерпретации полученных спектров всех исследованных образцов воскообразных продуктов пиролиза отходов изношенного полиэтилена можно отметить две общие черты.

Во-первых, их качественное совпадение, свидетельствующее об одинаковой природе химизма продуктов пиролиза полиэтилена, полученных в различных режимах термического воздействия на исходный материал.

Во-вторых, характерной чертой всех спектров является доминирование сигнала, соответствующего повторяющимся метиловым звеньям длинной алифатической цепи. В ИК-спектрах самая сильная полоса поглощения соответствует 2930 см^{-1} , что характеризует валентные колебания $\nu(\text{CH}_2)$, а в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C самые сильные линии при 1,21 и 30,0 м.д. соответственно. Заметим здесь, что во всех ИК-спектрах наблюдается также полоса маятниковых колебаний метиленовой цепи $\gamma(\text{CH}_2)$ при 730 см^{-1} (дублет), появляющаяся только в случае длинных алифатических фрагментов с числом звеньев больше 4-х.

Таким образом, как в эксперименте, так и при интерпретации всех спектров следует постоянно иметь в виду присутствие этого мощного "алифатического фона", тем более, что и исходный материал процесса деструкции — длинные алкановые цепи.

ИК-спектры

Кроме тех полос, характеризующих "алифатический фон" и представленных выше, в ИК-спектрах можно заметить полосы, валентных колебаний ν ($=\text{CH}_2$) при 3085 см^{-1} и ν ($=\text{CH}$) примерно при 3010 см^{-1} (плечо на высокочастотном крыле упомянутой сильной полосы ν (CH_2)). Еще заметны полосы валентных колебаний ν ($\text{C}=\text{C}$) при 1650 см^{-1} и полосы внеплоскостных деформационных колебаний ρ ($\text{C}-\text{H}$) при 910 ; 965 и 990 см^{-1} , которые характеризуют содержания винильных ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) и виниленовых ($-\text{CH}=\text{CH}-$) групп. В ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний ν ($\text{C}=\text{C}$) углеродного скелета ароматического кольца (см. рис. 1).

Спектры ЯМР

Как в ИК-спектрах, так и в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы наблюдаются только в областях $0,7-2,2$ и $4,5-6,5$ м.д. (^1H), и $10-35$, и $110-140$ м.д. (^{13}C), что характеризует данные цепи алканов и алкенов. Отсутствие сигналов в ароматической области протонных спектров $6,5-8,5$ м.д. однозначно подтверждает вывод об отсутствии циклических фрагментов в молекулах исследованных смесей.

В углеродных спектрах в области сильного поля наблюдается типичный набор линий, принадлежащий атомам углерода длинных алифатических цепей. Им принадлежат сигналы углеродов метиленовых групп при $23,0$, $32,3$ и $29,7$ м.д., соответственно в α -, β - и γ -положениях по отношению к концевой метильной группе, сигнал которой находится при $14,3$ м.д. Сигналы всех последующих метиленовых звеньев цепи сливаются в одну сильную линию при $30,0$ м.д., уже отмеченную выше.

В протонных спектрах таким длинноцепным алифатическим фрагментам соответствуют также два типичных сигнала в сильном поле: триплетная линия при 0,8 м.д. принадлежит протонам концевых метильных групп, в то время как сигналы протонов всех метиленовых групп сливаются в одну линию при 1,20 м.д. самую сильную в спектре.

В олефиновой области спектров ЯМР ^{13}C отчетливо проявляются две линии концевых винильных групп $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ - при 139,3 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$) и 114,4 ($=\text{CH}-$) м.д. Сигнал при 34,1 м.д. в сильном поле принадлежит углероду соседней с ней метиленовой группы. Углероды двух последующих метиленовых звеньев цепи дают две различные линии при 29,3 и 29,5 м.д. на сильнополюсной стороне интенсивной линии алифатической цепи при 30,0 м.д.

В спектрах ЯМР ^1H также концевые винильные группы представлены характерным сложным мультиплетом, разделенным на две части (8,9). Слабополюсная часть этого сложного мультиплетного сигнала состоит из отдельных пиков 5,50 - 5,96 м.д. ($=\text{CH}-$), а в сильнополюсной части пики собираются в три отдельные группы в интервале 4,76-5,03 м.д. ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$). Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов винильной группы по этому сложному мультиплету можно извлечь только расчетным путем. Сигнал соседней к винильному звену метиленовой группы попадает уже в алифатическую область спектра при 1,94 м.д. (мультиплет триплетной структуры).

Ясно, что по спектрам ЯМР рассматриваемого рода смеси нельзя различить цепи с винильной группой на одном или на обоих их концах. Таким образом рассмотренные линии в углеродных и протонных спектрах в равной степени свидетельствуют о наличии в исследованных образцах как алкенов-I, так и диенов.

Между двумя рассмотренными линиями при 114,4 и 139,3 м.д. в олефиновой части углеродных спектров наблюдается широкий пологий суммарный максимум, который образуется за счет сигналов атомов углерода других всевозможных олефиновых фрагментов. Из них отчетливо выделяются две характерные пары пиков при 123,7 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{}$), 130,5 ($=\text{CH}-\text{CH}_2-$) м.д. и 124,8 и 131,7 м.д. (те же отнесения), принадлежащие, соответственно, цис- и трансформам конце-

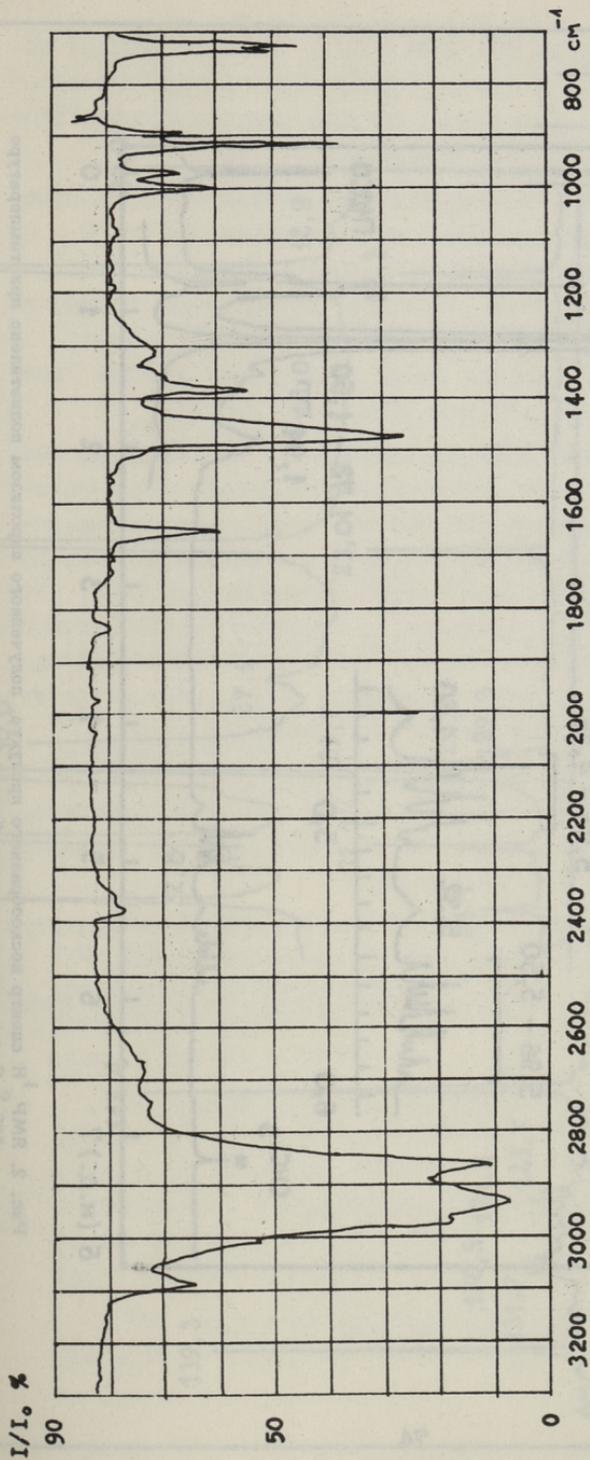


Рис. 1. ИК-спектр воскообразного продукта, полученного пиролизом полиэтилена при температуре 525 °С продолжительностью 3 минуты.

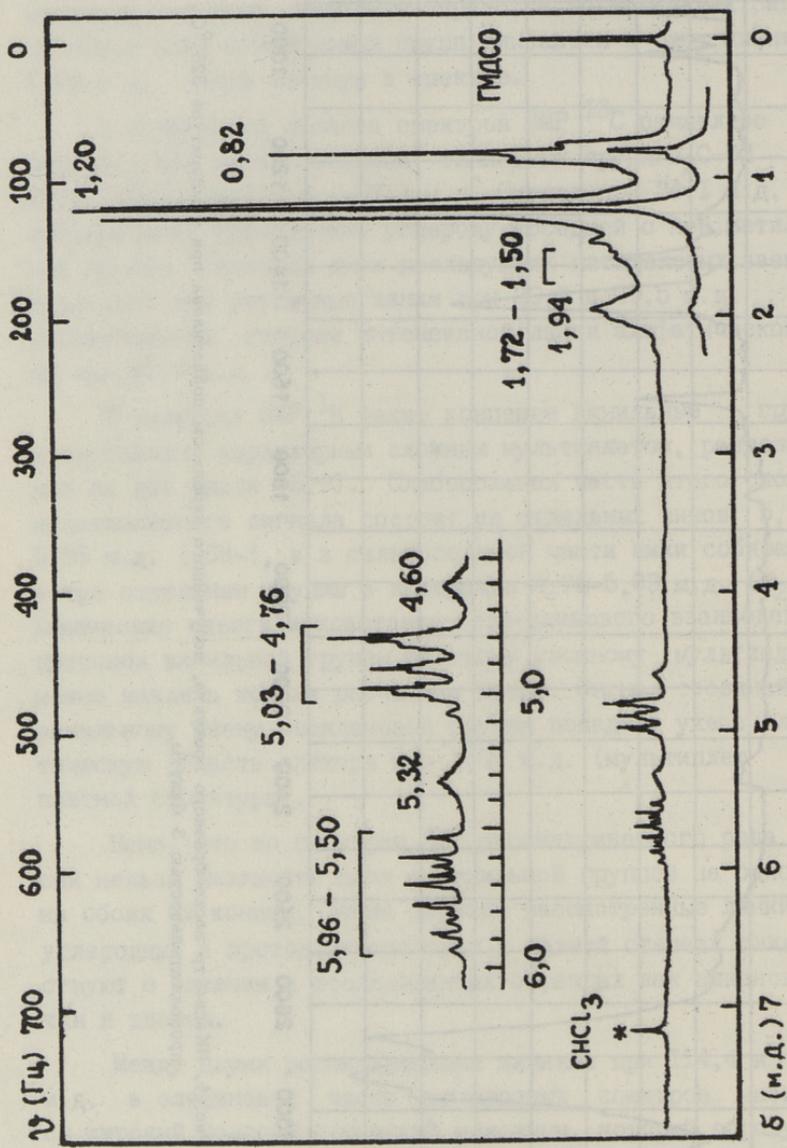


Рис. 2. ЯМР ^1H спектр восстановленного продукта, полученного пиролизом полиэтилена при температуре 525°C с продолжительностью 3 минуты.

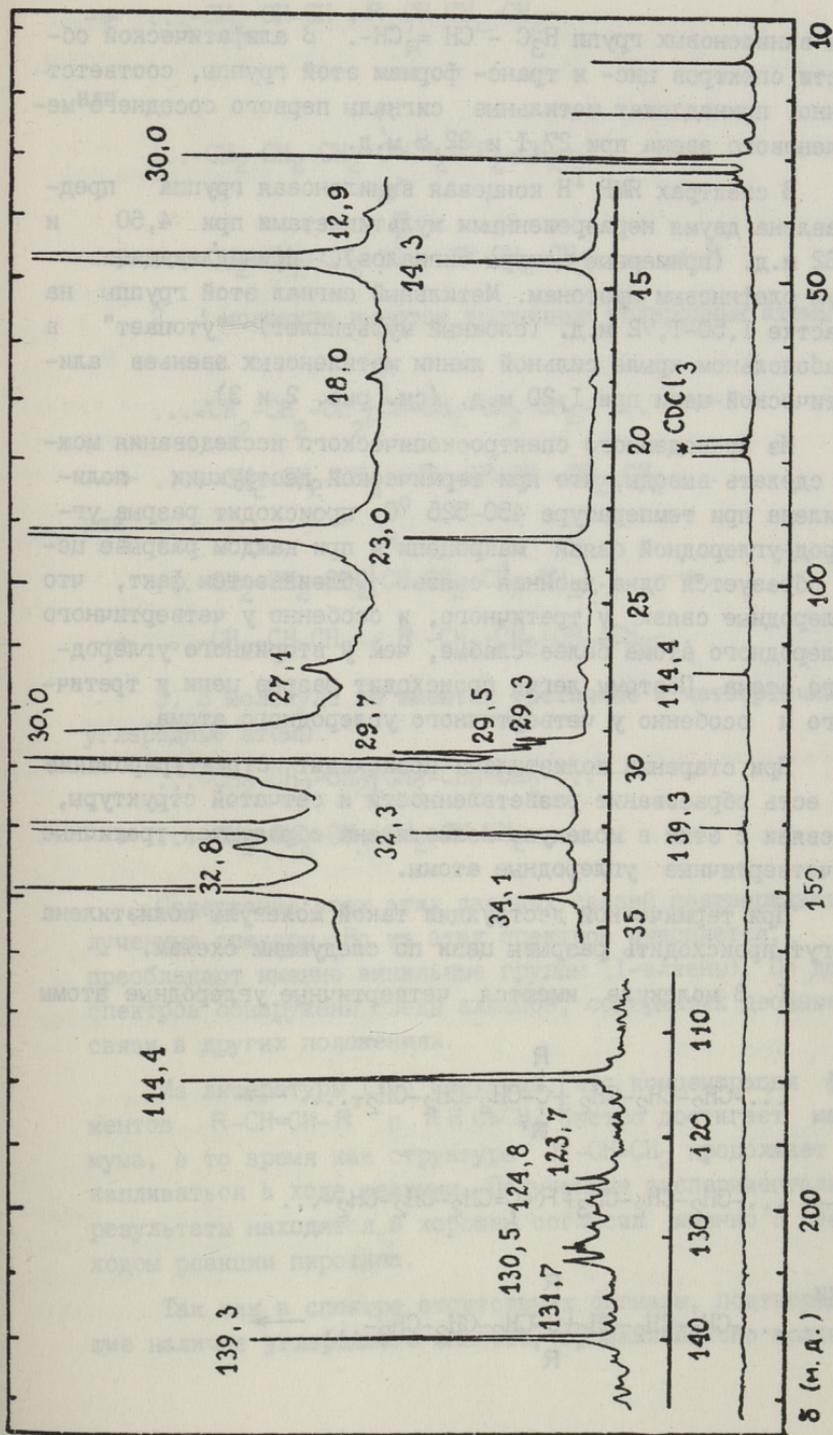


Рис. 3. ЯМР ^{13}C спектр воскообразного продукта, полученного пиролизом полиэтилена при температуре 525°C продолжительностью 3 минуты.

вых виниленовых групп $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{CH}-$. В алифатической области спектров цис- и транс- формам этой группы, соответственно, принадлежат метильные сигналы первого соседнего метиленового звена при 27,1 и 32,8 м.д.

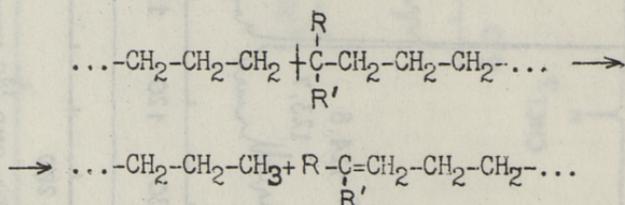
В спектрах ЯМР ^1H концевая виниленовая группа представлена двумя неразрешенными мультиплетами при 4,60 и 5,32 м.д. (примерные центры сигналов), принадлежащими двум олефиновым протонам. Метильный сигнал этой группы на участке 1,50-1,72 м.д. (сложный мультиплет) "утопает" в слабопольном крыле сильной линии метиленовых звеньев алифатической цепи при 1,20 м.д. (см. рис. 2 и 3).

Из проведенного спектроскопического исследования можно сделать выводы, что при термической деструкции полиэтилена при температуре 450-525 °С происходит разрыв углерод-углеродной связи макроцепи и при каждом разрыве цепи образуется одна двойная связь. Общеизвестен факт, что углеродные связи у третичного, и особенно у четвертичного углеродного атома более слабые, чем у вторичного углеродного атома. Поэтому легче происходит разрыв цепи у третичного и особенно у четвертичного углеродного атома.

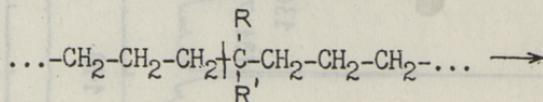
При старении полиэтилена происходит структурирование то есть образование разветвленности и сетчатой структуры, в связи с этим в молекуле полиэтилена образуются третичные и четвертичные углеродные атомы.

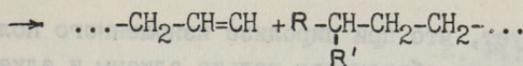
При термической деструкции такой молекулы полиэтилена могут происходить разрывы цепи по следующим схемам.

I. В молекуле имеются четвертичные углеродные атомы

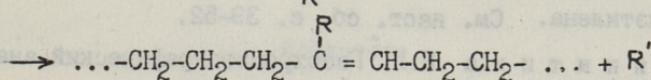
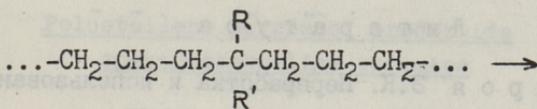


или

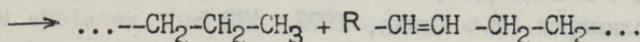
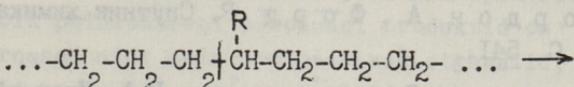




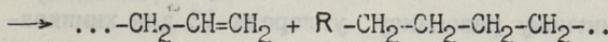
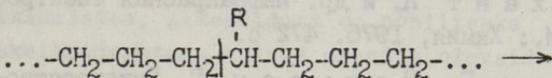
ИЛИ



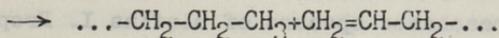
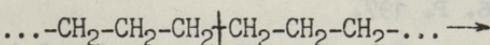
2. В молекуле имеются третичные углеродные атомы



ИЛИ



3. В молекуле не имеются третичные и четвертичные углеродные атомы



Содержание всех этих двойных связей подтверждают полученные спектры. Но из этих спектров выясняется, что преобладают именно винильные группы (I-алкены). По данным спектров обнаружены следы алкенов, содержащих двойные связи в других положениях.

Из литературы [10] известно, что концентрация фрагментов $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ и $\text{R}'\text{R}'\text{C}=\text{CH}_2$ быстро достигает максимума, в то время как структура $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ продолжает накапливаться в ходе реакции. Полученные экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии именно с таким ходом реакции пиролиза.

Так как в спектре отсутствуют сигналы, подтверждающие наличие углеродного скелета ароматического кольца,

то это свидетельствует, что при пиролизе изношенного полиэтилена низкой плотности образуются только алканы и алкены.

Л и т е р а т у р а

1. П и й р о я Э.К. Переработка и использование отходов полиэтилена. См. наст. сб. с. 39-52.
2. Н и к и т и н а Н.П. Газохроматографический анализ продуктов пиролиза полиэтилена. См. наст. сб. с. 53-60.
3. Г о р д о н А., Ф о р д Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
4. Х а с л а м Дж., В и л л и с Г.А. Идентификация и анализ полимеров. М.: Химия, 1971. 432 с.
5. Д е х а н т И. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
6. Л е в и Г., Н е л ь с о н Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М.: Мир, 1975. 295 с.
7. К е м п W. Qualitative organic analysis. London, McGraw-Hill, 1986. P. 197.
8. B o t h e r - В у А.А., N a a r - C o l i n C. The proton magnetic resonance spectra of olefins I. Propene, butene-I and hexene-I // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83, N 1. P. 231-236.
9. B o t h e r - В у А.А., N a a r - C o l i n C., G ü n t h e r H. The proton magnetic resonance spectra of olefins II. Internal rotation in alkylethylenes // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol. 84, N 14. P. 2748-2751.
10. G r a s s i e N., S c o t t G. Polymer degradation and stabilisation. Cambridge, 1985. P. 246.

Polüetüleenil pürolüüsil produktide
spektroskoopiline uurimine

Kokkuvöte

Polüetüleenil pürolüüsil produktel analüüsilil IP- ning TMR ^1H ja ^{13}C spektroskoopiliselt. Saadud spektrid näitavad, et kõik polüetüleenil pürolüüsil produktid on keemiliselt sarnased ning neil domineerivad signaalid, mis iseloomustavad korduval metüleenililil pikkales alifaatsetes ahelates. "Alifaatse foonil" taustal võib märgata signaale, mis iseloomustavad kaksiksidemete olemasolu süsivesinikahelates. Alkeenidest on põhiliseks vinüülrühmad. Kaksiksidemetega teises asendis olevaid alkeene on ainult jälgedes.

E. Piiraja, H. Oja

Spectroscopic Study of Pyrolysis
Products of Polyethylene

Abstract

IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of the pyrolysis products of polyethylene have shown that they consist mainly of aliphatic chains of different length. Only a small number of carbon atoms is involved in double-bond structural units, mainly in vinyl groups. Other types of double bonds are present only in trace amounts.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЛЕЕВЫХ ПРОКЛАДОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

I. Ассортимент и основные свойства клеевых прокладочных материалов

В решении проблем повышения качества швейных изделий и сохранности их в процессе носки большое значение имеет обеспечение формоустойчивости изделий в целом и отдельных их деталей, предотвращения растяжимости этих деталей.

Используемые для этой цели материалы можно по большому счету разделить на две большие группы - материалы классического способа производства (ткани и ленты) и нетканые материалы (НМ). Отличительная черта прокладочных материалов - повышенная жесткость, достигаемая путем использования соответствующей структуры, аппретированием или пропитками.

К прокладочным материалам классического способа производства относятся колленкор; хлопчатобумажные, льняные и полульняные бортовки; бортовые ткани с полшерстяным утком; бортовки с добавлением химических волокон; волосяные ткани; многозональные прокладочные ткани; воротничковые ткани; прикладные ленты.

Прокладочные НМ можно разделить по способу производства - клеевые НМ; НМ иглопробивного и комбинированного способов изготовления.

В мировой практике все более широкое применение при пошиве одежды находят клеевые материалы, получаемые путем нанесения на основу (ткань или НМ) синтетических термопластичных полимеров. В СССР клеевые материалы используются швейным производством с 1948 года.

Эти материалы в виде клеевой кромочной ткани, прокладочных клеевых материалов, клеевых нитей, клеевой паутинки и полиэтиленовой сетки используются для соединения деталей одежды; фронтального дублирования основных деталей; подгиба и закрепления срезов низа рукавов, брюк; обработки шлиц, листочек, карманов; прокладок в воротники, манжеты.

По характеру расположения частиц клеевого порошка различают материалы с точечным регулярным, точечным нерегулярным и сплошным покрытием.

Наиболее часто для получения клеевых материалов применяют сополимеры ПА 6/66, ПА 6/66/610, ПА 12/6-6-66.

Клеевые прокладочные материалы на основе полиамидных клеев применяют главным образом при изготовлении верхней одежды, так как они стойки к растворителям, применяемым при химической чистке, а также стирке при температуре 40-60 °С.

Для изготовления одежды, подвергающейся стирке, используют материалы с полиэтиленовым клеевым покрытием.

Особенно перспективными являются клеевые материалы на основе нетканых полотен. Основные их преимущества перед ткаными материалами: более короткий производственный цикл, снижение затрат труда и более высокая скорость выработки. Такие материалы обладают высокой упругостью и несминаемостью, хорошей воздухопроницаемостью, малой усадкой, равномерностью механических свойств во всех направлениях, не осыпаются.

В мировом производстве НМ предпочтение отдается химикофизическим методам производства (в СССР - 53 % соответствующего производства). Основную массу производимых в СССР НМ составляют материалы технического назначения.

Для нужд швейной и меховой промышленности выпускается около 20 артикулов НМ. Базой для их систематизации большинство авторов принимает показатель поверхностной плотности. В соответствии с этим принципом нетканые прокладочные материалы можно сгруппировать следующим образом: с поверхностной плотностью 30 г/м² (для легкого платья) - арт. 935556, 935580, 935599; с поверхностной плотностью 50 г/м² - арт. 935506, 935561; с поверхностной плотностью 65 г/м² - арт. 935590, 935550; с поверхностной плотностью 70 г/м² - арт. 935507, 935559, с поверхностной плотностью 100 г/м²

- арт. 935508, 935560 и с поверхностной плотностью 120 г/м²
- арт. 86040, 86064 (для костюмов, пальто, головных уборов, платьев).

Большинство указанных выше НМ применяется с клеевым покрытием (регулярное точечное), арт. 935556, 935506, 935558 и 935561 используются и без клея.

Имеющиеся в СССР НМ целесообразнее использовать для дублирования небольших деталей, а в некоторых видах продукции и для фронтального дублирования.

По рекомендациям Центрального научно-исследовательского института швейной промышленности (ЦНИИШП) внедрены в производство некоторые специальные нетканые клеевые материалы: арт. В-1032 для усиления кромок брючных карманов и арт. В-1033 для усиления деталей брючных застежек. Поверхностная плотность соответственно 40 и 50 г/м², ширина 90 см.

Для усиления поясов брюк выпускаются арт. 3355100 и 935581 с поверхностной плотностью 50 г/м², шириной 90 и 140 см.

Кроме указанных нетканых прокладочных материалов для усиления деталей швейных изделий перспективными являются полимерные сетчатые структуры, например полиэтиленовая сетка (ТУ 6-19-37-297).

Клеевая сетка - это неориентированное плоскостабилизированное полотно с ячейками и толщиной мононитей определенных размеров. Она изготавливается из расплава полимера экструзионным способом. Используется для дублирования отдельных деталей швейных изделий, закрепления низа изделия; рукавов, верха накладных карманов, шлицев и других деталей.

За рубежом нетканые прокладочные материалы производятся в более широком диапазоне поверхностной плотности (начиная с 15 г/м²) и с более узкой специализацией (например, итальянская фирма "Zucchi" специализируется на производстве прокладочных материалов для мужских сорочек).

Нетканые клеевые материалы производятся в широкой цветовой гамме в зависимости от основного материала и сферы использования в виде полотна, полотна со специальной

разметкой, а также в виде деталей со сплошным или частичным покрытием. Последний вариант, а также производство автономных прокладок для полочек с одно- или двухсторонним покрытием видятся крайне перспективными и нуждаются в дальнейших разработках и исследованиях.

Л и т е р а т у р а

1. К о к е т к и н П.П. Механические и физико-химические способы соединения деталей швейных изделий.

2. Ф е д о р о в с к а я В.С., К а л и н а С.Н., Ц а ц е н к о Н.В. Прокладочные и прикладочные материалы для женских платьев и костюмов // Швейная промышленность. 1988. № 4. С. 26-28.

3. Westeuropa: expansive Vliesstoff-Produktion. Chemiefas. Textilind. 1988. N 10.

4. К у б е р а I. Aktualne probleme tehnologi klejenja. Odzier. 1988. N 2.

5. H o l l i s J., R h o d e s D. Cotton discards its forgotten image. Nonwovens Rept. Yearb. 1987.

R. Muursepp,

R. Rannala

Liimvaheriite omaduste uurimine.

I. Liimvaheriite sortiment ja omadused

Kokkuvõte

Käesolevas kirjutises on antud lühiülevaade tänapäeval nii kodu- kui välismaises õmblustööstuses kasutatavatest liimvaheriitetest ja nende põhiomadustest.

R. Muursepp,

R. Rannala

Properties of Sealing Materials
for Adhesive Joint

I. An Assortment and Properties of Sealing
Materials for Adhesive Joint

Abstract

A short review of sealing materials for adhesive joint used in tailoring industry and their properties are given.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЛЕЕВЫХ ПРОКЛАДОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

II Высокомолекулярные клеи и их свойства

Клеи в швейном производстве применяются давно, сначала в виде растительных клеев - крахмала, муки. Однако они не нашли широкого применения из-за низкой водо-, плесене- и молестойкости. Применялись они при изготовлении военной одежды, деталей, требующих жестких прокладок - погоны, петлицы, воротники.

Появление синтетических материалов и создание на их основе клеев позволили разработать клеевую технологию соединения деталей одежды, дающую повышение производительности труда, улучшение качества швейных изделий.

Применяемые в настоящее время в швейной промышленности клеи должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Они должны обладать хорошей адгезией к текстильным материалам и образовывать соединения с высокой когезией; обеспечивать соединения достаточно эластичные, устойчивые к влаге, светопогоде и не изменяющие своих свойств при изменении температуры в определенных пределах.

2. Свойства клеев должны согласовываться с назначением изделий, условиями их эксплуатации, характером работы швов изделия и отдельных его узлов.

3. Клеи не должны содержать вредных для человеческого организма веществ, их свойства должны обеспечивать разработку простых и безопасных технологий их применения.

4. Клеи должны быть устойчивыми к старению.

Процесс склеивания - это превращение клеящего вещества при соответствующем температурном режиме в термопластическое состояние и прочное соединение склеиваемых материалов при определенном давлении и продолжительности его воздействия.

В образовании клеевых соединений прокладочных клеевых и основных материалов большую роль играют дисперсность и форма клеевого вещества, способы его нанесения на текстильную основу, количество точек клеевого вещества и его распределение на 1 м^2 текстильной основы.

Клеи используются в виде паст, порошков, гранул и пленок.

Характеристики основных клеев, используемых для получения клеевых соединений, приведены в таблице.

Клеевые соединения, полученные с применением полиамидных клеев (ПА 6/66; ПА 6/66/610; ПА 12/6/66 с различным процентным соотношением составляющих), рекомендуется использовать при изготовлении швейных изделий, не подвергающихся стирке.

Полиэтиленовые клеевые материалы получают из полиэтилена как высокого (ПЭВД), так и низкого (ПЭНД) давления.

ПЭВД наносится на прокладочные материалы в виде порошка или сплошного слоя, а также пленок толщиной 0,12-0,2 мм. Прокладочные материалы с ПЭВД используются при изготовлении легкой одежды, подвергающейся стирке.

Для замены дефицитных импортных полиэтиленовых порошков специалистами ЦНИИШПА предложен новый клеевый порошок, представляющий собой композицию на основе ПЭНД марки 278-72 с температурой плавления 120°C и индексом расплава 12 г/10 мин.

Кроме вышеупомянутых, используются и поливинилхлоридные клеи, а также спиртовой раствор поливинилбутираля (ПВБ).

Поливинилхлоридный клей используется в виде пластика (твердой пленки толщиной 0,2-0,25 мм из поливинилхлоридной смолы, дибутилфталата и стеарата цинка), в состав

Свойства полимерных клеев

Показатель	Единица измерения	Сополиамид			Полиэтилен	
		ПА-12/6/6,6 ^x	П-548 ПА-6 /6,6/ 610	П/54	ПЭВД 277-73	ПЭВД 16803-070
Температура плавления	°С	126-130	150-155	168-175	130	105
Разрушающее напряжение при растяжении	МПа	35	30	45-50	29	12,5
Относительное удлинение при разрыве	%	500	250	300-350	500	600
Модуль упругости при растяжении	МПа	155	-	-	-	-
Плотность	г/см ³	-	-	-	0,952	0,919
Индекс расплава	г/10 мин	-	-	-	7,0	7,3
Теплостойкость (по Вику)	°С	-	-	115	-	-
Характеристика соединений:						
прочность		Достаточная				Достаточная
упругость		высокая				Достаточная
сминаемость		высокая несминаемость				Достаточная
устойчивость к растворителям		устойчивый				малоустойчив
устойчивость к воде		неустойчивый				Достаточно устойчив

^x Процентное содержание компонентов: 33,3 : 33,3 : 33,3.

которого входят поливинилхлоридная смола, дибутилфталат и пигмент.

Клеевые соединения этого вида обладают повышенной жесткостью, поэтому область их применения ограничена.

Клей ПВБ обеспечивает прочное эластичное, морозостойкое, устойчивое к чистке в уайтспирите соединение. Но эти соединения нестойки к стирке и их применяют в верхних изделиях. Клей ПВБ используется в виде пленки толщиной 0,13-0,27 мм, шириной 70 см и либо в виде сплошного покрытия, либо покрытия в виде полос.

Исследования [4] показали, что предварительная обработка текстильных материалов и полимерных клеев в низкотемпературной плазме тлеющего разряда позволяет значительно повысить прочность клеевых соединений.

Следует отметить, что работ, посвященных склеиванию текстильных материалов и отдельным факторам этого процесса, сравнительно мало.

Для дальнейшего развития технологии изготовления одежды с применением клеевых материалов необходимы новые разработки композиций полимерных клеев, соответствующих различным требованиям не только в пределах одного швейного изделия, но даже в пределах одной его детали.

Л и т е р а т у р а

1. Кокеткин П.П. Механические и физикохимические способы соединения, способы соединения деталей швейных изделий. М.: Легкая и пищевая промышленность. 1983 г.

2. Реферативный журнал 12. Легкая промышленность. ВИНТИ.

3. Егорова Е.Н., Агафонова Т.В., Кирьянов Г.Л. Новые термоклеевые прокладочные материалы для мужских сорочек // Швейная промышленность. 1989. № 1. С. 30-31.

4. Кокеткин П.П., Гудков М.Ю., Кирьянов Г.Л. и др. Исследование и выбор клеевых полиэтиленовых порошков для прокладочных материалов. Изв. ву-

зов // Технология легкой промышленности, 1988. № 3. С.98
-101.

5. S t o w i k o w s k a - S z y m a n s k a Z.,
W i e ź l a k W. Mozeiewość zabezpieczenia brzgow tkanin
klejami // Odzież. 1987. N 9.

R. Rannala, R. Mürsepp

Liimvaheriie te omaduste uurimine

II. Kõrgmolekulaarsed liimid ja nende omadused

Kokkuvõte

Rõivaste valmistamisel liimkinnituse meetodil on kolm
määravat põhitegurit: alusriie, liim ja liimkinnituse teh-
noloogia.

Liimide valik pole tänapäeval eriti suur, ei vasta
alati täielikult nõuetele, mida esitatakse õmblustoodete-
le, ning vajab täendamist ja olemasolevate liimide modi-
fitseerimist. Käesolevas artiklis on antud lühiülevaade po-
lümeerse te liimide põhiliikidest ja nende põhiomadustest.

R. Rannala, R. Mürsepp

Properties of Sealing Materials for Adhesive Joint

II. High-molecular Adhesives and their Properties

Abstract

In clothing manufacture by adhesive joint method we
have three principle factors - base material, adhesive and
technology of adhesive joint. The choice of adhesives is
not large today. It does not always comply with require-
ments of tailoring industry and has to be completed and
modified. This paper gives a short review of the main
types of high-polymer adhesives and their properties.

С о д е р ж а н и е

1.	А.Х. Вийкна, И.Р. Кирьянен, Г.Ю. Раяло. Окисление поверхности полиэтилена травлением хромовой кислотой.....	3
2.	А.Х. Вийкна, И.Р. Кирьянен, Г.Ю. Раяло. Окисление поверхности полиэтилена газовым пламенем...	17
3.	Э.К. Пийроя. Окисление молекул полиэтилена.....	31
4.	Э.К. Пийроя. Переработка и использование отходов полиэтилена.....	39
5.	Н.П. Никитина. Газохроматографический анализ продуктов пиролиза полиэтилена.....	53
6.	Н.П. Никитина. Зависимость состава продуктов разложения от условий пиролиза отходов полиэтилена.....	61
7.	Э.К. Пийроя, Х.П. Оя. Спектроскопическое исследование продуктов пиролиза полиэтилена.....	69
8.	Р.А. Мюрсепп, Р.Я. Раннала. Исследование свойств клеевых прокладочных материалов. I. Ассортимент и основные свойства клеевых прокладочных материалов.....	80
9.	Р.Я. Раннала, Р.А. Мюрсепп. Исследование свойств клеевых прокладочных материалов. II. Высокомолекулярные клеи и их свойства.....	85

ТАЛЛИНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Труды ТТУ № 709
ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО
СЫРЬЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Полимерные материалы в народном хозяйстве 1

На русском языке

Ответственный редактор Н. Никитина

Технический редактор А. Андриевская

Сборник утвержден коллегией Трудов ТТУ 22.05.90

Подписано к печати 22.11.90

Формат 90x90/16

Печ. л. 5,75 + 0,25 приложение

Уч.-изд. л. 4,7

Тираж 300

Зак. № 852

Цена 1 руб. 50 коп.

Таллинский технический университет

200108 Таллин, Эхитаяте tee, 5

Ротапринт ТТУ

200006 Таллин, ул. Коскла, 2/9

Цена 1 руб. 50 коп.