

Аналог предложенного модификатора производится в России: www.ntpks.ru

Из журнала "Полимерные Материалы". & То, что в 2012 г. впервые было обнародовано в форме заявки на патент, на первый взгляд представлялось невероятным. Речь шла о технологии вторичной переработки использованных бутылок из полиэтилентерефталата (ПЭТ), исключающей необходимость в твердотельной полимеризации и позволяющей производить материал, не уступающий первичному ПЭТ, а по некоторым оценкам, даже превосходящий.

Высококачественный гранулированный компаунд ПЭТ, полученный из хлопьев вторичного ПЭТ с добавкой модификатора на линии, ядром которой является двухшнековый конический экструдер.

Альтернативой твердотельной полимеризации (SSP: Solid State Polymerization) стало введение химического модификатора на основе силоксановых соединений в хлопья ПЭТ в их расплавленном состоянии или в порошкообразной форме непосредственно на перерабатывающем экструдере. В процессе пластикации, он как полимерная клейковина, взаимодействует главным образом с короткоцепными продуктами деструкции с последующей рекомбинацией.

Производимый таким образом модифицированный ПЭТ может служить высококачественной альтернативой первичному материалу.

Отправной точкой для разработанной за последние годы этой удивительной и инновационной технологии вторичной переработки ПЭТ стали результаты научно-исследовательских работ, которые выполнили более 30 лет назад в университетах бывшего Советского Союза грузинские химики Георгий Джавахишвили и Леван Дадияни совместно с их русским коллегой Виктором Булгаковым, которые в 2006 г. получили патент на эту технологию. Центральное место в исследованиях ученых заняло изучение взаимодействия между различными кремнийорганическими полимерами и полиэфиром. При этом внимание ученых было сфокусировано на полисилоксанах, полисилазанах и полисиланах.

Результатом проведенных работ стало открытие, суть которого сводится к тому, что силановые соединения (прежде всего, полигидросилоксан) в комбинации с пластификаторами (например, диоктилфталатом, динонилфталатом или дибутилсебацнатом) могут вступать во взаимодействие с молекулами сложных полиэфиров. В результате этого процесса короткоцепные молекулы, образующиеся как продукты деструкции во всех процессах переработки, могут рекомбинировать до длины исходных макромолекулярных цепей и даже превосходить ее. В дополнение к удлинению молекулярных цепей модификатор активизирует образование поперечных связей, которые противодействуют характерной для ПЭТ склонности к кристаллизации.

Для достижения этих эффектов достаточно ввести всего лишь **4–5% масс. модификатора**. Полученный с применением новой технологии модифицированный вторичный ПЭТ получил обозначение М-ПЭТ.

От традиционного вторичного ПЭТ он отличается, прежде всего, более высокой стойкостью к окислительной или гидролизной деструкции, более высоким модулем упругости, повышенной прочностью и теплостойкостью. Газопроницаемость материала, имеющая определяющее значение для использования в производстве бутылок для напитков, находится на уровне, сопоставимом с первичным ПЭТ. Наконец, производство М-ПЭТ происходит без образования продуктов распада, поэтому этот вторичный материал получил разрешение на использование в контакте с продуктами питания и может применяться в качестве альтернативы первичному ПЭТ в производстве всех изготавливаемых из него изделий.

Технологический процесс модификации исходного материала прост. Если прежде, т. е. до 2002 г., когда была подана заявка на патент, модификатор приходилось добавлять к ПЭТ-хлопьям в реакционном смесителе и после этого производить смешивание в течение 50–100 мин при температуре около 130 градусов С в целях равномерного распределения и желирования ПЭТ-хлопьев, то в настоящее время модификатор можно в дозированном количестве вводить в жидкой форме или в виде гранулята (порошка) непосредственно в материальный цилиндр промышленного экструдера.

От лаборатории к промышленному использованию

Время от момента подачи заявки на патент до его выдачи в 2006 г. (патент DE 60208241T2, 24.08.2006) было использовано для получения необходимых для международного использования сертификатов на результаты испытаний и разрешений на использование в производстве упаковки для продуктов питания, а также для создания экструзионной линии в целях промышленного производства продукции. За первую часть этой работы отвечала компания RTP Plastic Technologies & Products B. V. (г. Амстердам), являющаяся одновременно штаб-квартирой и холдингом группы компаний. Право на промышленное использование описываемой технологии

принадлежит основанной в 2006 г. чешской компании Plastic Technologies & Products s.r.o. (PTP).

На ее заводе в г. Йилове-у Праги (Jilove u Prahy) собственно и была смонтирована экструзионная линия, с помощью которой новая технология из лабораторных условий была переведена в промышленные масштабы и дополнительно оптимизирована в несколько стадий. Основным компонентом этой линии, разработанной австрийской компанией Maschinen und Anlagenbau Schulz GmbH (MAS), является экструдер с двумя вращающимися в одном направлении коническими шнеками.

Оптимизация технологического процесса

Организация промышленного производства сначала осуществлялась с применением оборудования одной из германских компаний, основным компонентом которого стал двухшнековый экструдер с вращающимися в одном направлении параллельными шнеками диаметром 75 мм.

Экструдер был соединен с закрытым насосом для подачи расплава, фильтрующей системой и подводным гранулирующим устройством. Мартин Урбан (Martin Urban), руководитель отдела прикладных технологий компании PTP, так вспоминает начало работы: «После пускового этапа мы приступили к оптимизации технологического процесса, но столкнулись с определенными трудностями. В частности, нам не удавалось в полной мере использовать производительность экструдера с параллельными шнеками без ухудшения качества материала.

Результаты проведенных исследований показали, что причина заключается в первую очередь в относительно высоких напряжениях сдвига, действующих на расплав внутри сравнительно длинного материального цилиндра с быстро вращающимися параллельными шнеками. В целях уменьшения степени повреждения расплава под действием сдвиговых напряжений и связанной с этим деструкции полимера, мы были вынуждены снизить частоту вращения шнеков. В результате производительность уменьшилась с максимально возможных 1200 кг/ч до 750 кг/ч. Только за счет этого нам удалось поддерживать постоянную температуру расплава ниже 280 °C на выходе экструдера и одновременно снизить так называемый ацетатальдегидный показатель АА»

Далее Мартин Урбан отметил: «В ходе поиска возможностей улучшения технологического процесса к нам на помощь пришел случай. Это произошло во время одного из посещений выставки, где мы познакомимся с австрийской компанией MAS и с их новой экструзионной системой, созданной на основе двухшнекового экструдера с сонаправленными коническими шнеками. Ее преимущества сразу же показали нам убедительными. Важным отличием этого конического экструдера от экструдера с параллельными шнеками является то, что объем входной зоны материального цилиндра значительно больше, чем на выходе. Поэтому увеличенные по объему зоны загрузки и пластикации обеспечивают возможность повышения степени заполнения межвиткового пространства шнеков и соответствующее повышение производительности даже при относительно низкой частоте вращения шнеков и, соответственно, при низких напряжениях сдвига, действующих на материал.

Дополнительными преимуществами являются относительно небольшая длина экструдера типа MAS и, как следствие, уменьшено время пребывания материал в материальном цилиндре, а также возможность монтажа на сравнительно небольшой производственной площади всей экструзионной линии, включающей оборудование для сушки и гранулирования материала».

Еще одним преимуществом конического экструдера является подсоединение дегазационной системы к той части цилиндра, которая имеет увеличенные размеры поперечного сечения и соответственно характеризуется более значительной площадью его контакта с материалом, чем в случае экструдера с параллельными шнеками. Это является важным фактором, способствующим повышению качества вторичного материала.

Ожидания полностью оправдались

За время эксплуатации конический экструдер полностью оправдал связанные с ним ожидания, что подтверждается приведенными в таблице результатами сравнительных испытаний. В настоящее время на экструзионной линии компании PTP, созданной на основе экструдера MAS, ежемесячно выпускается от 700 до 1000 т модифицированного ПЭТ (М-ПЭТ), что составляет около 60 % от общего количества получаемого в Чехии вторичного ПЭТ.

В наиболее полном исполнении линия по переработке вторичного ПЭТ в гранулированный М-ПЭТ (в том числе с модифицированными добавками) включает в себя двухшнековый конический экструдер MAS, фильтрующую систему, одношнековый экструдер компаундер и подводный гранулятор.

..

Большие потенциальные возможности

Помимо экструзионной линии в Чехии, запущены еще две оснащенные экструдерами типа MAS линии для вторичной переработки ПЭТ на новом предприятии компании RTP в Калифорнии (США). Запланировано также создание новых производств в Европе. Компания рассчитывает на большие потенциальные возможности применения технологии химической модификации при вторичной переработке различных полимерных материалов. Как показывают результаты экспериментов, за счет такого подхода становится принципиально возможным прочное соединение ранее считавшихся несовместимыми материалов, примером которого служит соединение ПЭТ и полипропилена при изготовлении трубопроводов.



Фото 1. Разработанный на основе принципа «новой конической технологии» (NCT: New Conical Technology) экструдер MAS имеет модульную конструкцию и выпускается в шести типоразмерах с производительностью от 200 до 1800 кг/ч; на фото показан вариант с устройством для загрузки ПЭТ-хлопьев (все иллюстрации: MAS)



Фото 2. Главным компонентом экструзионной линии для вторичной переработки ПЭТ на заводе компании RTP в Чехии является экструдер типа MAS 75 с производительностью до 1300 кг/ч

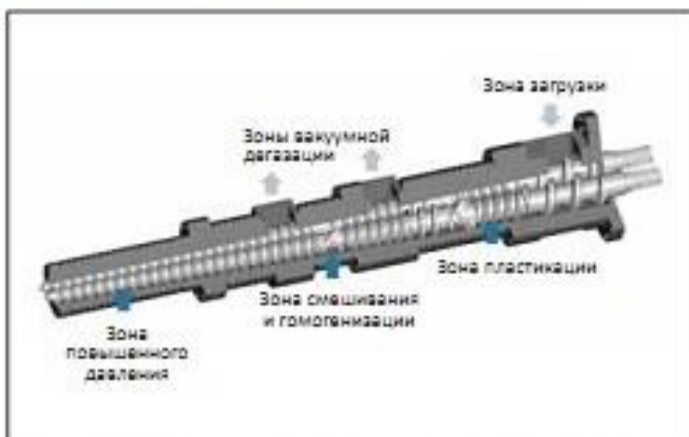


Рис. 1. Благодаря специальной конструкции материального цилиндра и конических шнеков экструдера MAS обеспечиваются высокая производительность переработки вторичного ПЭТ (даже с низкой насыпной плотностью) в М-ПЭТ и щадящие условия процесса при отсутствии пиковых

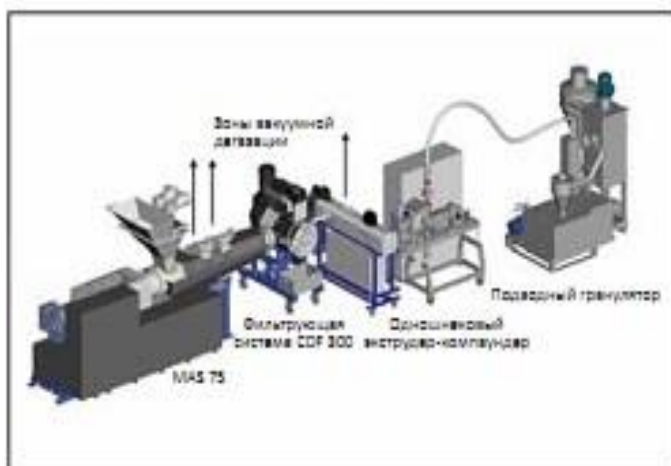


Рис. 2. Схема поточной линии по переработке вторичного ПЭТ

Источник: Журнал "Полимерные материалы" 2013/№5



Аналог предложенного модификатора производится в России: www.ntps.ru