

УДК 678.073.002.68

Бухкало С.И., Ольховская О.И., Борхович А.А.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Вопросы ресурсо- и энергосбережения, непрерывный рост потребления полимерных материалов и их отходов вынуждают нас все больше внимания уделять прогнозированию качества получаемых вторичных полимеров. Это связано, прежде всего, с тем, что даже в странах Евросоюза в способах утилизации полимерных отходов преобладает сжигание (рис. 1).

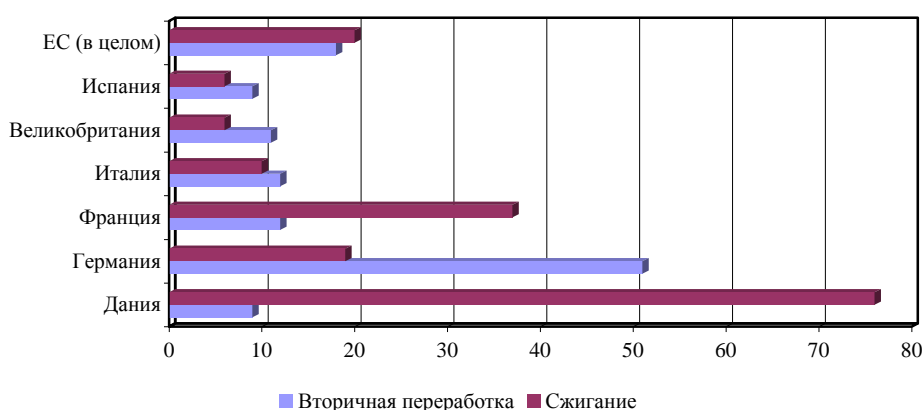


Рисунок 1 – Уровень переработки полимерных отходов в некоторых странах Европы, %

Качество изделий из вторичных полимеров может быть оценено по изменению физико-химических и физико-механических свойств, молекулярной массе полимера и целому ряду других свойств. Понятие качество для данного случая можно сформулировать следующим образом: определенная совокупность свойств продукции, потенциально или реально способных в той или иной мере удовлетворять требуемым потребностям при ее использовании по назначению, включая утилизацию или уничтожение. Техническая составляющая понятия качества обусловлена количественными и качественными изменениями объекта исследования. Объектом исследования становятся технические закономерности в формировании и проявлении физико-химических, физико-механических и других свойств предметов одинакового назначения. С точки зрения инженера-технолога, качество исследуется в сопоставлении совокупности свойств выбранного объекта с аналогичным объектом, принятым в зависимости от цели исследования за некий эталон. С экономической точки зрения, важно знать, насколько качество соответствует потребности, т.е. не всякое качество является положительным, следовательно, между техническим и экономическим пониманием качества есть определенное противоречие.

Как было показано ранее [1, 2], повышенная химическая активность вторичного полиэтилена, эксплуатировавшегося более трех месяцев и содержащего значительное количество кислородсодержащих и ненасыщенных групп, может быть положительным качеством для осуществления химических методов модификации – перекисная сшивка и химическое вспенивание. В качестве модификаторов представляют интерес перекис-

ные соединения с целью получения пространственно сшитого материала, что позволяет устранить отрицательный эффект существования локально сшитых областей, образовавшихся в процессе эксплуатации.

Увеличения скорости и эффективности процесса перекисной модификации вторичного полиэтилена достигают введением непредельных соединений [3]. Наличие в изношенном полиэтилене аналогичных активных групп (табл. 1) позволяет использовать перекисную модификацию такого вида сырья без введения дополнительных непредельных соединений.

Учитывая сравнительно высокую химическую активность вторичного полиэтилена, в процессе введения перекиси можно ожидать интенсивное протекание процессов сшивки и термоокислительной деструкции. Для вторичного полиэтилена в процессе его переработки литьем под давлением характерным является изменение текучести расплава. В отличие от экструзии, процессы переработки литья под давлением характеризуются более высокими скоростями сдвига и сдвиговыми напряжениями [4], что является одной из причин увеличения показателя текучести расплава материала.

Для совершенствования разработанной технологии вспенивания вторичного полиэтилена и повышения качества изделий из него необходимо исследовать влияние основных технологических параметров на процесс вспенивания.

Таблица 1 – Изменение количества ненасыщенных групп

Время эксплуатации в весенне-летний период, сут	Содержание ненасыщенных групп на 100 атомов, углерода				
	Винильная	Винилиденовая	Трансвиниленовая	Сумма	Метильная
0	0,0142	0,0974	0,0113	0,1230	5,672
30	0,0192	0,0620	0,0125	0,0940	5,091
62	0,0583	0,0558	0,0290	0,1430	4,521
128	0,1385	0,0400	0,0300	0,2085	3,698

Увеличение концентрации перекиси, уменьшение температуры литья и длительности охлаждения создают предпосылки для увеличения в композиции сшитой части, что приводит к смещению температуры текучести и размягчения в область более высоких температур. Это подтверждается ростом содержания гельфракции и меньшей склонностью материала к деструкции в этих условиях переработки.

У модифицированного перекисью материала, как показали дериватографические исследования, значительно повышается температура разложения и уменьшается максимальная скорость разложения. Это связано, вероятно, с процессами вторичной сшивки. Введение перекиси дикумила не способствует дальнейшему окислению материала, так как область окисления исходного и модифицированного полиэтилена находится в одних и тех же температурных пределах, а термоустойчивость повышается.

Для проведенного процесса модификации вторичного полиэтилена была разработана математическая модель с целью изучения влияния технологических параметров и концентрации перекиси дикумила на прочность литьевых образцов и содержание гельфракции. Для решения поставленной задачи был использован метод многофакторного эксперимента [5], позволяющий с минимальными затратами сырья и времени по-

лучить достоверную информацию, необходимую для оптимизации процесса модификации. В связи с тем, что конечной целью является качество получаемых изделий, в качестве переменной состояния были выбраны прочность при растяжении Y1 и содержание гельфракции Y2.

В число влияющих факторов были включены температура литья T(X1), длительность цикла литья τ (X2) и концентрация перекиси дикумила C(X3). Из результатов предыдущих экспериментов следует, что модификацию вторичного полиэтилена перекисью дикумила в процессе литья под давлением необходимо проводить в температурном интервале 170°–210 °С в течение 65–85 с и при концентрации перекиси дикумила 0,1–0,4 %. Исследования выявили, что вышеуказанные факторы оказывают незначительное влияние на прочность при растяжении образцов модифицированного материала Y1. Вероятно, при введении перекиси дикумила снижается влияние температуры на прочность отлитых образцов в данном интервале варьирования факторов. Поэтому в дальнейшем в качестве переменной состояния было выбрано содержание гельфракции Y2.

Учитывая небольшое количество факторов (K = 3) было принято решение реализовать полный факторный эксперимент с изменением факторов на двух уровнях. Для реализации опытов по избранному плану было проведено определение интервалов варьирования и кодирование (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты варьирования переменных

Влияющий фактор	Условное обозначение	Диапазон изменения	Нулевой уровень	Интервал варьирования
T °С	X1	170 – 210	$X_{10} = \frac{170+210}{2} = 190$	$\Delta X_1 = \frac{210-170}{2} = 20$
τ (с)	X2	65 – 85	$X_{20} = \frac{65+85}{2} = 75$	$\Delta X_2 = \frac{85-65}{2} = 10$
C (%)	X3	0,1 – 1,4	$X_{30} = \frac{0,1+0,4}{2} = 0,25$	$\Delta X_3 = \frac{0,4-0,1}{2} = 0,15$

Последующая обработка опытных данных с целью получения уравнения регрессии, адекватно описывающего исследуемый процесс, произведена на ЭВМ.

В результате получено уравнение регрессии, адекватно описывающее процесс:

$$Y = 49,65 - 4,32X_1 - 4,48X_2 + 1,99X_3 - 3,41X_1X_2$$

Знаки при членах уравнения соответствуют установившимся представлениям о роли основных факторов при модификации, а абсолютные значения коэффициентов регрессии указывают на вклад каждого из членов в формирование величины переменной состояния Y.

Проведенные эксперименты и выведенное уравнение регрессии для процесса модификации вторичного полиэтилена перекисью дикумила при литье под давлением указывает на его большую чувствительность к длительности цикла литья, температурному воздействию и в меньшей степени, для данных концентраций перекиси, количеству перекиси.

Формально задача оптимизации условий ведения процесса сводится к определению координат локальной области факторного пространства с наибольшим значением

переменной состояния Y . При решении задачи был использован метод крутого восхождения Бокса-Уилсона, заключающийся в шаговом движении в направлении скорейшего возрастания критерия оптимизации, которым в рассматриваемом случае является содержание гельфракции.

Поиск оптимума производился с помощью ЭВМ в различных областях факторного пространства. Численное значение переменной состояния имеет максимальное значение при комбинациях влияющих факторов $X_1 = -1$, $X_2 = -1$, $X_3 = 1$. В отмеченных точках оптимума происходит следующее. Максимальное содержание гельфракции для процесса модификации вторичного полиэтилена перекисью дикумила можно получить исходя из вышеприведенного уравнения регрессии при переработке его при минимальных температуре и длительности цикла литья и максимальной концентрации перекиси дикумила.

Для удобства практического использования полученной зависимости с помощью формулы кодирования путем обратного перехода к натуральным переменным получаем следующее уравнение:

$$Y = -122,0425 + 1,0627T + 2,7915 \tau + 13,267 C - 0,017T \cdot \tau.$$

Для проведенного процесса вспенивания вторичного полиэтилена была разработана математическая модель с целью изучения влияния технологических параметров и концентрации компонентов активирующего комплекса на плотность получаемых изделий (Y). Для решения поставленной задачи был использован метод многофакторного эксперимента. В число влияющих факторов были включены и концентрация вспенивающего комплекса $C(X_1)$, температура вспенивания $T(X_2)$, длительность вспенивания $\tau(X_3)$.

Таблица 3 – Результаты варьирования переменных

Влияющий фактор	Условное обозначение	Диапазон изменения	Нулевой уровень	Интервал варьирования
С (%)	X_1	2 – 4	$X_{10} = \frac{2 + 4}{2} = 3$	$\Delta X_1 = \frac{4 - 2}{2} = 1$
T °C	X_2	180 – 160	$X_{20} = \frac{180 + 160}{2} = 170$	$\Delta X_2 = \frac{180 - 160}{2} = 10$
τ (с)	X_3	10 – 20	$X_{30} = \frac{10 + 20}{2} = 15$	$\Delta X_3 = \frac{20 - 10}{2} = 5$

Последующая обработка опытных данных с целью получения уравнения регрессии, адекватно описывающего исследуемый процесс, произведена на ЭВМ. В результате получено уравнение регрессии, адекватно описывающее процесс:

$$Y = 0,283 - 0,083X_1 - 0,125X_2 - 0,131X_3 + 0,050X_1X_2 + 0,074X_1X_2X_3.$$

Знаки при членах уравнения соответствуют установившимся представлениям о роли основных факторов при вспенивании, а абсолютные значения коэффициентов регрессии указывают на вклад каждого из членов в формирование величины переменной состояния Y . Для получения вспененного полиэтилена в виде плит и блоков показана

возможность применения химического вспенивания при прессовании. Следует отметить, что полученное уравнение регрессии действительно только в исследованной области температур при количестве активирующего комплекса в пределах 3 ± 1 мг на 100 мг вторичного полиэтилена.

Полученные данные позволяют предположить, что не содержание гельфракции, а степень окисления является критерием оценки пригодности вторичного полиэтилена для получения пенопласта.

Таким образом, полученные данные в результате применения полного факторного эксперимента хорошо согласуются с физической сущностью процесса модификации вторичного полиэтилена перекисью дикумила при литье под давлением или методом химического вспенивания. Поэтому уравнение регрессии может быть использовано в производственной и расчетной практике.

Литература

1. Бухкало С.И. Ресурсосберегающие технологии использования полимерных отходов // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ«ХПІ», № 2, 2001. – с. 106.
2. Бухкало С.И. Математическая модель процесса модификации вторичного полиэтилена // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ«ХПІ», № 4, 2003. – с. 16.
3. Романова Л.В., Донцов А.А., Кочнов И.М., Канаурова А.А. Сшивание полиэтилена в присутствии неопределенных низкомолекулярных соединений. Пластические массы. – М., № 1, 1975. – с. 49.
4. Бухкало С.И., Левин В.С., Ушакова О.Б. Особенности строения и модифицирование вторичного полиэтилена. Пластические массы. – М., № 10, 1989. – с. 58.
5. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Статистические методы планирования и обработки экспериментов. – М.: Изд. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992. – 152 с.

УДК 678.073.002.68

Бухкало С.І., Ольховська О.І., Борхович А.А.

ОЦІНКА ЯКОСТІ ВТОРИННИХ ПОЛІМЕРІВ ЗА ДОПОМОГОЮ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ

У роботі наведені основні зміни властивостей у процесі експлуатації поліетилену, що дозволяє вибрати методи оцінки якості вторинних полімерів, які отримують після направленої модифікації.

Запропонована розробка математичних моделей модифікації вторинного поліетилену пероксидом дикумила та методом хімічного спінювання з метою вивчення впливу технологічних параметрів і концентрації пероксиду дикумила та активуючого комплексу на міцність і якість виробів, а також їх властивості.