

Бойцов А.А. Пособие для операторов и сменных механиков «ЮП»

ЧТО надо ЗНАТЬ про ПЭТ

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ – сложный термопласт. Его получают методом поликонденсации в расплаве как продукт синтеза терефталевой кислоты и этиленгликоля с выделением воды и т.д. Из автоклава выдавливается азотом через щелевую головку и разрезается вдоль и поперек на гранулы.

Хим. формула:		$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{C}=\text{O})-$	
<i>при деструкции выделяет:</i>		ПДК мг/м ³	t само воспл. °С
Терефталевую кислоту	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,1	591
Ацетальдегид (уксусный)	CH_3CHO	5,0	185
Окись углерода	CO	30,0	610
Двуокись углерода	CO_2	-	-

При медленном охлаждении половина молекул закристаллизовывается с образованием сферолитов – получается белый непрозрачный материал.

При быстром охлаждении сферолиты вырасти не успевают – материал остается прозрачным.

Сравнительные физические характеристики:	ПЭТ	ПЭНД
Вес молекул $\times 10^3$	15 – 40	80 – 400
Плотность г/см ³	1,34-1,42	0,94-0,96
Температура плавления	245-260	120-125
Температура кристаллизации, (V max) °С	190	
Температура стеклования (V начала) °С	75-80	
Степень кристалличности, % (не ориентированного)	40-50	75-80

Рекомендованные режимы переработки для ТПА с червячным пуансоном:
(на примере Цинцинатти Милакрон и Бераги)

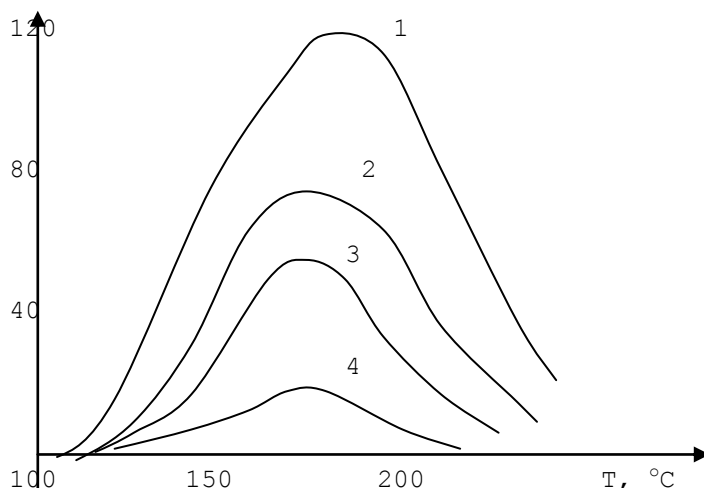
Температура расплава °С	260-280	210-270
Нагрев по зонам 1	260-265	160-180
2	270-275	200-220
3	275-285	230-250
Сопло	265-270	-
Влажность гранул %	0.02-0,03	
Температура сушки °С	160-180	60-70
Температура формы °С	до 50 (аморф) (90-140крисст)	20-25

Внимание!!! На неспециализированных ТПА хорошей пластикации не будет без перегрева материала и его повышенного разрушения – короткий путь и слабое перемешивание. Для ПЭТ делают длинный шнек L/D=28-32 (а не 22-26 как обычно) + особый дорн + сталь от 95X19 с химфутеровкой + двугребневый шнек со смещенным шагом или глубиной канала или высотой гребня для лучшей гомогенизации.

По своим характеристикам ПЭТ ближе к полиакриламиду (их иногда даже смешивают при литье), но пробки делают из полиолефинов и, поэтому я сравниваю с ПЭ (кстати, если смешать при литье ПЭТ с ПП – получаются сильно закристаллизованный кополимер).

График зависимости скорости кристаллизации от длины молекул, выраженной через характеристическую вязкость (ХВ) :

V мм\с



- 1- ХВ=0,54 дл\г
- 2- ХВ=0,67 дл\г
- 3- ХВ=0,80 дл\г
- 4- ХВ=1,00 дл\г

При быстром охлаждении молекулы не успевают закристаллизоваться и изделие прозрачно. Для преформ полимер должен иметь ХВ не менее 0,8, иначе просто не успеем охладить (скорость кристаллизации сопоставима со скоростью теплопередачи). Падение ХВ в процессе литья не допускается более чем на 0,02-0,03 дл/г.

Основные проблемы в процессе литья.

Проблема 1.

Подчиняясь закону всемирного хаоса, ПЭТ упорно стремится вернуться в начальное состояние. В этом ему помогает вода. Забирая её, молекулы разлагаются на олигомерные составляющие с потерей прочностных характеристик и увеличением скорости роста сферолитов. Т.е. мутно-белый брак.

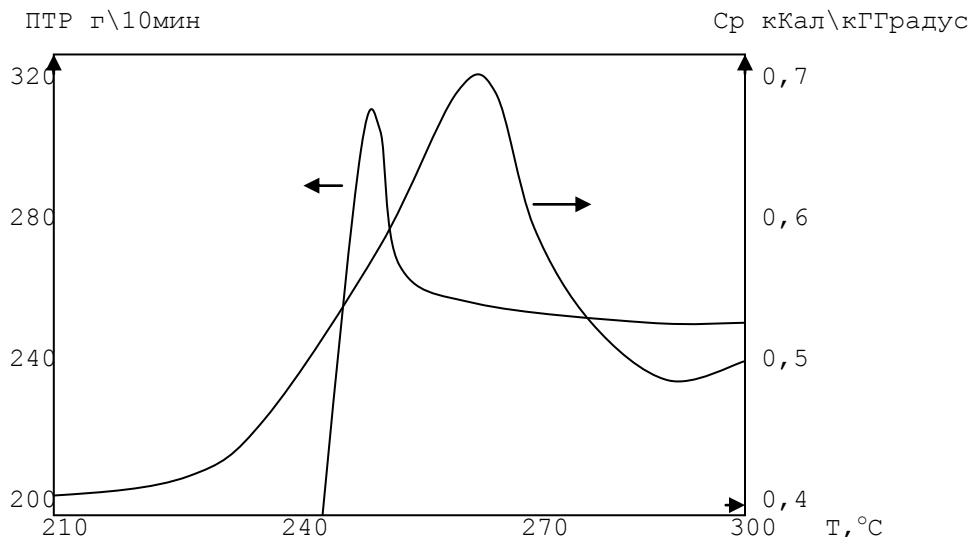
Отсюда вывод - сушить, сушить и ещё раз сушить. 6-8 часов сушки должны понизить содержание влаги с 0,1-0,6% до 0,004%.

Проблема 2.

При термо-механической деструкции ПЭТа выделяется АЦЕТАЛЬДЕГИД. Он убивает потребительский вкус содержимого бутылки благодаря замедленной диффузии. **Отсюда вывод - минимум температуры и времени** при разумной скорости вращения шнека.

Так как вязкость расплава почти не меняется в диапазоне от 10^{-3} до 10^3 с⁻¹, а потом резко падает, то можно сделать вывод, что скорость сдвига в межгребневом пространстве шнек-материальный цилиндр (где сдвиг максимальный) влияет в первую очередь именно на образование ацетальдегида.

Внимание!!! ПЭТ в состоянии расплава имеет экстремальную зону по вязкости и удельной теплоёмкости. См. график:



ПТР приведена для аморфной крошки (плотность 1,33 – 1,35 кг\м³)
 Удельная теплоемкость – для аморфных гранул (плотность 1,34 кг\м³)

Аномалия столь ощутима, что нельзя свалить её на изменение сегментарной подвижности молекул. Я склонен подозревать наличие процесса поликонденсации с образованием длинноцепных сегментов (с возможной их сшивкой) одновременно с процессом деструкции. Тогда можно объяснить пик теплоемкости как область начала и конца интенсивности процесса. А экстремум вязкости, обнаруженный через ПТР, можно объяснить присутствием делатантного характера истечения через капилляр с алигомерной смазкой в пристеночном слое. Но это всё домыслы, пока нет ММР. Границы аномалии различны по партиям материала и возможно привязаны к ХВ и Т плавления.

Однако **вывод прост – температура расплава уже во второй зоне должна быть выше зоны аномальности** во избежание ненужных флуктуаций.

Когда приходит фура с **сырьем** к ней **прилагается сертификат с основными характеристиками** (на примере фирмы "Polypet" Индонезия):

Intrinsic Viscosity (IV)	
Характеристическая вязкость (ХВ)	0.80 ^{+/-0.02}
Melting Point	
Температура плавления	245 ^{+/-2} °C
Density Плотность	1.4 ^{+/-0.01} г/см ³
Moisture Влажность	max 0.25%
Acetaldehyde	max 1 ppm
Остаток ацетальдегида	(частей на миллион)

Для такого материала температура начала кристаллизации 75–80 °C. Проверить правильность некоторых данных сертификата элементарно можно по влажности и ХВ.

Влажность определяем методом проверки потери веса на аналитических весах в процессе сушки образца в вакуумном термостате при температуре 120 °C в течении 6 часов или до постоянного веса.

Вязкость в идеале проверяется непосредственно в расплаве на приборе Melt Viscometer типа LMS 4000 Meit Flow Indexer или более совершенных моделях, подключаемых к ПВМ, по методу ICI.

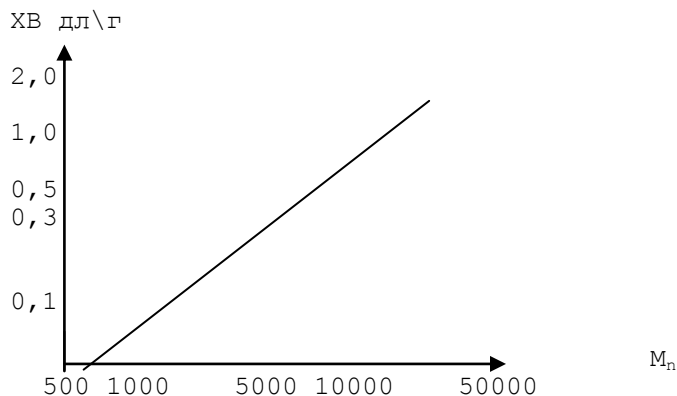
Можно определить ХВ и по "правильному", через раствор. Применив

для этого капиллярные вискозиметры из "силиконовой долины" фирмы "Vis-cotek" в их системе 60% фенола и 40% тетрахлорэтана.

Или же по старинке, **в вискозиметре Уббелюде** с тетрагидрофураном по трем точкам. Контроль геля по фильтрам Шотта.

Для справки – формула ХВ при $C=0.5\text{г}/100\text{мл}$: $XV=510^{-4}M_n^{0,73}$

Наглядно **формула для среднечисленной молекулярной массы** выглядит так:



Не элементарно можно проверить остаточный **уровень ацетальдегида** классическим методом: Азотная промывка – криогенное измельчение – газовый хроматограф с избирательно калиброванными колонками.

С 01 января 2002 года в России вводится новый стандарт на ПЭТ: ГОСТ Р51695-2000. В нем четко регламентирован контроль ПЭТ-гранул.

Кратко рассмотрев теорию и причинные связи, можно обобщить и основные **практические рекомендации**:

Привозимое **сырьё** быстро набирает влагу. ПЭТ малогидроскопичен, но того, что он прихватывает вполне достаточно для его деструкции.

Сушат ПЭТ 6-8 часов в фирменной сушилке с двойным замкнутым циклом воздуха на мембранах. L/D бункера=2.

Температура мт на выходе 160-180 °С. Температура воздуха на входе не выше 190-200 °С. Точка росы на входе не менее -30°С.

ТО осушителя: Ежедневно: Температуру осушающего воздуха; точку росы; температуру воздуха в линиях возврата и регенерации; уровень сырья в бункере; чистка фильтров. Ежедневно: Точку росы каждой мембраны в активном режиме; температуру регенерирующего воздуха; чистка мембраны; проверка потоков циркуляции воды в системе охлаждения; наличие утечек и засосов воздуха; гибкость и целостность шлангов. Рекомендуемый стартовый прогрев начинать с 80 °С и каждые 1-2 часа увеличивать на 20 °С.

Плохая осушка. Критерий – мутность, повышенная кристаллизация, пузырьки и гель на стенках.

Второй по значимости и первый по аварийности вспомогательный агрегат – **холодильник**:

Он обеспечивает водяное охлаждение формы, робота и термопласта.

ТО наше: ежедневно: температура воды на линиях и уровень в расширителе. ежедневно: Проверка водяных фильтров, давления воды.

ТО сервисное: состояние масла, фреона и т.п.

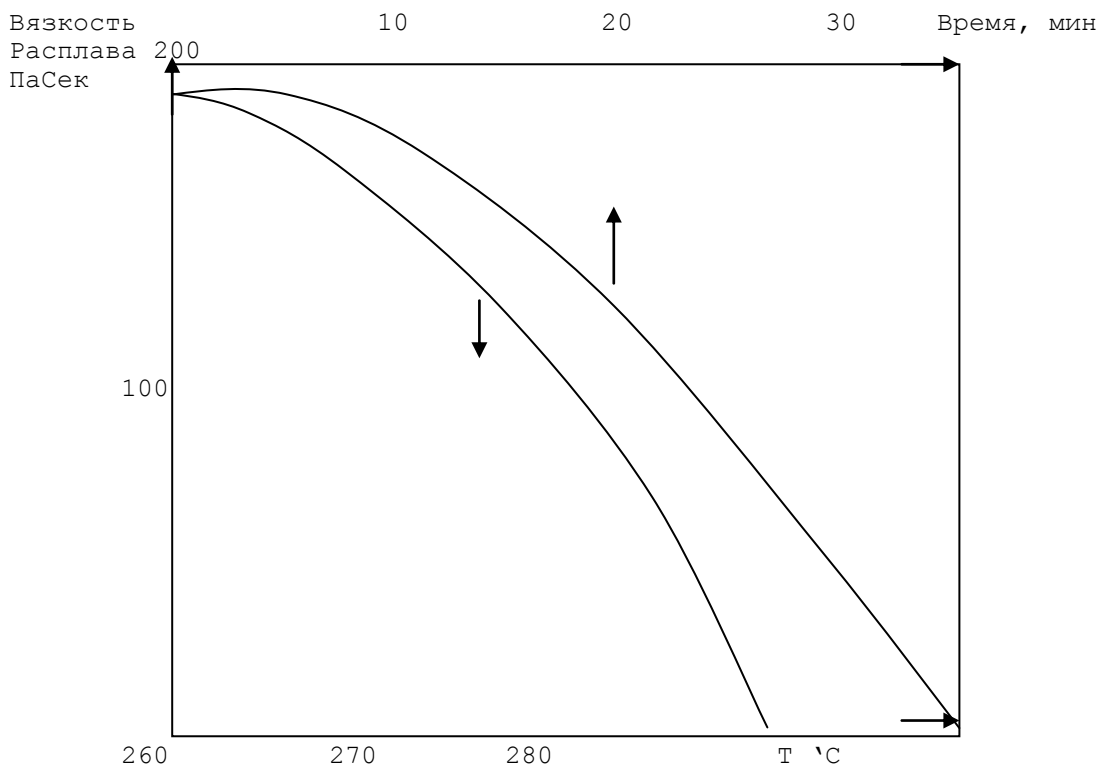
Третий вспомогательный агрегат – **компрессор**: Его основная функция – питать робот, который снимает и доохлаждает преформы.

ТО еженедельное : проверка уровня масла; протягивание болтов. **Ежечасное:** Только для «ЮП» – прочистка масляных фильтров и масляных сепараторов.

Вернемся к собственно **процессу формования преформ.**

Мы остановились на стадии попадания прогретого материала в загрузочную зону узла впрыска (инъекции). **Особенность шнека** ПЭТ-машины является продолжительная (до 4-6 витков) зона дегазации. Это важно для удаления газов при расплаве и сжатии материала. Для этих же целей и подогревают материал в сушилке. Чем выше температура сырья в зоне загрузки, тем плавнее переход в расплав в Зоне1, меньше кавитаций и деструкции материала.

Для пояснения следующих тезисов приведу **график зависимости падения вязкости расплава от времени выдержки и температуры:**



Вывод из нелинейных зависимостей: чем меньше мы греем полимер, тем меньше он разрушается. Следовательно минимум температуры (не скатываясь в зону экстремумов и нестабильных течений) и оптимальные обороты шнека (при постоянной геометрии каналов скорость обратно пропорциональна времени нагрева).

По сути дела, обороты будут определяться циклом литья. Поэтому задача минимизации всех стадий цикла не только экономическая. Минимальный цикл, поддерживается на машине за счет потери качества преформ. Что, безусловно, сказывается на продаже, судя по количеству рекламационных возвратов клиентами «ЮП».

Для оптимума качество-количество важна настройка машины. Ход плунжера должен быть минимальным, что бы не было буферной подушки расплава. Давление впрыска отрегулировать на грани минимума и с наименьшим ускорением, для избежания дроссельных эффектов и диссипационного перегрева материала в каналах. Хаски рекомендуют в конце шнека держать температуру 280-285 °С, в плунжере 280-290 °С, на сопле 275-280 °С. В «ЮП» в среднем на 3-5 °С меньше.

Вот мы и добрались до **сопла**. При сквозняках в цеху «ЮП» — это зона повышенного риска. Перегрел-пережег при впрыске, недогрел — закристаллизовал на пальце. Держишь горячим — дырки, нити и прочие неприятности. Всех этих неприятностей можно избежать, если поставить кондиционер, который уже давно числится в плане закупок.

Впрыск. Материал прошел разводящую плиту, горячий канал и потек в форму. Температура воды на входе в форму по холодильнику 7 – 14 °С. Впрыск как можно плавнее, для удержания охлажденного материала в зоне хвоста. **Давление удержания по минимуму**, чтобы не было большого уплотнения мт и большей теплоотдачи, ведущей к прихвостовой кристаллизации. Критерий – начало образования волнистой поверхности.

Рекомендуемая **скорость впрыска** 10 г/сек. Её минимизация не должна приводить к увеличению температуры сопла. Быстрый впрыск лучше медленного продавливания. **Критерий** – волнистость, пузыри, а при резком и быстром впрыске – пожелтение из-за деструкции.

Если начинается **недолив в отдельных гнездах**, помутнение горловины, пауки – проверить **выпара**. **ТО:** ежедневная (а не когда приспичит) чистка выпарных каналов от желтого налета. Рекомендуемая глубина выпаров (а они делаются только на одной из примыкающих поверхностей) – 200 мкм, у нас на шиберах 250 мкм, на ПЭ и ПП обычно делается 150 мкм.

Удержание. Давление плавно по нисходящей. Критерий1 – искривление преформы если на 1 стадии оно низкое или если на 3 стадии – высокое. **Критерий2** – кристаллизация если давление высокое. **Критерий3** – волнистость и игольчатые дыры и стержни, если низкое.

Время по максимуму за счет времени смыкания-размыкания (но чтобы не разбить форму).

Охлаждение (выдержка). После удержания для застывания хвоста. **Минимально**, т.к. вследствие усадки потерял контакт с матрицей и охлаждается только по пуансону. **Критерий** – нити.

Экстракция в гнезда робота. Если перебрали со временем охлаждения, то не сплющит хвост. Температура плиты и время хода должны позволять преформе полностью остыть, чтобы не деформироваться и не слипаться при сбросе. Ход – минимальный, но верхний предел диктуется циклом ТПА, а нижний – помутнением преформ из-за низкой скорости охлаждения (маленькая разница температур или мало времени) и увеличения кристалличности. **Критерий** – искривление из-за неоднородного контакта со стенками, следствие – застревание. Контроль по фотодатчикам.

Клапана. На ПФ для 95 граммовой преформы запланированы игольчатые клапана с пневмоприводом для запираания сопла горячих каналов.

Клапан открывается, материал впрыскивается, клапан закрывается, преформа сбрасывается и цикл повторяется. Всё просто, кроме выбора правильного момента начала движения клапанов. У нас пневмопривод будет на базе двухходовых цилиндров SMC-пневматик с ходом 8 мм, соответствующим ходу иглы без доп.регулировки.

Основные постулаты работы клапанов:

1. В закрытом состоянии игла касается охлажденной плиты литников и охлаждает материал в наконечнике сопла.

2. "Борьба" иглы (штока) с противодавлением материала при закрытии всегда заканчивается в пользу материала.

Отсюда **вывод** – открывать как можно раньше, а закрывать как можно позже, но разумеется в рамках функциональных секторов цикла.

ТО: ежедневное – проверка давления воздуха, заедания штоков по виду хвоста.

еженедельное – проверка утечек воздуха, чистка элементов.

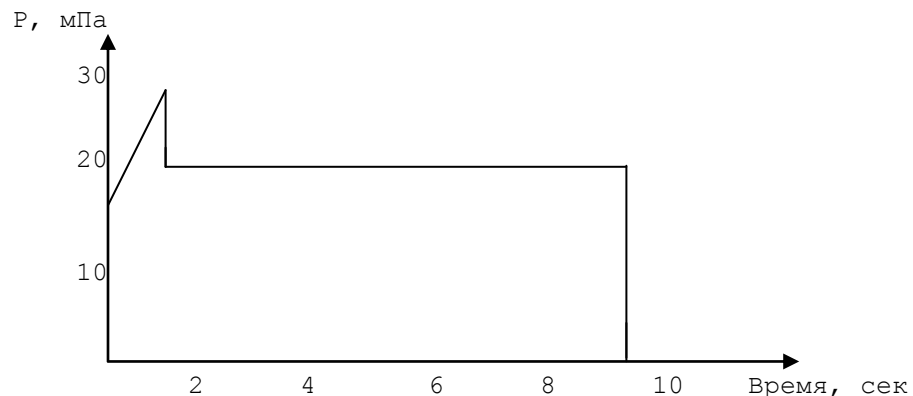
Критерий правильности работы клапанов:

1. **Своевременное открытие** – отсутствие волнистости, неравномерности заполнения гнезд, деформаций и следов турбулентности, излишней кристаллизации хвостов.

2. Своевременное закрытие (по таймеру) – нет игольчатых отверстий, нитей, волнистости и излишней кристаллизации хвостов и самих хвостов.

Для предотвращения этих и других проблем, рекомендуется делать время декомпрессии не менее 0.5 сек. Игла будет целее.

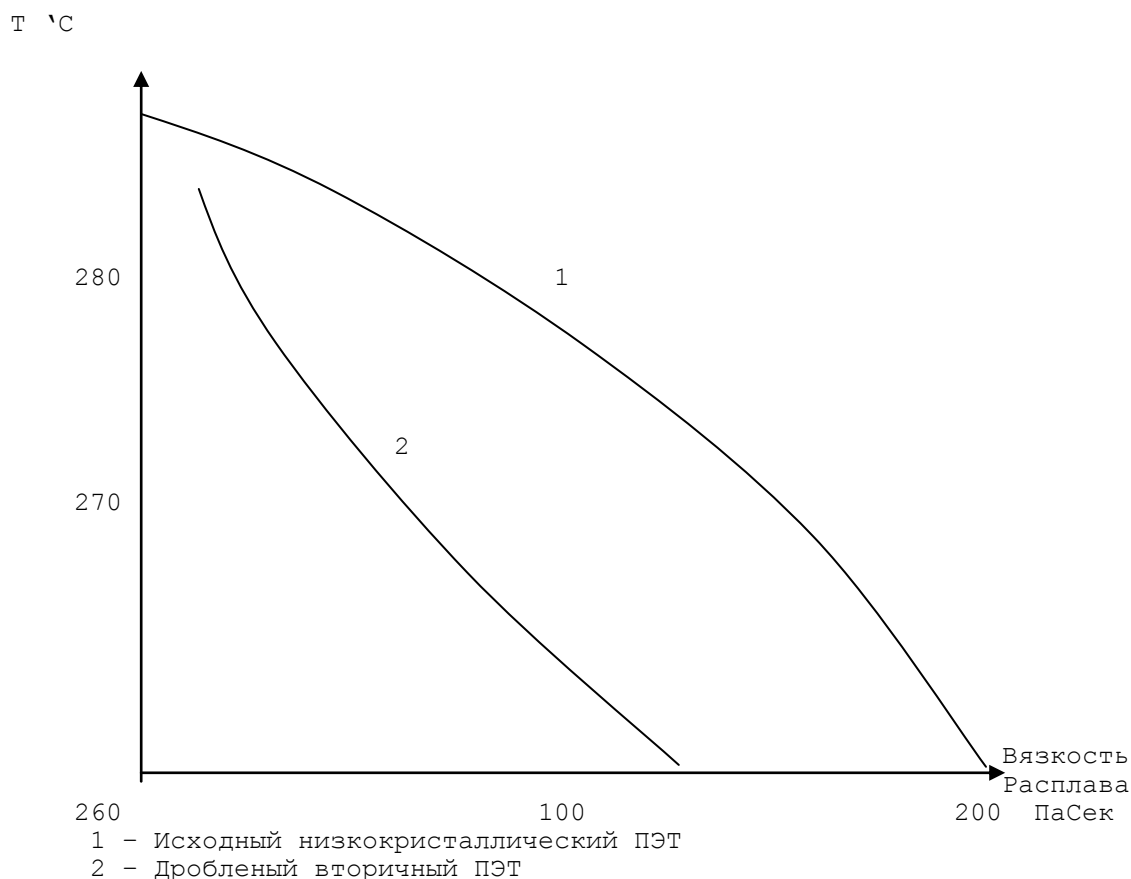
Диаграмма давления для 95-граммовки:



Теперь последняя, не менее важная проблема – **вторичка**.

Добавлять вторичку в преформы гигиена ЗАПРЕЩАЕТ! Но в «ЮП» этого не знают, поэтому постоянно засасывают до 10% дробленки в бункер. Наш печальный опыт показал, что увеличение дробленки до 15-20% и выше приводит к сводообразованию и аварийной выгрузке всей сушиллки.

Проведенные эксперименты с небольшим количеством вторички показали неплохое качество преформ по внешнему виду. Это и понятно – при повторной переработке падает ММ и степень кристалличности. Но, так же, падает вязкость и другие характеристики. В том числе уменьшаются и коэффициенты линейного расширения, влияющие на качество раздува преформ. На графике приведены **температурные зависимости вязкости расплава первичного и вторичного ПЭТ**. Разница разительна:



В силу различия ХВ первички и вторички, периодически, наблюдаются проявления неоднородности расплава, что обусловлено уже на стадии движения материала в сушилке. При аварийной разгрузке наблюдалось спекание дробленки, т.к. она размягчается раньше гранул и не перемешивается. Попытка избежать "козлов" переработав дробленку в гранулы, в наших условиях нереальна из-за деструкции материала без просушки. Киевляне бились над этим два года и разбились. В мире есть технологии специальной регенерации ПЭТ для такого процесса. Дробленку, после мытья и сушки, прогоняют через экструдер со шелевой головкой. Этот этап называется у них стерилизацией. У экструдера зона дегазации занимает чуть ли не треть шнека. Лист тут же режут на гранулы. Гранулы сушат и в прогретом состоянии вводят в некий вертикальный агрегат с полым дорном для газового барбатажа. В агрегате происходит некий процесс поликонденсации в кипящем слое без расплава. Суть процесса есть ноу-хау, хоть и описывается во всех учебниках химии. Восстановленный таким образом материал идет снова на бутылки. Характеристики материала после такой стерилизации и поликонденсации разработчиками не указываются, но их можно ориентировочно просчитать по закону Ломоносова-Лавуазье.