УДК 678.028

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Ершова О.В., Чупрова Л.В.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail lvch67@mail.ru

В статье рассмотрена проблема накопления и переработки полимерных отходов. Поливинилхлорид (ПВХ) по объему потребления стоит на втором месте в мире после полиэтилена. Установлено, что структура производства и потребления непластифицированного ПВХ не позволяет возвращать его в начало производственной цепи для вторичной переработки на предприятие-изготовитель. Происходит накопление отходов производства ПВХ-конструкций, которые необходимо утилизировать. Показана целесообразность использования их в производстве композита. Рассмотрена возможность получения композиционного материала на основе вторичного поливинилхлорида и техногенных минеральных ресурсов. По результатам проведенных экспериментов установлен оптимальным состав композита с золой уноса в качестве наполнителя, а также режим его переработки.

Ключевые слова: полимерные отходы, вторичный поливинилхлорид, минеральный наполнитель, зола, вспениватель, полимерные композиционные материалы, температура переработки

RECEPTION OF THE COMPOSITE MATERIAL ON THE BASIS OF SECONDARY POLYVINYL CHLORID AND TECHNOGENIC MINERAL WASTE

Yrshova O.V., Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

In article the problem of accumulation and processing of polymeric waste is considered. Polyvinyl chlorid (PVC) on volume of consumption costs on the second seat in the world after polythene. It is established, that the structure of manufacture and consumption непластифицированного PVC does not allow to return it in the beginning of an industrial circuit for secondary processing on manufacturer. There is an accumulation of production wastes of PVC-DESIGNS which are necessary for utilizing. The expediency of their use in manufacture of a composite is shown. The possibility of reception of a composite material on the basis of secondary polyvinyl chlorid and technogenic mineral resources is considered. By results of the lead experiments the structure of a composite with ashes of ablation as наполнителя, as well as a mode of its processing is established optimum.

Keywords: polymeric waste, secondary polyvinyl chlorid, mineral наполнитель, ashes of ablation, a foamer, polymeric composite materials, temperature of processing

В настоящее время производится примерно 150 видов пластиков, поэтому проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение. Существует несколько способов переработки отходов, но переработка полимерных отходов в новые материалы и изделия – самый экономически целесообразный путь их использования [6, 7]. Однако это очень непростая задача. Полимеры, имеющие сетчатое строение (в том числе автомобильные шины) нельзя расплавить и вновь сформовать изделие [5]. Так можно формовать изделия из термопластов, но при переработке и в условиях эксплуатации они подвергаются старению – их свойства ухудшаются. Кроме того, полимерные отходы – это смеси полимеров, термодинамически несовместимых друг с другом. Плюс к этому многие изделия из полимеров являются композиционными материалами. Например, пленочная полимерная упаковка, как правило, многослойна, содержит слои бумаги или металлизирована. Все эти аспекты затрудняют вторичную переработку полимеров [4, 15].

Из всех пластиков общего назначения на первое место сегодня выходят ПП и ПЭТ [13, 14]. Причем ПП потеснил все другие полиолефины благодаря разнообразию смесей, сплавов и композитов на его основе. Поливинилхлорид (ПВХ) универсальный полимер, который по объему потребления стоит на втором месте в мире после полиэтилен [9]. Количество ПВХ в общем потоке отходов составляет 0,5–0,7%. ПВХ является дешевым и широко применяемым полимером, который находит применение как в жестких (бутылки, листы, трубы, оконные рамы, профили и т.д.), так и в гибких (оболочки проводов и кабелей, упаковочная пленка, игрушки, гибкие трубки и т.д.) продуктах. Его способность принимать множество добавок, таких как пластификаторы, наполнители, смазки, термостабилизаторы, вещества, улучшающие обработку, красители и т.д., которые позволяют улучшить функциональные качества изделий из ПВХ и преодолеть недостатки, связанные с его низкой тепловой стабильностью и высокой вязкостью, ведет к многообразию составов для различных приложений.

Структура производства и потребления многотоннажного непластифицированного ПВХ не позволяет возвращать его в начало производственной цепи для вторичной переработки на предприятие-изготовитель. В связи с этим происходит накопление отходов производства ПВХ-конструкций, что позволяет судить о целесообразности использования их в производстве композита, как с экономической, так и экологической точек зрения.

При вторичной переработке ПВХ возникает ряд трудностей [8, 15]: посторонние включения; термическая нестабильность материала; многокомпонентная структура большинства изделий из ПВХ; маленькие объемы сбора использованных изделий из ПВХ.

В зависимости от большого разнообразия добавок, используемых в рецептуре смолы, поливинилхлорид можно перерабатывать в жесткие, полужесткие или эластичные продукты с различными свойствами готовых изделий [11, 16] и ПВХ пены, которые отличаются от большинства других типов пенопластов широким диапазоном уникальных характеристик [1].

Соотношение стоимости ПВХ и таких свойств, как хорошая атмосферостойкость, негорючесть, высокий модуль упругости, хорошие электроизоляционные свойства, прекрасная химическая стойкость, низкая восприимчивость к коррозии под напряжением, низкое влагопоглощение и т. д., обеспечили этому полимеру широкий спектр применения в промышленности.

Исследование проводилось с целью изучения возможности получения композиционного материала на основе вторичного поливинилхлорида и техногенных минеральных отходов.

Объекты исследования

Объектами исследования являются зола Южноуральской ГРЭС, отходы производства ПВХ-конструкций (вторичный непластифицировнный ПВХ).

Материалы и методы исследования

Исследования проводились по методикам в соответствии с ГОСТ 11645-73 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов» и ГОСТ 14040-82 «Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида. Метод определения числа вязкости разбавленных растворов и значения К» [2, 3].

Результаты исследования и их обсуждение

Перерабатываемость ПВХ оценивается по константе Фикентчера, а также, в отдельных случаях, по ПТР и условиям предприятия-производителя [10]. Однако константа Фикентчера не дает хорошей корреляции с молекулярной массой вследствие большого различия в строении молекул и чистоты промышленных партий полимера, получаемого различными изготовителями. Кроме того, методики определения константы, принятые в стандартах разных стран и отдельными фирмами, различаются. В стандартах ФРГ DIN измеряется вязкость раствора ПВХ в циклогексаноне при концентрации 1,0 г/100 мл, фирмы JCJ (Англия) применяет дихлорэтан при концентрации 0,5 г/100 мл. Стандарт ASTM (США) предусматривает измерение относительной вязкости раствора при концентрации 0,2 г/100 мл в циклогексаноне или измерение удельной вязкости при использовании нитробензола с концентрацией 0,4 г/100 мл. В нашей стране определение константы (значения К) производится при 0,5 %-ном или 1,0 %-ной концентрации раствора в циклогексаноне [3].

Определение константы проводили по ГОСТ 14040-82 «Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида. Метод определения числа вязкости разбавленных растворов и значения К». Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Относительная вязкость равна:

$$\eta = \frac{t}{t_0} = \frac{5,4}{3,7} = 1,46 \text{ г/100 см}^3$$

Число вязкости и константу К определяли в зависимости от относительной вязкости (табл. 2).

Из значения константы и числа вязкости следует, что испытуемый ПВХ возможно перерабатывать экструзионным методом.

Таблица 1

Определение времени течения раствора

Вещество	Время истечения, с				
	1	2	3	4	Среднее
Циклогексанон	3,8	3,7	3,7	3,7	3,7
Раствор Циклогесанона и ПВХ	5,3	5,4	5,4	5,4	5,4

Таблица 2

Таблица зависимости константы К и числа вязкости от относительной вязкости

Относительная вязкость η, г/100 см^3	Константа К	Число вязкости
1,44	59,8	90
1,45	60,4	92
1,46	61,0	94
1,47	61,6	96

Определение температуры переработки композита проводили на приборе ИИРТ-5 при нагрузке в 19,792 кг [10, 12]. Композиция состояла из 3% вспенивателя, 5% наполнителя (золы), 93% ВПВХ. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

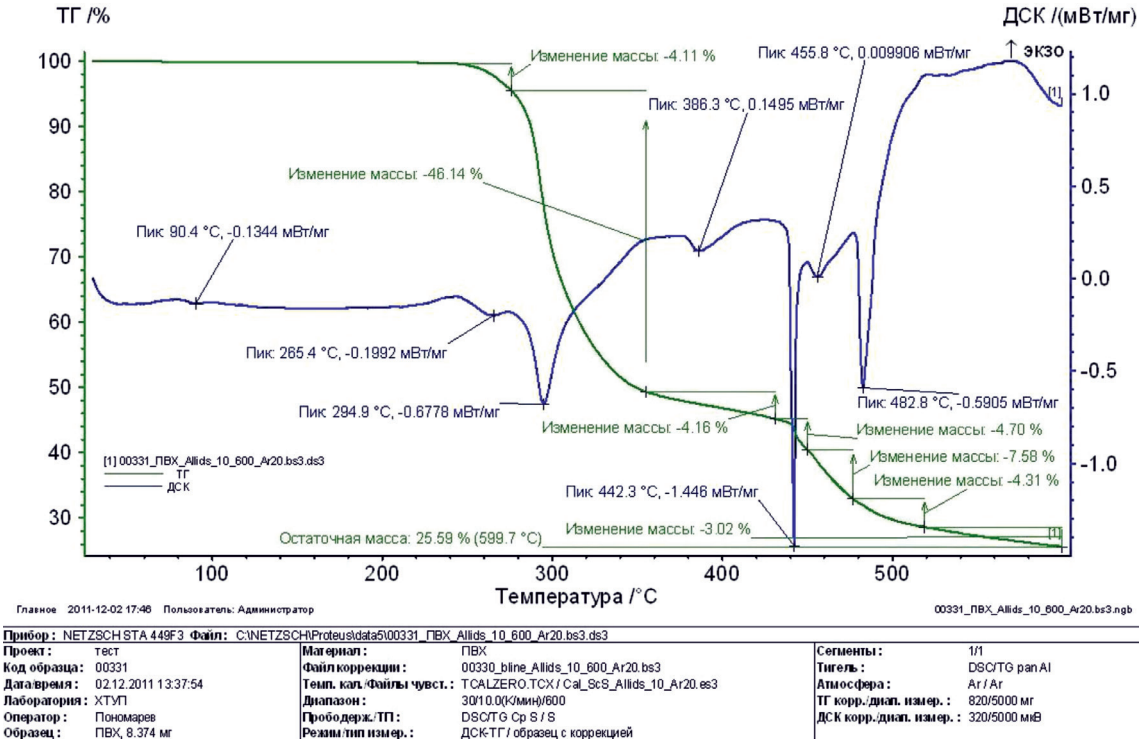
По результатам опыта для переработки была выбрана температура в 220°С, так как при ней достигается наибольшая гомогенизация материала при наименьшей деструкции.

Так же был проведен ДСК-анализ вторичного ПВХ, для определения температуры разложения. На графике, представленном на рисунке, кривая, обозначенная синим цветом, показывает изменение теплового потока, исходящего от полимера (в сравнении с эталонным пустым тиглем). Эта ДСК – кривая. По ней можно судить об изменении энергетического состояния образца, т.е. об изменениях в структуре. Кривая, обозначенная на графике зеленым цветом, показывает потерю массы композита с увеличением температуры. Эта ТГ (термогравиметрическая) – кривая.

Таблица 3

Результаты эксперимента

Температура, °С	Результат
210	Температура недостаточна, материал не проплавился, наблюдаются гранулы, непрореагировавший парафор.
215	Температура недостаточна, материал не проплавился, наблюдаются гранулы, непрореагировавший парафор. Поверхность шероховатая, цвет белый.
220	Полное проплавление материала, парафор практически весь прореагировал, равномерное распределение наполнителя, цвет белый, с желтоваты оттенком.
225	Началась деструкция материала, желтый цвет, высокая шероховатость. В дальнейшем повышение температуры нет необходимости.



ДСК и ТГ – кривые образца вторичного ПВХ

По количеству пиков на ТГ-кривой можно судить о количестве компонентов в пластике. Их число – семь, т.е. вторичный полимер изначально представляет собой сложную систему, состоящую из различных элементов. Максимальный пик ТГ-кривой – 46,14 % соответствует деструкции основного элемента смеси – ПВХ. Процесс деструкции сопровождается значительными энергетическими затратами, связанными с полным изменением структуры образца, и протекает плавно во времени, что говорит о последовательном прохождении нескольких этапов, характеризующихся различным состоянием системы. Такой вывод можно сделать на основе анализа ДСК-кривой и соответствующего пика при температуре 295 °С. Эта температура соответствует температуре деструкции ПВХ и в ходе работы над композитом эту температуру превышать запрещено.

Остаточная масса образца по достижении температуры в 600 °С – 25,59 % соответствует содержанию в ПВХ минеральных добавок (предположительно – оксид титана TiO2, используемый в качестве красителя). Большое содержание говорит о том, что в рецептуре при изготовлении ПВХ-профиля присутствовал вторичный материал, и для устранения желтого оттенка было увеличено содержание красителя. Содержание вторичного сырья в пластике также усложняет последующую переработку, поэтому данный факт необходимо учитывать при производстве композита.

Первый пик ТГ-кривой при температуре около 265 °С соответствует деструкции легколетучих добавок в пластмассе. Первый же пик ДСК-кривой при температуре 90 °С показывает изменение физического состояния полимера (температура стеклования) и не сопровождается изменением массы полимера.

На основе полученных данных установлено, что образец ПВХ-пластика состоит из семи компонентов; полимерная составляющая – 46 %; минеральные добавки – 25 %; температура деструкции полимера – 295 °С; температура переработки лежит в диапазоне температур от 90 °С до 265 °С.

Применение многофакторного эксперимента позволило установить оптимальный состав композита. Полученные методом плавления в специально разработанной пресс-форме, вспененные с учетом результатов математической модели, образцы композита были подвергнуты различным испытаниям, в ходе которых образцы сравнивались с целью выбора оптимального вида наполнителя и его концентрации.

Заключение

По результатам проведенных экспериментов наиболее оптимальным был признан композиционный материал с золой уноса в качестве наполнителя и следующим составом: 15 % – наполнитель (зола уноса); 3 % – вспениватель (ЧХЗ-21); 72 % – вторичный ПВХ. Данный образец наиболее безопасен, обладает лучшими физико-механическими свойствами, приемлемой химической стойкостью и водопоглощением. Полученный композит позволяет решить экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды отходами ПВХ и минеральных зольных отходов; рационально использовать вторичные ресурсы; уменьшить стоимость конечного продукта.

Список литературы

1. Вспененный ПВХ [Электронный ресурс] Режим доступа: http://plastichelper.ru/ekstruziya/ekstruziya-vspenennogo-pvx/80-foamed-pvc.

2. ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. [Текст] – Введ 01.01.75. – М: Изд-во стандартов, 1994. – 10 с.

3. ГОСТ 14040-82. Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида. Метод определения числа вязкости разбавленных растворов и значения К [Текст] – Введ 01.01.82. – М: Изд-во стандартов, 1994. – 8 с.

4. Гукова В.А., Ершова О.В. Эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе вторичного полипропилена и техногенных минеральных отходов // Приоритетные научные направления: от теории к практике. – 2014. – № 11. – С. 149–154.

5. Ершова О.В., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Бодьян Л.А. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12–3. – С. 487–491.

6. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2; URL: www.science-education.ru/116-12363 (дата обращения: 07.03.2015).

7. Ивановский С.К., Гукова В.А., Ершова О.В. Исследование свойств вспененных композитов на основе вторичных полиолефинов и золы уноса // В сборнике: Тенденции формирования науки нового времени Сборник статей Международной научно-практической конференции: В 4 частях. отв. редактор А.А. Сукиасян. г. Уфа, республика Башкортостан, 2014. – С. 18–24.

8. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учеб. пособие / Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

9. Крыжановский В.К. Технические свойства полимерных материалов [Текст]: учеб. – справ. пособие. – СПб.: Профессия, 2005. – 240 с.

10. Марков А.В. Принципы выбора технологии переработки полимерных материалов в изделия [Текст] / А.В. Марков, С.В. Власов. – М.: Химия, 2004.

11. Минеральные наполнители ПВХ [Электронный ресурс] Режим доступа: http://plastinfo.ru/information/articles/

12. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов: – К.: Издательская компания «Воля», 2006. – 552 с.

13. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный. – 2013. – № 5. – С. 123–125.

14. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В., Ершова О.В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4; URL: www.science-education.ru/118-14200 (дата обращения: 06.03.2015).

15. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика./ Пер с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 640 с.

16. Gukova V.A., Ershova O.V. The development of composite materials based on recycled polypropylene and industrial mineral wastes and study their operational properties // В сборнике: European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences Vienna. – 2014. – P. 144–151.