

УДК 678.024

**О. И. Карпович, А. Н. Калинка, А. Л. Наркевич**  
Белорусский государственный технологический университет

## МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ КАБЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Получены данные по составу металлсодержащих полимерных отходов кабельной продукции, образующихся в ОАО «Белцветмет». В составе отходов более 80 мас. % поливинилхлорида, около 11 мас. % спиртого полиэтилена, 4 мас. % бумаги и не более 5 мас. % меди и алюминия. С помощью метода ситового анализа определен гранулометрический состав отходов после измельчения. По методу пласт-формования получены материалы на основе отходов кабельной продукции и измельченных корпусов аккумуляторных батарей. Определены физико-механические и технологические характеристики полученных материалов. Установлены зависимости показателей физико-механических характеристик от содержания отходов. С увеличением массового содержания отходов характеристики прочности и жесткости снижаются. Относительно низкий уровень характеристики прочности и жесткости материалов существенно ограничивает область их применения. Установлено влияние содержания отходов на технологические характеристики композиций. По уровню вязких свойств показана возможность переработки композиций методом пласт-формования с содержанием отходов до 70 мас. %. Даны оценка области использования материалов на основе отходов кабельной продукции.

**Ключевые слова:** металлсодержащие полимерные отходы, состав, пласт-формование, физико-механические характеристики, технологические характеристики, область применения.

**O. I. Karpovich, A. N. Kalinka, A. L. Narkevich**  
Belarusian State Technological University

## MATERIALS BASED ON METAL-CONTAINING POLYMERIC WASTES OF CABLE PRODUCTS

The obtained data on the composition of the metal-containing polymer waste cable products produced at JSC “Beltsvetmet”. The composition of waste more than 80% wt. polyvinyl chloride, about 11% wt. cross-linked polyethylene, 4% wt. paper and no more than 5% wt. copper and aluminum. By the method of sieve analysis determined the granulometric composition of the waste after shredding. By the method of layer-forming materials obtained on the basis of wastes of cable products and the crushed hulls of batteries. Determined physical-mechanical and technological characteristics of the obtained materials. The dependences of the indices of physical-mechanical characteristics from the content of the waste. With the increase of the mass content of the waste characteristics of strength and stiffness decrease. The relatively low level of strength characteristics and the stiffness of the materials significantly limits their field of use. The influence of waste content on technological characteristics of the compositions. The level of elastic properties, shows the possibility of processing the compositions by the method of layer-forming content of the waste to 70% by weight. The evaluation of the use of materials based on wastes of cable products.

**Key words:** metal-containing polymer waste, content, seam-forming, physical-mechanical characteristics, technological characteristics, area of use.

**Введение.** В связи с возрастающими экологическими требованиями все более актуальным становится рециклинг ранее не утилизировавшихся промышленных и бытовых полимерных отходов и композиций на их основе [1, 2]. Недонородность состава, термодинамическая несовместимость компонентов смеси, невысокие значения жесткости и прочности материала в изделиях, а также высокая вязкость расплавов повышают энергозатраты, снижают производительность и другие технико-экономические показатели рециклинга и конкурентоспособность получаемых изделий. Вследствие этого в на-

стоящее время не используются значительные ресурсы вторичных полимеров.

В ОАО «Белцветмет» освоены процессы извлечения металлического лома (свинец, алюминий, медь) из отработавших автомобильных аккумуляторных батарей и кабельной продукции. При этом в год образуется более 400 т полимерсодержащих отходов, которые не находят применения. Изучению состава и структуры отходов, образующихся при разделке аккумуляторных батарей, физико-механических и технологических свойств материалов на их основе и технологии переработки посвящены многие

публикации [3–6]. В данных работах была показана принципиальная возможность переработки полимерсодержащих отходов, образующихся при разделке аккумуляторных батарей, в изделия различного назначения методом прессования предварительно пластицированной заготовки (пластиформование).

Сведения, посвященные решению проблемы переработки отходов, образующихся после разделки кабельной продукции, в литературе отсутствуют. В то же время для освоения эффективной технологии рециклинга таких отходов в изделия эти сведения необходимы.

Цель работы – определение возможности переработки полимерсодержащих отходов кабельной продукции методом пластиформования, определение физико-механических свойств материалов, технологических характеристик композиций на основе этих отходов.

**Основная часть.** Полимерсодержащие отходы, образующиеся после разделки кабельной продукции (далее – ПОКБ), визуально представляют собой смесь темных и цветных кусков эластичного пластика, различающихся по форме и размерам. Также ПОКБ содержат крупные частицы алюминия (размером до 5 мм), медь и алюминий в виде мелкодисперсного порошка.

Для исследования состава и структуры исходных отходов ПОКБ навески отходов (не менее 5 кг) вручную разделяли на отдельные компоненты. Идентифицировали компоненты методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре NEXUSE.S.P. (Thermo Scientific, США). Содержание компонентов в навесках отходов оценивали путем их взвешивания на лабораторных весах с точностью до 0,1 г.

Гранулометрический состав отходов определяли методом ситового анализа на ситовом анализаторе Вибростенд ПЭ-6700.

В результате исследований установлено, что в состав ПОКБ входят поливинилхлорид пластикат (около 80 мас. %), сшитый полиэтилен (около 11 мас. %), бумага (около 4 мас. %) и не более 5 мас. % меди и алюминия. Отходы не требуют дополнительного измельчения, так как средний размер частиц лежит в пределах 3–5 мм, а максимальный не превышает 9 мм. Частицы (гранулы) таких размеров чаще всего используются в процессах переработки полимерных материалов.

В составе ПОКБ больше всего поливинилхлорида пластиката (наиболее часто используемый материал для изоляции), а данный материал обладает весьма низкими характеристиками прочности и жесткости [7]. Для увеличения механических характеристик было принято решение получать материалы на основе композиций, включающих ПОКБ и отходы после из-

мельчения корпусов аккумуляторных батарей (КАБ) [3, 4], которые образуются на том же предприятии. Композиционные материалы получали в виде плит размером 250×250 мм и толщиной 4–7 мм по методу пластиформования [8, 9]. Режимы получения плит: температуры по зонам экструдера – 180–220°C; температура накопителя – 220°C; давление прессования – 8 МПа; время выдержки под давлением – 120 с; температура формы – 50–80°C. Содержание ПОКБ варьировали в пределах 30, 50, 70 мас. %. Из полученных плит вырезали образцы для определения физико-механических и технологических характеристик. Полученные в результате испытаний показатели физико-механических характеристик материалов (плотность,  $\rho$ ; разрушающее напряжение при растяжении,  $\sigma_p$ ; модуль упругости при растяжении,  $E_p$ ; модуль упругости при изгибе,  $E_u$ ; ударная вязкость по Шарпи,  $a$ ), изготовленных по методу пластиформования из композиций КАБ + ПОКБ, приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Физико-механические характеристики  
материалов из композиций КАБ + ПОКБ

Показатель	КАБ [4]	Содержание ПОКБ, мас. %		
		30	50	70
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,92	1,05	1,13	1,15
$\sigma_p$ , МПа	18,4	8,5	6,0	4,3
$E_p$ , МПа	903	660	610	390
$E_u$ , МПа	918	560	360	270
$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	10,2	104,4	98,3	95,1

Относительное изменение механических характеристик материалов, содержащих ПОКБ, по сравнению с материалом на основе отходов КАБ показано на рис. 1.

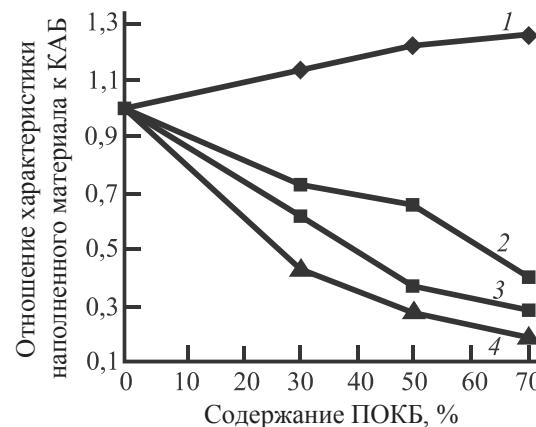


Рис. 1. Относительное изменение  
механических характеристик:  
1 –  $\rho$ ; 2 –  $E_p$ ; 3 –  $E_u$ ; 4 –  $\sigma_p$

При введении в состав КАБ отходов ПОКБ прочностные характеристики, модуль упругости при растяжении и изгибе снижаются. При содержании 70 мас. % ПОКБ прочность при растяжении уменьшается в 4 раза. Разброс данного показателя растет при увеличении содержания ПОКБ. В целом для показателей прочности разброс незначительный (коэффициент вариации не более 6%). При 70 мас. % ПОКБ модули упругости уменьшаются в среднем в 3 раза. Разброс показателей модуля упругости при растяжении значителен, коэффициент вариации более 25%. Введение в КАБ отходов ПОКБ существенно увеличивает ударную вязкость.

В целом механические показатели материалов на основе композиций КАБ + ПОКБ относительно невысокие. Из исследованных композиций могут быть изготовлены изделия, к жесткости и прочности, а также к качеству поверхности которых не предъявляются повышенные требования.

Для определения и оптимизации параметров технологических процессов переработки полимерных отходов в формованные изделия, а также для оценки формируемости различных их конструктивных элементов (отверстия, пазы, ребра жесткости, утолщения и др.) необходимы сведения о технологических характеристиках

композиций. К основным технологическим характеристикам относятся: показатели сыпучести (насыпная плотность, естественный угол откоса, коэффициент внутреннего трения), параметры степенного закона течения расплава (коэффициент консистенции, показатель степени в законе течения, условный предел текучести), параметры температурной зависимости коэффициента консистенции (константа вязкости, энергия активации процесса вязкого течения), линейная усадка, коэффициент трения, водопоглощение, коэффициент температуропроводности. Технологические характеристики определяли по методикам, описанным в [5].

Значения показателей приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что показатели сыпучести исследуемых композиций отличаются незначительно. Следовательно, в процессах формообразования изделий на их основе можно использовать одно унифицированное дозирующее устройство.

Коэффициент консистенции возрастает с увеличением содержания ПОКБ (рис. 2). При содержании 70 мас. % ПОКБ коэффициент консистенции возрастает практически в 3 раза. С повышением температуры коэффициент консистенции снижается. В целом данные зависимости характерны для наполненных термопластичных материалов.

Таблица 2

## Технологические характеристики композиций и материалов на основе ПОКБ

Параметр	КАБ [5]	Содержание ПОКБ, мас. %		
		30	50	70
<b>Показатели сыпучести измельченных отходов</b>				
Насыпная плотность $\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	0,33	—	0,47	—
Естественный угол откоса, град	31,5	—	30,7	—
Коэффициент внутреннего трения	0,61	—	0,59	—
<b>Параметры степенного закона течения расплава</b>				
Коэффициент консистенции $\mu$ , Па · с <sup>n</sup>	200°C	2630	4830	5430
	230°C	807	3350	3600
Показатель степени в законе течения $n$	200°C	0,93	0,91	0,66
	230°C	0,92	0,84	0,59
Условный предел текучести $\tau_0$ , Па	200°C	967	1170	1290
	230°C	577	1140	1210
<b>Параметры температурной зависимости коэффициента консистенции</b>				
Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	77,9	35,5	39,8	26,2
Константа вязкости материала $\mu_0$ , Па · с <sup>n</sup>	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,57	0,22	9,62
<b>Другие технологические характеристики</b>				
Коэффициент трения по стали (20°C, 210 кПа, 5 мм/с)	0,32	0,38	0,42	0,51
Коэффициент температуропроводности, мм <sup>2</sup> /с	0,093	0,052	0,040	0,038
Водопоглощение, %	0,06	0,28	0,30	0,34
Линейная усадка, %	2,5	3,1	2,8	2,7

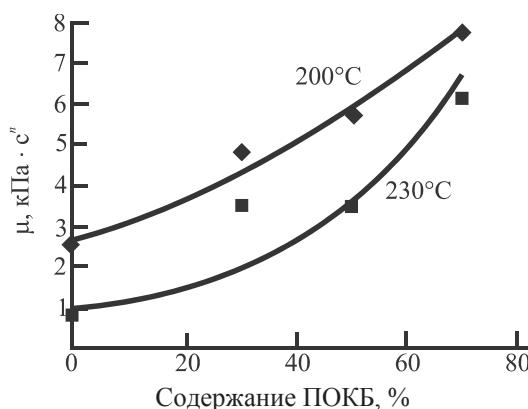


Рис. 2. Зависимость коэффициента консистенции от содержания ПОКБ

Показатель степени в законе течения практически не зависит от температуры, но существенно зависит от содержания ПОКБ (рис. 3). С увеличением степени наполнения показатель степени снижается. Если для КАБ показатель степени близок к 1 (нелинейность закона течения можно не учитывать), то для композиции с содержанием 70 мас. % ПОКБ он находится в пределах 0,4–0,5, что говорит о существенной нелинейности закона течения.

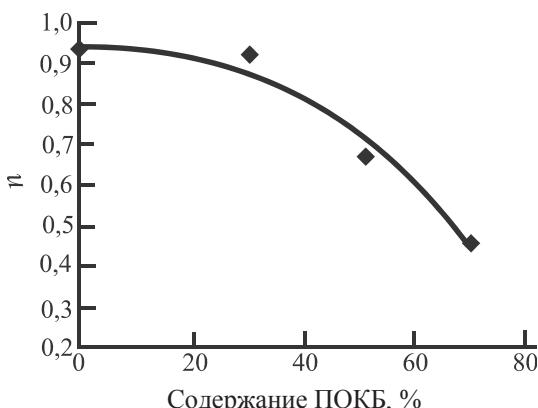


Рис. 3. Зависимость показателя степени в законе течения от содержания ПОКБ

Условный предел текучести возрастает с увеличением содержания ПОКБ и снижается с повышением температуры. Полученные зависимости необходимо учитывать при расчете усилия формообразования.

Коэффициент трения КАБ лежит в пределах, типичных для полимерных термопластичных материалов [10]. С увеличением содержания ПОКБ коэффициент трения возрастает. Очевидно, это связано с уменьшением модуля упругости материала (увеличивается фактическая площадь контакта).

Коэффициент температуропроводности с увеличением содержания ПОКБ уменьшается, что свидетельствует о хороших теплоизоляционных

свойствах материалов с высоким содержанием ПОКБ.

Водопоглощение возрастает при увеличении содержания ПОКБ. Однако максимальная величина данного показателя не превышает 0,4%, что говорит об относительно хорошей устойчивости материалов к воздействию влаги.

Исходя из технологических и механических характеристик материалов на основе металлсодержащих отходов кабельной продукции (см. табл. 1 и 2 на с. 228–229), следует, что из них по методу пласт-формования могут быть изготовлены изделия преимущественно плоские толщиной до 20 мм и размерами в плане до 1 м<sup>2</sup>, к жесткости и прочности, а также к качеству поверхности которых не предъявляются повышенные требования. Они могут иметь различные конструктивные элементы: ребра жесткости, утолщения (бобышки), закладные элементы, отверстия (перфорацию). Эти изделия могут быть предназначены для складских, подсобных или производственных помещений, обустройства территории, теплоизоляции труб и т. п. К таким изделиям относятся: плитки покрытия полов и пешеходных дорожек, малые архитектурные формы; панели опалубки для стен подвалов и инженерных коммуникаций; контейнеры для коммунальных и промышленных отходов, песка, гравия и соли на улицах города и дорогах, автомобильных парковках, заправочных станциях; тара для промышленных изделий, строительных материалов и сельхозпродукции; элементы водоотвода, канализации, вентиляции, теплоизоляции и др.

**Заключение.** Определены состав, технологические и физико-механические характеристики материалов ПОКБ. Содержание металла (медь, алюминий) в отходах не превышает 5 мас. %, что не оказывает существенного влияния на физико-механические и технологические характеристики. Для увеличения механических характеристик рекомендуется использовать ПОКБ как наполнитель для КАБ. Содержание отходов ПОКБ оказывает существенное влияние на физико-механические и технологические, в частности вязкие, свойства композиций. Увеличение содержания ПОКБ приводит к снижению механических характеристик. Показано, что, используя метод пласт-формования, можно перерабатывать материалы с массовым содержанием ПОКБ до 70 мас. %.

Полученные данные можно использовать для проектирования технологических процессов производства конкурентоспособных изделий из металлсодержащих полимерных отходов кабельной продукции.

## Литература

1. Шаповалов В. М., Тартаковский З. Л. Рециклинг полимерных материалов (обзор) // Материалы. Технологии. Инструменты. 2000. № 1. С. 14–17.
2. Шаповалов В. М., Тартаковский З. Л. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов. Гомель: ИММС НАНБ, 2003. 262 с.
3. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 74–77.
4. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 78–82.
5. Карпович О. И., Калинка А. Н., Наркевич А. Л. Технологические характеристики материалов на основе металлсодержащих полимерных отходов, получаемых методом пласт-формования // Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 73–78.
6. Карпович О. И., Калинка А. Н., Наркевич А. Л. Полимерсодержащие отходы переработки аккумуляторных батарей – материал для формованных изделий // Приоритетные направления современных научных исследований XXI века: материалы Междунар. науч.-исслед. конф., Трехгорный, 20 апр. 2016 г. / ТТИ НИЯУ МИФИ. Трехгорный, 2016. С. 80–84.
7. Технические свойства полимерных материалов / В. К. Крыжановский [и др.]. СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
8. Ставров В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов. Минск: БГТУ, 2006. 482 с.
9. Карпович О. И. Формообразование изделий из композиционных материалов. Лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2014. 111 с.
10. Спиглазов А. В., Ставров В. П. Закономерности трения композиций полипропилен-древесные частицы в состоянии переработки // Трение и износ. 2003. Т. 24, № 4. С. 425–428.

## References

1. Shapovalov V. M., Tartakovskiy Z. L. Recycling of polymer materials (review). *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Instruments], 2000, no. 1, pp. 14–17 (In Russian).
2. Shapovalov V. M., Tartakovskiy Z. L. *Mnogokomponentnye polimernyye sistemy na osnove vtorichnykh materialov* [Multicomponent polymer systems based on secondary materials]. Gomel, IMMS NANB Publ., 2003. 262 p.
3. Karpovich O. I., Revyako M. M., Khrol E. Z., Dubina A. V. Composition and structure of polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 74–77 (In Russian).
4. Karpovich O. I., Narkevich A. L., Khrol E. Z., Petrushenya A. F., Pozhen’ko Ya. I. Physical and mechanical properties of composite materials based on polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 78–82 (In Russian).
5. Karpovich O. I., Kalinka A. N., Narkevich A. L. Technological characteristics of materials based on metal-containing polymer waste produced by the method of formation. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 73–78 (In Russian).
6. Karpovich O. I., Kalinka A. N., Narkevich A. L. [Polymer containing waste recycling of storage batteries is material for molded products]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-issledovatel’skoy konferentsii (Prioritetnyye napravleniya sovremennoy nauchnykh issledovaniy XXI veka)* [Materials of the International Scientific and Research Conference (Priority Directions of Modern Scientific Research of the 21st Century)]. Trekhgorny, 2016, pp. 80–84 (In Russian).
7. Kryzhanovskiy V. K. *Tekhnicheskiye svoystva polimernykh materialov* [Technical properties of polymer materials]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2003. 240 p.
8. Stavrov V. P. *Formoobrazovaniye izdeliy iz kompozitsionnykh materialov* [Forming of products from composite materials]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 482 p.
9. Karpovich O. I. *Formoobrazovaniye izdeliy iz kompozitsionnykh materialov. Laboratornyy praktikum* [Forming of products from composite materials. Laboratory practical work]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 111 p.
10. Spiglazov A. V., Stavrov V. P. Laws of friction compositions polypropylene-wood particles in a state of recycling. *Treniye i iznos* [Friction and deterioration], 2003, vol. 24, no. 4, pp. 425–428 (In Russian).

### Информация об авторах

**Карпович Олег Иосифович** – кандидат технических наук, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: karpovich@belstu.by

**Калинка Анна Николаевна** – инженер кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.n.k@mail.ru

**Наркевич Анна Леонидовна** – кандидат технических наук, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich\_ann@belstu.by

### Information about the authors

**Karpovich Oleg Iosifovich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karpovich@belstu.by

**Kalinka Anna Nikolaevna** – engineer, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.k@mail.ru

**Narkevich Anna Leonidovna** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich\_ann@belstu.by

*Поступила 28.04.2017*