

УДК 678.743.22

А. Ф. Мануленко, доцент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ);
А. В. Евсей, ст. преподаватель (БГТУ)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕЦИКЛИНГА И РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ВТОРИЧНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Работа посвящена исследованию возможности создания безотходных экологически безопасных технологий производства изделий из вторичного поливинилхлорида. Повышение физико-механических свойств данного материала достигается введением в состав композиций на его основе различных модификаторов. Проведенными исследованиями показано, что введение в состав композиций на основе отходов поливинилхлорида микроячеистого полиуретана позволяет получать композиционные материалы с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

The work investigates the possibility of creating waste-free environmentally sound technologies for the production of products from recycled PVC. Improving physical and mechanical properties of the material is achieved by introducing into the compositions on its basis the various modifiers. Studies have shown that the introduction of the compositions on the basis of waste PVC polyurethane allows obtaining composite materials with a given set of performance properties.

Введение. Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из многотоннажных полимеров (второе место по объемам мирового производства после полиолефинов). Он отличается многообразием агрегатного состояния (порошкообразный, твердый, эластичный, пастообразный) и способностью перерабатываться в изделия всеми известными способами (экструзия, каландрование, пресование, термоформование, ротационное формование, промазка, механическая обработка).

Все это предопределило всестороннее применение изделий на основе ПВХ в различных отраслях (строительство, машиностроение и автомобилестроение, электротехника, сельское хозяйство, тара и упаковка, товары народного потребления, мебельная промышленность и др.). Универсальность применения этого полимера достигается очень широким марочным ассортиментом.

При переработке ПВХ образуется значительное количество отходов, которое зависит от способа переработки, вида материала, применяемого оборудования (например, при производстве тароупаковочных изделий оно составляет 20–30%, пленок до 40%, изделий из искусственных кож 10–25%. Большую часть отходов ПВХ составляют материалы и изделия, вышедшие из употребления. Это, в первую очередь, пришедшие в негодность изделия одноразового пользования или с непродолжительным сроком службы (тара, упаковочные средства, пленки), а также искусственная кожа, линолеум и др. [1, 2].

Основная часть. Сложность проблемы использования отходов ПВХ заключается в трудности выбора достаточно эффективных и экономически выгодных способов их переработки. Масштабы и уровень использования отходов ПВХ определяются возможными областями применения вторичных материалов, сложно-

стью оборудования для вторичной переработки, и, главное, степенью изменения свойств первичного полимера при повторных переработках или эксплуатации изделий.

Разработаны и применяются различные методы рециклинга полимерных материалов в т. ч. и ПВХ химический, энергетический, физико-механический (материальный) и др.

Химический рециклинг предполагает получение мономеров, составляющих композиции, или других компонентов с целью их дальнейшего использования. Химический рециклинг требует больших энергетических затрат и достаточного количества вторичного сырья (ПВХ). Учитывая, что в Республике Беларусь ежегодно образуется около 1000 т отходов ПВХ, применение этого метода нецелесообразно [1].

При энергетическом рециклинге вторичное полимерное сырье используется как органическое топливо. Однако сжигание такого топлива приводит к образованию токсичных газов и соединений, вызывающих коррозию топочных установок. При сжигании отходов ПВХ не только загрязняется окружающая среда, но и безвозвратно теряется химическое сырье.

Отходы ПВХ целесообразно подвергать физико-механическому рециклингу и направлять на повторную переработку [3]. Практически любые отходы ПВХ можно применять в качестве вторичного сырья, поскольку известно, что при старении ПВХ изменению подвергаются лишь тонкие поверхностные слои, а основная масса ПВХ сохраняет свои свойства. При изготовлении многих изделий литьем под давлением и выдувным формованием можно добавлять до 25% отходов к первичному ПВХ и получать изделия без заметного ухудшения эксплуатационных свойств [4].

Все отходы ПВХ можно разделить на три группы: отходы производства; промышленные

отходы, образующиеся при переработке ПВХ и перерабатываемые на месте их образования; материалы и изделия из ПВХ, вышедшие из употребления, в том числе и бытовые отходы, перерабатываемые по специальной технологии. Возможна и многократная переработка материалов и изделий, вышедших из употребления.

Вторичная переработка промышленных отходов ПВХ по замкнутому циклу приобретает особое значение в современных условиях, т. к. позволяет получать значительную экономию энергии (до 80%) и ценного химического сырья. При этом анализ свойств композиций на основе ПВХ, полученных методом вторичной переработки промышленных изделий (облицовочных материалов стен, обивки мягкой мебели, грампластинок, электроизоляции и синтетических покрытий полов), показал, что переработанные композиции по своему качеству почти не уступают исходному материалу [4, 5].

Многократная переработка пластифицированных ПВХ-композиций обычно мало влияет на их реологические свойства. Изменение эксплуатационных характеристик пластифицированных материалов обычно происходит в результате миграции низкомолекулярных компонентов, в частности пластификаторов [6, 7].

Для получения высококачественных вторичных материалов при многократной переработке отходов необходимо исключить загрязнение их инородными материалами, а также обеспечить равномерность распределения вводимых в композиции добавок.

Математические выражения для определения количества ПВХ-отходов, которое можно вводить в исходное сырье с сохранением высоких физико-механических показателей готового изделия при многократной переработке, приведены в [4]. В частности, возможное количество добавляемых отходов при переработке ПВХ экструзией можно рассчитать из соотношения:

$$A = (1 + d) / (1 - d),$$

где A – коэффициент прохождения одного и того же материала через экструдер; d – массовая доля первичного полимера в смеси (изменяется от 0 до 1).

При относительно высоком времени термостабильности τ_t к исходной ПВХ-композиции можно добавлять до 10% нестабилизированных отходов этих же материалов. При большем их количестве ПВХ необходимо дополнительно стабилизировать пропорционально количеству вводимых отходов.

Многократная переработка ПВХ влияет на свойства получаемого вторичного материала, особенно на его способность к переработке.

Повышение физико-механических свойств вторичного ПВХ достигается введением в состав композиций на его основе различных модификаторов. Особенно эффективно применение в качестве модифицирующих добавок полимеров другой химической природы, способствующих повышению физико-механических характеристик материала, улучшению перерабатываемости и снижению стоимости композиций [8].

Не менее перспективно использование вторичного ПВХ в качестве модификатора полимеров. Проведенными исследованиями показано, что введение вторичного ПВХ в состав композиций на основе отходов микроарееистого полиуретана (МПУ) позволяет получать композиционные материалы с регулируемыми свойствами (рис. 1, 2).

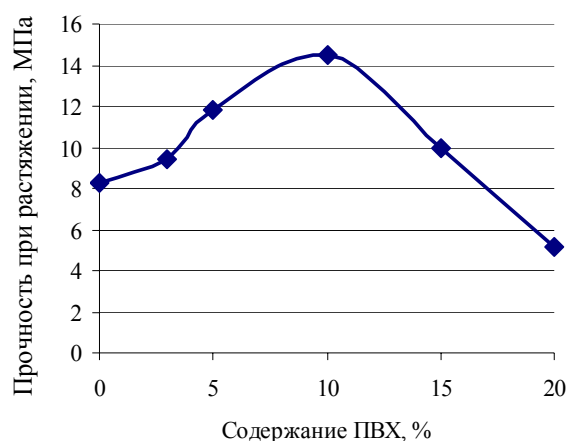


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении МПУ от содержания ПВХ

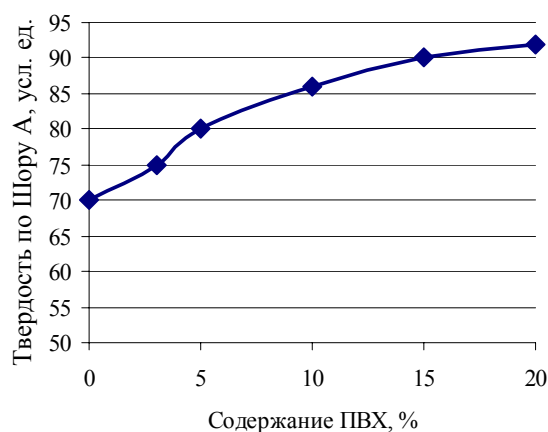


Рис. 2. Зависимость твердости МПУ от содержания ПВХ

Специфику переработки и вторичного использования имеют отходы высоконаполненных и армированных ПВХ, а также отходы ПВХ материалов на подложке (искусственная кожа, винилискожа и др.).

Зависимость свойств композиций из отходов ПВХ на текстильной основе, содержащих комплексный модификатор (сополимер ВХВА – рубракс)

Модификатор, мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ		Прочность при растяжении образцов		Водопоглощение, %	
Отх. сополимера ВХВА	Рубракс	Пленка, Н	Литье под давлением, МПа	Пленка, Н	Литье под давлением, МПа
0	0	2,0	5,8	3,0	3,0
2,9	1,5	2,9	7,9	2,9	2,9
3,0	2,0	4,1	9,8	2,0	2,0
4,0	2,5	4,5	11,0	1,6	1,6
5,0	3,0	5,0	11,3	1,4	1,4
6,0	3,5	7,4	14,2	1,2	1,2

Отходы ПВХ материалов на текстильной основе содержат от 30 до 50% ПВХ и от 70 до 50% основы из различных тканей. Такое содержание полимера в материале не позволяет перерабатывать эти отходы традиционными методами и получать изделия из них с удовлетворительными свойствами. При проведении работ по созданию композиций с приемлемыми свойствами на основе таких отходов использовали различные модификаторы: рубракс (асфальтобитумный продукт окисления остаточных продуктов переработки нефти с содержанием асфальтенов 32–40%); отходы композиционного материала на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом (при содержании винилацетата 10%). Компоненты композиции смешивали на смесительных вальцах с введением на окончательной стадии смешения в качестве активного наполнителя каолина. Полученную однородную смесь гранулировали на экструдере с гранулирующей головкой. Гранулированные композиции из отходов ПВХ на текстильной основе, в которых измельченный текстиль выполняет роль армирующего наполнителя, хорошо перерабатываются прессованием, каландрованием и литьем под давлением. Свойства полученных материалов приведены в таблице.

Закключение. Таким образом, отходы ПВХ наиболее рационально направлять на физико-механический (материальный) рециклинг и повторно использовать. При этом в зависимости от вида отходов, используя целевые модифицирующие добавки, можно получить материалы с регулируемыми характеристиками.

Литература

1. Липик, В. Т. Рециклинг отходов пластифицированного поливинилхлорида: проблемы и методы решения / В. Т. Липик, В. Н. Марцуль // Пластикс. – 2004. – № 1 – С. 33–35.
2. Липик, В. Т. Рециклинг и утилизация полимерных отходов / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ. – 2008. – 260 с.
3. Померанцев, Э. Г. Экологические проблемы производства, переработки, потребления и утилизации ПВХ и изделий из него / Э. Г. Померанцев // Пластические массы. – 1995. – № 2. – С. 47–49.
4. Вторичное использование полимерных материалов / под ред. Е. Г. Любешкиной. – М.: Химия, 1985. – 195 с.
5. Шаповалов, В. М. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов / В. М. Шаповалов, З. Л. Тартаковский; под общ. ред. Ю. М. Плескачевского. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2003. – 262 с.
6. Штарке, Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / Л. Штарке // Л.: Химия, 1987. – 175 с.
7. Уилки, Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэле; пер. с англ.; под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия. – 2007. – 728 с.
8. Грибанова, Н. А. Полимер-полимерные смеси ТПУ (обзор) / Н. А. Грибанова // Пластические массы. – 1995. – № 4. – С. 8–10.

Поступила 26.03.2010