

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

The tensile strength and modulus, flexural strength and modulus, shearing stress and impact strength of the materials secondary received by recycling waste containing of Polyvinyl Chloride (PVC) is obtained. Assessed the properties of the following materials: Renolit-films, a film from ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) with PVC, ABS-PVC with FPU (Foamed Polyurethane), as well as compositions containing fiberglass thermoset composites by hand molding, porous natural materials such as wood shavings & flax shives. It is established, that introduction in a Renolit-film porous wood shavings and flax shives up-to 20 wt. % some increase the elasticity modules and achieves localization of the effect of acrylic contents. Fibrous waste of fiberglass thermoset composites and particles of a Renolit-film increases the strength and module of elastic of ABS-PVC-film with inclusions FPU. The results also show that the flex strength of the ABS-PVC films is greater than those of ABS-PVC-films with FPU.

Введение. В настоящее время в связи с возрастающими в Республике Беларусь экологическими требованиями к изделиям, а также к энергоёмкости и трудоёмкости производства термопластичные полимеры и композиции на их основе находят все более широкое применение в различных областях техники. Наряду с этим становится все более актуальной проблема утилизации промышленных и бытовых отходов, содержащих термопластичные полимеры. Одно из ресурсосберегающих и экологически обоснованных направлений – вторичная переработка таких отходов. Утилизация полимерных материалов становится все более актуальной и в связи с растущими ценами на исходное сырье. Только в течение 2004–2006 гг. стоимость термопластичных полимеров крупнотоннажного производства – полиолефинов, ПЭТФ и ПВХ – возросла на мировом рынке в 1,5–2 раза. Соответственно возросли и цены на вторичные материалы.

Введение наполнителей в полимерные композиции при переработке вторичных полимеров в изделия также оказывается часто целесообразным по технологическим и экономическим соображениям. Так, оптимальное наполнение относительно дешевыми частицами и волокнами – отходами деревообработки и переработки технических сельскохозяйственных культур, волокнистыми отходами стеклопластиков контактного формования – позволяет не только снизить стоимость изделий, но иногда даже добиться улучшения их эксплуатационных свойств.

На предприятиях автомобильной промышленности, в частности Осиповичском заводе автомобильных агрегатов, применяющих для изготовления панелей приборов, обшивки внутреннего интерьера автомобилей и других изделий материал на основе акрилонитрил-бутадиенстирольного пластика и поливинилхлорида (АБС-ПВХ) со слоем пенополиуретана (ППУ), скапливаются отходы изделий из этих материалов, которые нуждаются в утилизации.

На предприятиях деревообрабатывающей промышленности, широко использующих в качестве защитных и декоративных покрытий оконных профилей, дверных панелей и других изделий поливинилхлоридную пленку с торговым названием Ренолит-пленка (РП) (производитель – «Renolit AG», Германия), также образуются отходы пленки, которые подлежат утилизации.

Известно [1], что РП имеет толщину около 0,2 мм и состоит из верхнего акрилового слоя толщиной 50 мкм, стойкого к ультрафиолетовому излучению, и полутвердого ПВХ-слоя, окрашенного свето- и погодоустойчивой краской. При пластикации отходов РП в червячном экструдере акриловая компонента мигрирует, образуя разделительные слои, в результате чего затрудняется формование изделий, происходит расслоение материала при нагружении, снижаются показатели прочности [1].

Переработка отходов изделий на основе ПВХ также затруднена вследствие высокой вязкости расплава, обусловленной строением ПВХ, а снижение вязкости за счет повышения температуры нежелательно из-за интенсивной деструкции [2–5]. Присутствие ППУ в композиции также затрудняет переработку в изделия.

Кроме того, недостаточно исследованы механические свойства композиций, получаемых из отходов ПВХ различного происхождения. Требуется уточнение области применения таких материалов.

Цель работы – определение механических свойств материалов, полученных переработкой отходов изделий, содержащих ПВХ и композиции на его основе с наполнителями в виде древесных стружек, льняной костры и волокнистых отходов стеклопластиков контактного формования.

Методика эксперимента. Отходы РП и отходы АБС-ПВХ – пленки с включениями ППУ измельчали на ножевой дробилке до размера 2–10 мм, допускающего дозированное введение в червячный экструдер.

Для достижения минимального количества ППУ в АБС-ПВХ частицы дополнительно классифицировали до содержания в них ППУ не более 5 мас. %.

Для локализации акриловой компоненты в РП вводили частицы растительного происхождения – высушенные древесные стружки листовых пород древесины с размерами частиц 2–5 мм (20, 30 и 40 мас. %) и частицы льняной костры (20 и 30 мас. %).

В отходы АБС-ПВХ – пленки с включениями ППУ вводили частицы РП (50 мас. %), стекловолоконистые частицы с длиной волокон до 5 мм (30 мас. %), полученные измельчением отходов производства стеклопластиковых изделий на основе терморезактивного связующего при контактном формовании, и древесные стружки листовых пород древесины (размер частиц до 5 мм) в количестве 30 мас. %. Так же определяли механические свойства при изгибе материала на основе отходов АБС-ПВХ – пленки без ППУ.

Образцы для определения механических свойств всех композиций вырезали из плит размерами 250×250×(4–6) мм. Плиты получали методом, включающим в себя предварительную пластификацию подготовленной композиции в экструдере ЧП32-25 при температурах 190–200°C и частоте вращения шнека 60 об/мин и последующее прессование пластика в форме. Перед загрузкой в экструдер композиции высушивали в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 90 мин. Среднее давление прессования плит – 7 МПа, время выдержки под давлением – 3 мин. Из плит вырезали образцы для определения показателей механических свойств.

На изгиб испытывали образцы с размерами 100×(20 ± 0,7)×(4–6) мм, нагружая их по трехточечной схеме. Расстояние между опорами 40–60 мм. Строили диаграммы деформирования, находили разрушающее напряжение (по ГОСТ 4648). По наклону начального прямолинейного участка диаграммы деформирования определяли модуль упругости.

На растяжение испытывали образцы типа 2 по ГОСТ 11262. Определяли разрушающее напряжение и модуль упругости (по ГОСТ 9550).

Прочность при срезе определяли по ГОСТ 17302 на образцах с размерами 80×(20 ± 0,7)×(4–6) мм.

Ударную вязкость по Шарпи определяли, испытывая образцы с размерами 80×(4–6)×(12 ± 0,7) мм и с надрезом под углом 60° (ГОСТ 4647).

Число образцов для определения модулей упругости не менее 3, для разрушающих напряжений и ударной вязкости – не менее 5.

Результаты испытаний и их обсуждение. Характеристики механических свойств материалов на основе РП и композиций ее с частицами растительного происхождения представлены в табл. 1.

Показатели прочности и жесткости вторичного материала из РП типичны для жесткого ПВХ.

При содержании наполнителей до 20 мас. % модули упругости композиций выше, а разрушающее напряжение при растяжении и изгибе и особенно ударная вязкость ниже, чем непленочной РП.

Увеличение доли наполнителей более 20 мас. % ведет к существенному снижению прочности. При этом вид наполнителя – древесные стружки или льняная костра – не столь важен.

Прочность при срезе почти не зависит от степени наполнения. Модули упругости при растяжении композиций с древесными стружками больше на 16 и 35% соответственно для степеней наполнения 30 и 40 мас. % по сравнению со значениями, полученными для материала с 20 мас. % древесных стружек; модуль упругости при изгибе меньше соответственно на 24 и 18%. Прочностные свойства снижаются: при растяжении – на 30 и 44%, при изгибе – на 16 и 20% соответственно, ударная вязкость – на 28%, поэтому введение более 20 мас. % нежелательно.

С увеличением степени наполнения возрастают модули упругости РП, наполненной льняной кострой: на 30% при растяжении и на 15% при изгибе; прочностные характеристики снижаются при этом на 16%. Ударная вязкость уменьшается в 1,6 раза.

Таблица 1

Механические свойства РП и ее композиций с растительными частицами

Показатель	РП с растительным наполнителем					
	–	древесной стружкой			льняной кострой	
Степень наполнения, мас. %	0	20	30	40	20	30
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	29,8	23,9	16,6	13,3	24,6	20,6
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,9	5,5	6,7	8,5	4,9	6,4
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	53,8	44,4	37,3	35,7	40,3	35,2
Модуль упругости при изгибе, ГПа	1,9	3,5	2,6	2,9	2,5	2,9
Прочность при срезе, МПа	31,8	30,6	30,5	30,3	30,8	28,0
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,3	2,5	1,8	1,7	2,3	1,4

Коэффициенты вариации свойств материала на основе РП и древесных стружек составляют: модулей упругости не более 4%, прочностных характеристик не более 5%, ударной вязкости не более 7%. Менее однородны по показателям механических свойств композиции с льняной кострой: коэффициенты вариации модулей упругости и прочностных характеристик до 7%, ударной вязкости до 14%, что является, очевидно, следствием большей неоднородности этого наполнителя и меньшей прочности связи его с матричным полимером.

Заготовки, полученные в результате пластикации исследованных композиций на основе РП в червячном экструдере, удовлетворительно формируются в изделия. Материал в плитах, отпрессованных из таких заготовок, получается достаточно однородным, скопления акриловой составляющей пленки не наблюдаются. Следовательно, можно говорить об абсорбционной роли пористого наполнителя растительного происхождения.

Характеристики механических свойств композиций на основе АБС-ПВХ – пленки с включениями ППУ представлены в табл. 2.

По результатам экспериментов можно видеть, что у АБС-ПВХ (см. табл. 2) разрушающее напряжение при растяжении в 10, при изгибе в 3 и при срезе в 1,7 раза меньше, чем аналогичные показатели у РП (см. табл. 1).

Низкие свойства материала из отходов АБС-ПВХ можно объяснить также наличием в них компонента ППУ, который способствует большей неоднородности получаемого материала, его деструкции.

Для улучшения механических свойств АБС-ПВХ с ППУ добавляли частицы РП, имеющие большую жесткость. С добавлением РП увеличиваются механические свойства АБС-ПВХ: разрушающее напряжение при растяжении и при изгибе в 1,2 раза, модуль упругости при растяжении в 1,8 раза, модуль упругости при изгибе и прочность при срезе возрастают незначительно. Однако снижаются показатели

прочности при срезе в 1,1 раза и ударная вязкость в 1,5 раза.

Добавление к этой композиции 50 мас. % РП увеличивает значения модулей упругости при изгибе и при растяжении в 1,2 и 1,8 раза соответственно, прочность при срезе в 1,2 раза. Тем не менее показатели прочности при растяжении и ударная вязкость снижаются.

Уменьшение показателей механических свойств обусловлено меньшей однородностью композиций из-за плохой связи между компонентами, наличия спаев потоков полимера, о чем свидетельствуют также и большие значения коэффициентов вариации показателей свойств.

Разрушающее напряжение при изгибе материала на основе АБС-ПВХ с включениями ППУ с 30 мас. % древесных стружек больше в 1,5 раза по сравнению со свойствами материала без наполнителя (см. табл. 2), модуль упругости при растяжении – в 1,4 раза, при изгибе – в 2 раза. Прочность при срезе снижается в 1,4 раза.

Значения коэффициентов вариации для всех композиций на основе АБС-ПВХ – пленки с включениями ППУ составили: прочностных характеристик – не более 20%, упругих – не более 12%, ударной вязкости – не более 17%.

При испытании материала на основе отходов АБС-ПВХ – пленки без содержания ППУ были получены следующие характеристики при изгибе: разрушающее напряжение – 16,8 МПа, модуль упругости – 0,34 ГПа. Значение модуля упругости такое же, как и для композиции с включениями ППУ, а разрушающее напряжения для композиции, не содержащей частицы ППУ, в 1,1 раза больше аналогичного показателя для материала с ППУ. Следовательно, содержание частиц ППУ в АБС-ПВХ ухудшает прочностные свойства при изгибе, и следует добиваться как можно меньшего их содержания в исходных частицах отходов АБС-ПВХ – пленки дополнительным классифицированием.

Разброс значений модулей упругости составил не более 10%, разрушающих напряжений – не более 16%.

Таблица 2
Механические свойства материалов на основе композиций АБС-ПВХ с включениями ППУ

Показатель	АБС-ПВХ	АБС-ПВХ + отх. стеклопл. (30 мас. %)	АБС-ПВХ + др. стружки (30 мас. %)	АБС-ПВХ + РП (50 : 50 мас. %)	(АБС-ПВХ + РП) (50 : 50 мас. %) + отх. стеклопл. (30 мас. %)
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	2,8	4,4	–	3,3	2,6
Модуль упругости при растяжении, ГПа	1,4	2,4	2,0	2,6	4,3
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	14,7	11,5	22,2	18,2	19,5
Модуль упругости при изгибе, ГПа	0,35	0,43	0,8	0,37	0,53
Прочность при срезе, МПа	17,3	15,2	12,1	17,6	18,1
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,1	3,3	–	–	3,2

Выводы. 1. Пористый растительный наполнитель, введенный в РП в количестве до 20 мас. %, локализует акриловую составляющую пленки и несколько увеличивает модуль упругости материала.

2. Наполнение отходов АБС-ПВХ – пленки с включениями ППУ волокнистыми отходами стеклопластика и РП увеличивает прочностные и упругие характеристики при изгибе в 1,5 раза, модуль упругости при растяжении в 3 раза и прочность при срезе по сравнению с исходными свойствами материала.

3. Введение в отходы АБС-ПВХ – пленки с ППУ древесных стружек в количестве 30 мас. % увеличивает разрушающее напряжение при изгибе и модуль упругости при растяжении в 1,5 раза, если их сопоставлять со свойствами материала без наполнителя.

4. Материал на основе отходов АБС-ПВХ – пленки без частиц ППУ отличается немного большими прочностными характеристиками при изгибе по сравнению с материалом, содержащим ППУ.

5. Полученные результаты исследований можно применять при разработке и проектировании изделий на основе композиций из отходов ПВХ.

Литература

1. Калинка, А. Н. Технологические и механические свойства ренолит-пленки, наполненной частицами растительного происхождения / А. Н. Калинка, В. П. Ставров, А. И. Свириденко // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы IV междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 1–2 нояб. 2005 г.: в 2 ч. / Гродн. гос. ун-т; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2006. – Ч. 1. – С. 179–185.

2. Минскер, К. С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева; под ред. К. С. Минскер. – М.: Химия, 1979. – 271 с.

3. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский [и др.]; под ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.

4. Макаров, В. Г. Промышленные термопласты: справочник / В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов; под ред. В. Г. Макарова. – М.: Химия, КолосС, 2003. – 208 с.

5. Получение и свойства поливинилхлорида / Е. Н. Зильберман [и др.]; под ред. Е. Н. Зильбермана. – М.: Химия, 1968. – 432 с.