

УДК 621.87

О.М. ГАВВА, доктор технічних наук

В.Б. ЗАХАРЕВИЧ, кандидат технічних наук,

М.А. МАСЛО, кандидат технічних наук,

С.В. ТОКАРЧУК, кандидат технічних наук

Національний університет харчових технологій

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ НАПРЯМКІВ МОДИФІКАЦІЇ ВІДХОДІВ ІЗ ПВХ

Виконано аналіз відходів із ПВХ матеріалів. Встановлена необхідність модифікації відходів із ПВХ для виготовлення із них виробів побутового, технічного та будівельного призначення. Проаналізовано результати різних методів модифікації з точки зору одержання заданих фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: відходи, ПВХ матеріали, лабораторне устаткування, методи модифікування, добавки.

Полівінілхлорид як полімерний матеріал широко використовується у харчовій, фармацевтичній і хімічній промисловостях для виготовлення об'ємної жорсткої упаковки, яка виготовляється методами екструзії з роздувом чи термоформування, та для виробництва меблів і виробів для будівництва та інш. [1].

Обсяг використання полівінілхлориду для пакування продукції у світі складає близько 20 % загального обсягу його виробництва, який сьогодні перевищує 20 млн. тон на рік. При цьому 8-10 % матеріалу використовується для виготовлення жорсткої ПВХ-плівки для термоформованої тари і пакування [2, 3].

Плівковий та аркушевий ПВХ-матеріал широко використовується для виготовлення легкої прозорої упаковки (корекси, блістер-бокси, контейнери

тощо) для пакування кондитерських виробів: халви, меду, коробок для тортів та тістечок, банок і кювет для кисломолочних та жиромістких продуктів (маргарину, майонезу, тваринних жирів, сирів, сметани тощо) і т.п..

Основним вітчизняним виробником ПВХ-плівки є ВАТ "Слов'янський завод "Тореласт", на каландрових лініях якого з 1998 р. опановано випуск жорстких ПВХ-плівок харчового та медичного призначення. Крім того, внаслідок існуючих торгових відносин, підприємства-виробники термоформувальної тари в значних обсягах використовують імпортні ПВХ-плівки з Угорщини, Кореї, Німеччини та інших країн. Загальний обсяг використання ПВХ-плівок для термоформування складає близько 1,8 тис. тон на рік, що приводить до утворення понад 550 тон відходів тільки на стадії виготовлення термоформованих пакувальних виробів.

Особливістю виробництва тари з листових матеріалів є утворення значної кількості (20-50 %) технологічних відходів, які у подальшому на підприємствах виробників тари здебільшого використати неможливо. Якщо при виробництві гнучких ПВХ-плівок на заводі-виробнику її технологічні відходи можуть бути використані шляхом повернення їх в технологічний цикл (після подрібнення), то відходи жорстких ПВХ-плівок, що утворюються на підприємствах під час виробництва тари неможливо повернути в технологічний процес і вони постійно накопичуються у виробників термоформувальної тари.

Однією з особливостей ПВХ-сировини, що використовується для виробництва тари, є: низька термостабільність, збільшена в'язкість розплаву, високий вміст модифікуючих добавок, а також пластинчата структура відходів після їх подрібнення. Такі властивості відходів із ПВХ роблять їх переробку практично неможливою без відповідної модифікації із-за розклинюючого ефекту і виникнення внаслідок цього великих навантажень на двигун під час екструдювання матеріалу [4, 5].

Виходячи з вище викладеного були сформовані такі напрями досліджень:

- провести аналіз відходів із ПВХ виробів різного призначення;
- вибрати ефективні методи модифікації ПВХ-відходів;
- визначити технічні вимоги модифікованих ПВХ-відходів.

Відходи із ПВХ, як і з інших матеріалів, умовно можна поділити на технологічні (виробничі) і побутові.

Технологічні відходи отримують під час виготовлення виробів, пакування продукції та її реалізації. Такі відходи, при відповідній організації їх збирання, є технічно чистими і відсортованими, тому одразу можуть подаватись на подрібнення і гранулювання. Побутові відходи - це досить складні матеріальні системи, які потребують їх роздільного збирання з подальшим сортуванням, але і після цього їх потрібно очищати, мити, подрібнювати, сушити і лише після цього подавати на гранулятор [6].

Під час реалізації технології очищення, миття, подрібнення та сушіння потрібно враховувати і те, що вироби із ПВХ можуть бути у вигляді гнучкої і жорсткої плівки, труби, великогабаритних литих виробів (стілці, столи, ємкості тощо).

На початковій стадії отримання зразків для проведення випробувань була передбачена стадія подрібнення із застосуванням лабораторної роторної дробарки з розміщеними в ній сітками, які дають можливість отримати такий гранулометричний склад відходів, з яких можуть бути виготовлені екструзійним методом зразки для випробувань. Тому для проведення випробувань і отримання зразків лабораторне устаткування включало:

- вертикальну роторну дробарку;
- лабораторний змішувач "ТЛЕНК-8" для введення і рівномірного розподілу модифікуючих добавок;
- пластограф „Брабендер PL-15Г”, обладнаний екструзійною насадкою з відповідними головками для одержання зразків у вигляді стрічки з поперечним перерізом 25 x 0,5 мм і прутка перерізом 6x4 мм.

З отриманих стрічки та прутка отримували зразки для випробувань за фізико-механічними, реологічними показниками та кольоростійкості. Оцінку властивостей зразків матеріалу проводили за показниками:

- термостабільність за Конго-Рот при температурі 190°C за ГОСТ 14041-91 «Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода. (Термостабильность. Метод Конго Красный)»;

- показник плинності розплаву (ППР) на приладі ЗПРТ за ГОСТ 11645-73 "Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов" за умов для жорстких матеріалів за температури 190°C та навантаженні 21,6 кгс;

- фізико-механічні показники:

межа міцності та відносне подовження при розтягу за ГОСТ 11262-80 "Пластмассы. Метод испытания на растяжение»;

ударна в'язкість за ГОСТ 4647-80 "Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи";

твердість за Шором за ГОСТ 4670-91 "Пластмассы. Определение твердости. Метод вдавливания шарика";

- кольоростійкість на приладі "Метротест" при температурі 180 °С за інструкцією до приладу.

Технологічні показники композиції визначали на приладі "Пластограф Брабендер PL-2000" з використанням приставки W=60 за температури 194°C и швидкості обертання ротора 60 об/хв та додатковому навантаженні 10 кгс. За пластограмами оцінювались:

$M_{\text{макс}}$ - максимальний крутний момент, г·м;

$M_{\text{рівн.}}$ - рівноважний обертаючий момент, г·м;

$T_{\text{мах}}$ - час виходу на $M_{\text{макс}}$, хв;

$T_{\text{рівн}}$ - час виходу на $M_{\text{рівн.}}$, хв;

$T_{\text{дин}}$ - тривалість від початку завантаження матеріалу у камеру до початку різкого підвищення крутного моменту після виходу на рівноважний момент, хв.

Вибір наведених вище методів і методик випробування відрізняються від загальноприйнятих методів оцінки плівок тим, що він включає в себе критерії оцінки матеріалу, який призначений для переробки полімерної сировини у профільні вироби методом екструзійного формування або литтям під тиском.

Результати проведеного аналізу властивостей зразків основних видів жорстких ПВХ-плівок, які виготовляються в Україні і плівок, що поставляються із-за кордону для виробництва термоформованої тари наведені у таблиці 1.

Як показує аналіз отриманих результатів випробувань, для плівок, які призначені для термоформування, характерні високі значення міцностних показників і ударної в'язкості, а також достатньо високі значення показника плинності розплаву. Однак термостійкість матеріалу плівок, що характеризується показником термостабільності, невисока і знаходиться в межах 17 - 45 хв.

Якщо для технології формування за циклом нагрівання 10-20 секунд цієї термостабільності достатньо, то при повторній переробці матеріалу екструзійним способом можуть виникнути ускладнення із-за низького значення цього показника.

Таблиця 1

Результати випробувань вихідних жорстких ПВХ-плівок

Показники	Фірми-виробники				
	Термоплен (м.Славянськ)	Сольвей (Бельгія)	Кале Пентопак (Німеччина)	Пластик (Швеція)	Панопласт (Угорщина)
Межа плинності при розтягу, МПа	55,6	55,8	54,1	57,4	52,4
Відносне подовження, %	26	36	20	37	11
Показник плинності розплаву, г/10 хв.	7,2	8,6	5,3	18,7	4,5
Термостабільність за Конго Рот, при 190°C, хв.	46	44	35	20	17
Кольоростійкість, за 180°C хв.	45	48	40	39	45
Ударна в'язкість, кДж/м ²	25,7	21	32	29	35

Для оцінювання властивостей відходів ПВХ-плівок і вибору напрямку покращення технологічних показників цих плівок були проведені дві серії випробувань.

Перша серія випробувань проведена для визначення показників “Індекс розплаву” і “Термостабільність” зразків подрібнених відходів плівок, які одержані від основних споживачів плівкових матеріалів, а саме:

- змішані подрібнені відходи від переробки плівки "Термоплен" (Тореласт, Україна);
- відходи від блістер-пакування з прозорої плівки "Пентоклеар" (Німеччина);
- відходи виробництва термоформуваної тари на "Рено-Пак" з плівки "Онгрофол" (Угорщина);
- відходи від виробництва тари для пакування майонезу із плівки "Кориплен" (Росія);
- відходи плівки типу "Пентоформ" від блістер упаковки (прозора);
- відходи плівки типу "Пентоформ" від блістер упаковки (коричнева).

Відходи плівок, які не мають у своєму складі алюмінієву фольгу, були випробувані на лабораторному устаткуванні (екструзійна насадка до пластографу "Брабендер") з відпрацюванням режимів переробки і визначенням навантажень на двигун.

Результати випробувань і технологічні параметри переробки відходів наведені у табл. 2.

Як показує аналіз результатів випробувань, відходи плівок різних видів при порівняно високому значенні індексу розплаву, мають низьке значення термостійкості (показник “Термостабільність” знаходиться в межах 21-32 хв.). Під час переробки відходів відзначається високе значення навантажень на двигун. Крутний момент знаходиться в межах 4000-6500 г·м, що значно перевищує такі ж значення для використовуваних на сьогодні профільних ПВХ-композицій, навантаження на двигун для яких знаходиться в межах 1800-2600 г·м.

Переробка відходів з такими властивостями на промисловому обладнанні, як відомо з практики, не може бути реалізована.

Метою другої серії випробувань було - визначити можливі напрямки модифікації технологічних властивостей відходів з доведенням зазначених

властивостей до вимог, що висуваються до композицій для виробництва профільних виробів.

Таблиця 2

Результати випробувань технологічних властивостей відходів різних видів плівок

Показники	Властивості відходів із плівок марок:					
	Термоплен	Пентоклеар	Онтрофол	Коришлен	Пентоформ	
					прозора	проз. коричн.
Термостабільність за Конго Рот, при 190°C, хв.	25	28	26	32	27	21
Індекс розплаву, г/10 хв.	9,2	9,5	26,0	6,1	8,4	9,6
Крутний момент, Гм	6000	6500	4000	6500	-	-

Оптимальні параметри переробки: температура в різних зонах екструдера, °C: I-165°, II-170°, III-180°; Число обертів шнеку, об/хв -20

З технічних джерел та виробничого досвіду відомо, що ПВХ-композиції можуть успішно перероблюватись методом екструзії на промисловому обладнанні за таких значень технологічних властивостей.

- термостабільність — не нижче 70 хв.;
- динамічна термостабільність - не менш 15 хв.;
- рівноважний крутний момент - не вище 2600 г·м.

Ці показники було вибрано як критерії оцінки технологічних властивостей відходів для можливого перероблення їх у профільні вироби. Для попередніх випробувань модифікації відходів було вибрано зразок подрібнених відходів, наданий підприємством «Укрековатор», який попередньо здійснив збір та подрібнення цих відходів у кількості більш ніж 10 тон. Численні спроби

переробити ці відходи без модифікації не дали позитивних результатів, тому і було обрано ці відходи для проведення досліджень.

Модифікуючими добавками введення яких повинно, на наш погляд, поліпшити технологічні властивості матеріалу, було вибрано такі компоненти:

- діоктилфталат (ДОФ);
- стеарат кальцію;
- барій-кадмієвий стабілізатор КБК-1;
- трансформаторне масло;
- епоксидована соєва олія (ЕСО);
- амідне мастило Армовакс XV 440.

Варіанти модифікованих відходів та їх властивості наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати випробувань відходів ПВХ-плівки з модифікуючими добавками

Склад відходів	Варіанти складу, мас.ч.				
	1	2	3	4	5
Подрібнені відходи	100	100	100	100	100
Стеарат кальцію	-	0,4	-	0,5	0,5
ДОФ	-	0,33	-	-	-
Трансформаторне масло	-	0,5	-	-	-
Стабілізатор КБК-1	-	5,0	-	-	-
ЕСО	-	-	2,0	2,0	1,5
Мастило Армовакс W 440					0,3
Властивості композицій					
Найменування показника	1	2	3	4	5
Термостабільність, хв	40	60	58	77	65
Межа плинності при розтягуванні, МПа	54,5	52,8	-	51,0	54,5
Відносне подовження при розриві, %	10	21		33	33
Рівноважний крутний момент, Н·м	26	23	22,5	22	22
Динамічна термостабільність, хв.	9	15	10	18	25

Як видно з наведених результатів випробувань, використання для модифікування ДОФ, стеарату кальцію, мінерального масла та стабілізатору (рец. 2) дає можливість в деякій мірі поліпшити властивості відходів. Але найкращий результат отримано при введенні ЕСО, стеарату кальцію та високоефективного мастила Армовакс W 440 (рец. 5).

Таким чином, основним напрямком використання відходів ПВХ є модифікування їх шляхом введення системи добавок, основу яких складає ЕСО.

Подальші дослідження потрібно продовжувати у напрямку уточнення складу модифікуючих добавок, відпрацюванням технології підготовки і використання модифікованих відходів та широкої промислової перевірки стабільності переробки модифікованого матеріалу у виробі конкретного призначення.

Висновки. На основі аналізу літературних джерел і статистичних даних встановлено, що відходи із ПВХ матеріалів в Україні, в основному, відправляються на звалища. Однак, при налагодженні роздільного збирання і сортування відходів, із них можна одержати додаткові матеріальні ресурси, які при відповідних технологіях забезпечують виробництво виробів технічного і побутового призначення.

Проведеними дослідженнями встановлено, що основне завдання під час перероблення відходів ПВХ є розділення технології модифікації відходів для виготовлення виробів промислового і побутового призначення. Як вирішення такого завдання виконано наступні роботи:

- проведено аналіз існуючих технологій перероблення відходів із ПВХ матеріалів;
- лабораторно визначено технічні властивості виробів із ПВХ та їх відходів після використання;
- проведено комплекс експериментальних досліджень по оцінці властивостей перероблених і модифікованих ПВХ виробів;
- встановлено, що основним напрямком модифікування відходів із ПВХ є введення добавок, основу яких складає ЕКО.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Замотаев П.В.* Жесткие ПВХ-пленки в упаковке / Замотаев П.В. // Упаковка № 6, 2006. – С.15 – 19.
2. *Материалы IV* Международной конференции “Сотрудничество для решения проблемы отходов” / Харьков. – 2007. – 310.
3. *Мировой и европейский рынок пластмасс* // *Plastics Review (Ukraine Edition)* – 2005. – С. 4 – 5.
4. *Шапошников С.С.* Стабілізація полівінілхлоридних плівок / Шапошников С.С. // Упаковка № 5. – 2002. – С. 18 -19.
5. *Милицкова Е.А.* Переработка отходов пластмасс / Е.А. Милицкова , И.И. Потапов. – М.: «Авис Оригинал», 1997. – 159 с.
6. *Соломенко М.* Аддитивы в производстве изделий на основе ПВХ / Соломенко М. // Полимеры – деньги. – 2004. – № 2. – С. 54-56.

Проведен анализ отходов из ПВХ материалов. Выявлена потребность модификации отходов из ПВХ для изготовления из них изделий бытового, технического и строительного назначения. Проанализированы результаты различных методов модификации с точки зрения получения заданных физико-механических свойств.

Ключевые слова: отходы, ПВХ материалы, лабораторное оборудование, методы модифицирования, добавки.

O. GAVVA, V. ZAKHAREVYCH, M. MASLO, S. TOKARCHUK

RESEARCH OF BASIC DIRECTIONS OF MODIFICATION OF WASTES BY PVC

The analysis of wastes is conducted from PVC of materials. The necessity of modification of wastes is deduced from PVC for making from them different wares. The results of different methods of modification are analysed from the point of view of receipt of the set properties. It is set that a basic task during processing of wastes of PVC is a division of technology of modification of wastes for making of wares of

the industrial and domestic setting. As a decision of such task, next works are executed: technical properties of wares are laboratory certain from PVC and their wastes after the use; the complex of experimental researches is conducted as evaluated by properties of the done and modified PVC wares; it is set that basic direction of retrofitting of wastes from PVC are introductions of additions basis of that is made by ECO.

Keywords: wastes, PVC materials, laboratory equipment, methods of retrofitting, addition.

Одержана редколегією 14.05.2011