

УДК 678.023

САВЧУК Б. П., САВЧЕНКО Б. М., СОВА Н. В., КОСТЮК І. М.
Київський національний університет технологій та дизайну

ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ЗШИТОГО ЕТИЛЕНВІНІЛАЦЕТАТУ

Мета. Розробка технології переробки технологічних відходів зшитого ЕВА з подальшим використанням в якості наповнювача полімер-полімерного композиту ПВХ/ЕВА.

Методика. Визначення ПТР проводили згідно ISO 1133:1997 на капілярному віскозиметрі постійного тиску при температурі $(170 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ та масі вантажу 2,16 кг. Термостабільність та температуру плавлення визначено за допомогою пластографа RM-200C Hapro rheometer. Механічні властивості визначали на розривній машині за ASTM D638. Твердість – з використанням твердоміру зі шкалою Шор Д, густину методом гідростатичного зважування на аналітичних вагах RADWAG AS-X2.

Результати. Підібрано устаткування для подрібнення та подальшої переробки відходів зшитого ЕВА. Відходи піддавали вальцюванню після оброблення пластифікатором (стеариною кислотою) при $130-140^\circ\text{C}$. Одержану компактну масу піддавали пудеризації. Визначено властивості одержаної ПВХ плівки, наповненої зшитим ЕВА. Міцність даної плівки в порівнянні з класичною рецептурою нижча, але при використанні таких матеріалів в композиції можна одержати матеріал з високими фізико-механічними властивостями і, звичайно, добитися максимально безвідходного виробництва, що також позитивно позначиться на економіці підприємства.

Наукова новизна. Вперше розроблено технологію використання відходів зшитого ЕВА як наповнювача для пластифікованого ПВХ. Встановлено особливості фізико-механічних властивостей одержаних композицій.

Практичне значення. Розроблена технологія дозволяє забезпечити безвідходне виробництво виробів з ЕВА на підприємствах.

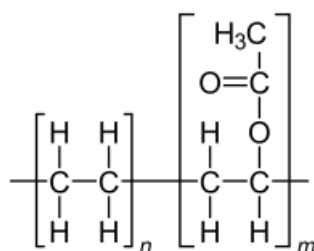
Ключові слова: полівінілхлорид, ЕВА, змішані відходи, подрібнення, полімер-полімерний композит.

Вступ. Одним з найбільш відчутних результатів антропогенної діяльності є утворення відходів, серед яких відходи пластмас займають особливе місце в силу своїх унікальних властивостей [1].

Повторне використання побутових і промислових відходів (рециклінг) дозволяє не тільки запобігти забрудненню навколишнього середовища, але і дає можливість знизити собівартість готової продукції.

В даній статті розглянуто проблему утилізації відходів виробництва виробів з етиленвінілацетату (ЕВА).

Етиленвінілацетат - речовина, що відноситься до класу складних ефірів, отримується в результаті кополімеризації етилену і мономеру вінілацетату [2].



Виробництво виробів з зшитого ЕВА зараз дуже популярне і поширене в промисловості. Найчастіше ЕВА використовують для виготовлення взуття методом лиття під тиском. На сьогоднішній день в Україні налічується більше 10 підприємств, які виготовляють вироби з ЕВА.

Суттєвим недоліком цього напрямку є те, що під час виробництва залишаються литники, які складають зазвичай 5-10% від загальної маси виробу. На сьогоднішній день найпоширенішим методом утилізації цих відходів є їх подрібнення та подальше використання в якості наповнювача для бетону [3].

Результати досліджень. Була розроблена технологія первинної переробки цього наповнювача. Відходи піддавали інтенсивному вальцюванню після оброблення пластифікатором (стеариновою кислотою) при 130-140°C [4] в результаті чого відбувалась часткова девулканізація. Одержану компакту масу подрібнювали на роторному подрібнювачі РН-450. Після цього піддавали пульверизації на пульвайзері SMP-400 High-speed Plastic Pulverizer з ситом 150 мкм. Внаслідок пульверизації було одержано частинки подрібненого зшитого спіненого ЕВА діаметром ≤ 150 мкм.

Одержаний порошковий наповнювач ідеально підходить для додавання в полімер-полімерну композицію на основі ПВХ [5].

Одержаний наповнювач матеріал залишається частково спіненим. Він залишається у формі зшитих дрібнодисперсних частинок, які здатні формуватися в потоці розплаву [6].

Порошкоподібні відходи ЕВА додавались в композицію при змішуванні в кількостях 20, 50 та 100 масових частин на 100 ПВХ. Стандартна композиція та композиції з повною заміною крейди на відходи ЕВА наведено нижче (табл. 1 - 4).

Таблиця 1

Стандартна композиція

Назва	Кількість, м.ч.	Кількість, %
ПВХ С	100	60,24
ДОФ	40	24,09
ТОСС	3	1,80
Стеарат кальцію	3	1,80
Крейда	20	12,04

Таблиця 2

Композиція з 20 м.ч. ЕВА

Назва	Кількість, м.ч.	Кількість, %
ПВХ С	100	60,24
ДОФ	40	24,09
ТОСС	3	1,80
Стеарат кальцію	3	1,80
Вторинна сировина	20	12,04

Таблиця 3

Композиція з 50 м.ч. ЕВА

Назва	Кількість, м.ч.	Кількість, %
ПВХ С	100	51,02
ДОФ	40	20,40
ТОСС	3	1,53
Стеарат кальцію	3	1,53
Вторинна сировина	50	25,51

Таблиця 4

Композиція з 100 м.ч. ЕВА

Назва	Кількість, м.ч.	Кількість, %
ПВХ С	100	40,65
ДОФ	40	16,26
ТОСС	3	1,21
Стеарат кальцію	3	1,21
Вторинна сировина	100	40,65

Змішування проводилось на двостадійному високошвидкісному змішувачі. Температура гарячої камери 115 °С, холодної - 65°С. Отриману суміш було екструдовано (температурні режими екструзії – 160 - 180°С, швидкість обертів шнеку – 40 - 50 об/хв) [7] та проведено ряд реологічних та фізико-механічних досліджень. Властивості одержаних плівок наведено в (табл. 5) та на (рис. 1 - 3).

Таблиця 5

Фізико-механічні та реологічні властивості одержаної плівки полімер-полімерної композиції

№ п/п	Показник	Властивості полімер-полімерної композиції залежно від вмісту ЕВА, м.ч.			
		Класична композиція на основі ПВХ (без ЕВА)	20	50	100
1	ПТР, г/10хв	32,4	21,1	16,5	14,3
2	Міцність при розриві, МПа	20,27	13,30	11,03	9,86
3	Відносне видовження, %	22	16	12	9
4	Твердість, од. по Шор D	38	31	27	21
5	Густина, кг/м ³	1,65	1,42	1,15	0,84

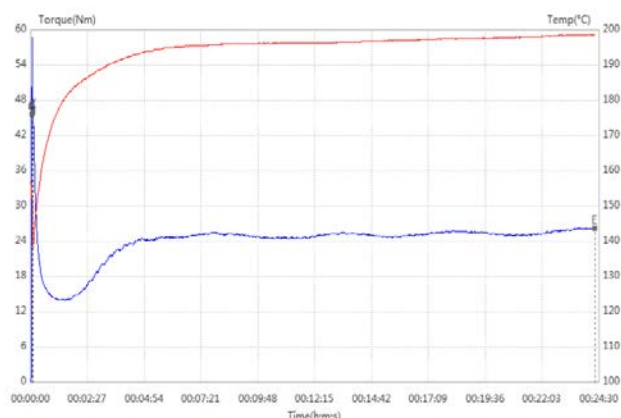


Рис. 1. Пластограма стандартної композиції

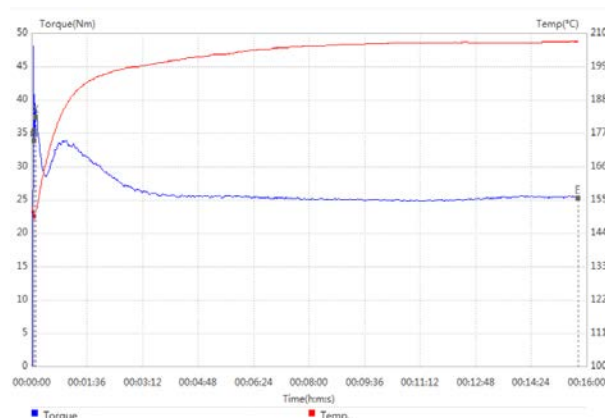


Рис. 2. Пластограма композиції з 20 м.ч ЕВА

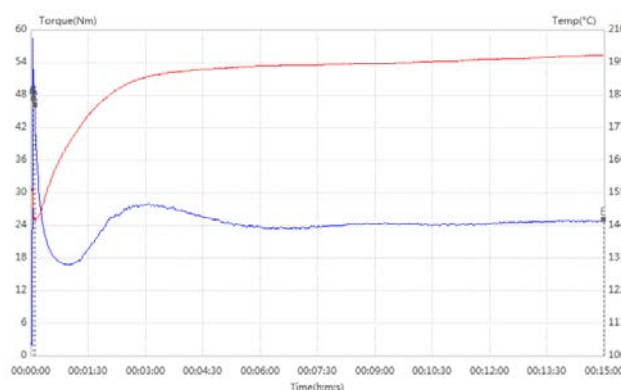


Рис. 3. Пластограма композицій з а) 50 м.ч. ЕВА; б) 100 м.ч. ЕВА (Шкала зліва – навантаження на двигун, зправа – температура, знизу – час. Синя лінія – навантаження на двигун, червона лінія – температура)

Збільшення навантаження на двигун означає початок термічної деструкції матеріалу [8]. За результатами пластограм можна побачити зменшення динамічної термостабільності композицій.

За даними результатів дослідження можна відзначити задовільні фізико-механічні та реологічні характеристики одержаних композицій [9]. Одержані плівки володіють достатньою міцністю та меншою густиною, що надає їм суттєву перевагу над плівками наповненими крейдою, оскільки процес транспортування та монтажу значно полегшується (рис. 4, 5).

Одержані плівки можна застосовувати для виготовлення нижнього шару покрівельного матеріалу для підлоги [10].



Рис. 4. Плівка, наповнена відходами ЕВА



Рис.5. Подрібнені відходи ЕВА

Висновки. В ході досліджень було розроблено технологію подрібнення відходів спіненого зшитого ЕВА в порошок, а також оптимальні рецептури для отримання екструдованого полотна шарів покриттєвого матеріалу. Встановлено, що внаслідок вальцювання та подальшої пульверизації взуттєві відходи зшитого спіненого ЕВА залишалися частково спіненими, оскільки зі збільшенням вмісту наповнювача з 20 до 100 м.ч. зменшується щільність одержаного матеріалу з $1,42 \text{ кг/м}^3$ до $0,84 \text{ кг/м}^3$ відповідно, в порівнянні з $1,65 \text{ кг/м}^3$ у класичній композиції тобто майже вдвічі, що свідчить про зменшення ваги. Зі зменшенням ваги полегшується транспортування та монтаж виробів. Екструдовано плівки та проведено порівняння їх властивостей з класичною рецептурою. Встановлено, що одержані композиції володіють задовільними реологічними та фізико-механічними властивостями: ПТР – 21,1 г/10хв, 16,5 г/10хв, 14,3 г/10хв в порівнянні з 32,4 г/10хв у класичної композиції. Це свідчить про зменшення в'язкості розплаву, що полегшує переробку даного матеріалу; розривна міцність – 13,30 МПа, 11,03 МПа, 9,86 МПа при 20, 50 та 100 м.ч. наповнювача на 100 м.ч. ПВХ в порівнянні з 20,27 МПа у класичної композиції, що на 51,4 % нижче при максимальному наповненні. Це свідчить про значне зниження механічної міцності виробу, однак дає можливість використовувати отриманий матеріал у не відповідальних шарах покрівельних матеріалів для підлоги. Також даний метод дозволяє добитися здешевлення виробу.

Література

1. Long Yu, Hongsheng Liu. Wiley Encyclopedia of Composites. Polymer-PolymerComposites. –2011 – С. 18
2. Масканова Л.А., Аюрова О.Ж. Полимерные соединения и их применения. - 2004. – ВСГТУ – С. 278.
3. Шварц О. Переработка пластмасс.– 2005. – Профессия. – С. 315.
4. Гроссман Р. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. – 2009 – С. 608.

References

1. Long Yu, Hongsheng Liu. Wiley Encyclopedia of Composites. Polymer – PolymerComposites.– 2011 – P. 18
2. Maskanova L.A., Ayurova O.Z. Polymer compounds and their applications. – VSSTU – 2004. – P. 278.
3. Schwartz O. Plastic Processing – Profession. – 2005 – P. 315.
4. Grossman R., Manual for the development of compositions based on PVC. – 2009 – P. 608.

5. С.В. Сайтарли, В.П. Плаван, Ю.М. Пушкар'юв. Розробка полімерних композиційних матеріалів для покриттів і герметиків з підвищеною атмосферостійкістю / Технологічний аудит і резерви виробництва. – 2017. – № 1 (3). – С. 9-14.
6. Торнер Р. В. Теоретические основы переработки полимеров. – 1977. – Химия. – С. 359
7. Маския Л. И. Добавки для пластических масс. – 1978 – Химия. – С. 78
8. Готтлиб Е. М. ПВХ-линеалум: классификация, способы производства, анализ рынка, свойства: монография – 2015 – КНТУ – С. 25.
9. К. Раувендааль. Экструзия полимеров. – 2008. – Профессия – С. 461
10. Б.П. Штаркман. Пластификация поливинилхлорида. – 1975. – Химия. – С. 182.

5. Sitarli S., Plavan V., Pushkarov Yu. Development of polymer composite materials for coatings and sealants with high atmospheric resistance / Technological audit and production reserves. - 2017 - No. 1 (3). - pp. 9 – 14.
6. Thorner R. Theoretical bases of reworking polymers. – 1977. – Chemistry. – P. 359
7. Maski L. I. Additives for plastics. – 1978 - Chemistry. – p. 78
8. Gottlieb E. PVC linealum: classification, production methods, market analysis, properties: monograph – 2015 – KNTU – P. 25.
9. Rauvendaal K. Polymer extrusion. - 2008. – Professions – p. 461
10. Starkman B. Plasticization of polyvinyl chloride. – 1975. – Chemistry. – p. 182.

SAVCHENKO BOHDAN

ResearcherID: 56685269800

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8636-5734>

Department of Applied Ecology,
technology of polymers and chemical fibers
Kiev National University of Technologies & Design

SOVA NADIYA

djanc@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3550-6135>

Department of Applied Ecology,
technology of polymers and chemical fibers
Kiev National University of Technologies & Design

KOSTIYUK I. M.

Kiev National University of Technologies & Design

SAVCHUK B.

Kiev National University of Technologies & Design

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СШИТОГО ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТА

САВЧУК Б. П., САВЧЕНКО Б. Н., СОВА Н. В., КОСТЮК И. М.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Разработка технологии переработки технологических отходов сшитого ЕВА с последующим использованием в качестве наполнителя полимер-полимерного композита ПВХ/ЭВА.

Методика. Определение ПТР проводили согласно ISO 1133: 1997 на капиллярном вискозиметре постоянного давления при температуре $(190 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ и массе груза 2,16 кг. Термостабильность и температура плавления определены с помощью пластографа RM-200C Hapro rheometer. Механические свойства определяли на разрывной машине по ASTM D638. Твердость - с использованием твердомера по шкале Шор Д, плотность методом гидростатического взвешивания на аналитических весах RADWAG AS-X2.

Результаты. Подобрано оборудование для измельчения и последующей переработки отходов сшитого ЕВА. Отходы подвергали вальцовке после обработки пластификатором (стеариновой кислотой) при $130-140 ^\circ\text{C}$. Полученную компактную массу подвергали пульверизации. Определены свойства полученной ПВХ пленки, наполненной сшитым ЕВА. Прочность данной пленки по сравнению с классической рецептуре ниже, но при использовании таких материалов в композиции можно получить материал с высокими физико-механическими свойствами и, конечно, добиться максимально безотходного производства, что также положительно скажется на экономике предприятия.

Научная новизна. Впервые разработана технология использования отходов сшитого ЕВА

качестве наполнителя для пластифицированного ПВХ. Установлены особенности физико-механических свойств полученных композиций.

Практическое значение. Разработанная технология позволяет обеспечить безотходное производство изделий из ЭВА на предприятиях.

Ключевые слова: поливинилхлорид, ЭВА, смешанные отходы, измельчения, полимер-полимерный композит.

**POLYMER-POLYMER COMPOSITE BASED ON WASTE EVA
SAVCHUK B. P., SAVCHENKO B. M., SOVA N. V., KOSTIYK I. M.**

Kyiv National University of Technologies and Design

Goal. Development of technology for the processing of cross linked EVA waste, followed by the use of polymer / polymer composite PVC / EVA as a filler.

Method. The determination of the MFI was carried out in accordance with ISO 1133: 1997 on a capillary viscometer of constant pressure at a temperature of $(190 \pm 0,5)^\circ \text{C}$ and a weight of 2,16 kg. The thermostability and melting point are determined using the RM-200C Hapro rheometer plastograph. The mechanical properties were determined on a bursting machine according to the ASTM D638. Hardness - using a hard-gauge with a Shore-D scale, the density by hydrostatic weighing method on the analytical scales RADWAG AS-X2.

Results Selected equipment for shredding and further processing of sewed EVA waste. Waste was subjected to rolling after treatment with a plasticizer (stearic acid) at 130-140 °C. The resulting compact mass was sprayed. The properties of the resulting PVC film, filled with cross linked EVA, were determined. The strength of this film compared with the classical recipe is lower, but when using such materials in the composition can obtain a material with high physical and mechanical properties and, of course, achieve maximum non-waste production, which also has a positive impact on the economy of the enterprise.

Scientific novelty. For the first time, the technology of using waste cross linked EVA as a filler for plasticized PVC has been developed. The peculiarities of physical and mechanical properties of the received compositions are established.

Practical meaning. The developed technology allows to provide non-waste production of EVA products at enterprises.

Key words: polyvinyl chloride, EVA, mixed waste, grinding, polymer-polymer composite.