

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ВТОРИЧНОГО ПЭВД НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРУДНОГОРЮЩЕГО КОМПАУНДА

Лукичева К.С., Николаева О.И.

Лукичева Кристина Сергеевна, Николаева Ольга Ивановна
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.
E-mail: krist.lukicheva@yandex.ru, olgynja1975@mail.ru

Аннотация: Актуальность изучаемой проблемы обусловлена увеличением количества полимерных отходов на основе синтетических полимеров. Большинство стран ведут работы по созданию эффективных процессов их утилизации и обезвреживания. Во многом это связано и с тем, что полимерные отходы являются перспективным вторичным сырьем, которое может служить для получения различных изделий и композиций, что определяет целесообразность его вовлечения во вторичную переработку применительно к термопластам. Существенный объём полимерных отходов приходится на изделия из полиэтилена. Работа заключалась в исследовании физико-химических характеристик трудногорючих компаундов на основе вторичного полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Приводятся результаты экспериментов по добавлению вторичного ПЭВД в первичный материал в различных пропорциях. Показана экономическая целесообразность производства изделий из вторичных полимерных материалов.

Ключевые слова: вторичное сырьё, компаунды, ПЭВД, показатель текучести расплава, плотность, вязкость

INFLUENCE OF INTRODUCTION OF SECONDARY LDPE ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF A HIGH-FLAMMABLE COMPOUND

Lukicheva K.S., Nikolaeva O.I.

Lukicheva Kristina Sergeevna, Nikolaeva Olga Ivanovna
Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.
E-mail: krist.lukicheva@yandex.ru, olgynja1975@mail.ru

Annotation: The relevance of the problem under study is due to the increase in the amount of polymer waste based on synthetic polymers. Most countries are working to create effective processes for their disposal and neutralization. This is largely due to the fact that polymer waste is a promising secondary raw material that can be used to produce various products and compositions, which determines the feasibility of its involvement in recycling in relation to thermoplastics. A significant amount of polymer waste comes from polyethylene products. The work consisted of studying the physical and chemical characteristics of low-flammability compounds based on recycled high-pressure polyethylene (LDPE). The results of experiments on adding recycled LDPE to the primary material in various proportions are presented. The economic feasibility of producing products from recycled polymer materials is shown.

Keywords: secondary raw materials, compounds, LDPE, melt flow rate, density, viscosity

ВВЕДЕНИЕ

Повышение уровня и конкурентоспособности продукции в строительстве, электротехнической промышленности, машиностроении, ряде

других отраслей экономики во многом связано с разработкой новых и совершенствованием существующих композиционных материалов, снижением материалоемкости изделий, рациональным

использованием материальных ресурсов, включая вторичные [1-3]. Отношение к утилизированным полимерам как к вторсырью позволяет решать не только экологические, но экономические и социальные проблемы, связанные с утилизацией отходов. Стоимость полимерных материалов достаточно высока, поэтому и полимерные отходы рассматриваются в настоящее время как ценные продукты, подлежащие переработке с получением: исходных полимеров, мономеров, наполнителей, армирующих элементов, других химических соединений. Таким образом, сейчас переработка полимерных отходов становится доходным видом деятельности [4]. Полиолефины – это самый используемый вид термопластов. Большое влияние полиолефинов на рынок обусловлено их низкой себестоимостью, их гибкими и регулируемые физико-механическими свойствами, позволяющие использовать их в различных областях. Вместе с тем, необходимо учитывать, что при переработке полиолефинов происходят изменения: реологических свойств, такого как ПТР, физико-механических свойств, снижаются цветовые характеристики, например, увеличивается мутность [5,6].

В процессе производства вторичного ПЭВД, следует обращать внимание на плотность материала, от неё существенно зависят потребительские характеристики готовых изделий. Увеличение ее показателей приводит не только к повышению твердости и прочности материала, но и одновременно делает его менее ударопрочным и легко проницаемым для газов.

В связи с вышеизложенным, важным является оценка возможности использования отработанных изделий из ПЭ для получения полимерных композиций, которые могут применяться для изготовления изделий, имеющих более низкую себестоимость по сравнению с таковыми, изготовленными из первичного сырья [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили переплавленные отходы ПЭВД (ВторПЭВД), бывшая в употреблении первичка, которая моется, дробится, расплавляется и повторно гранулируется. Размер гранул 2 – 6 мм.

Для сравнения результатов используется эталонная рецептура (таблица 1).

Таблица 1.

Состав эталонной рецептуры
Table 1. Composition of the reference recipe

Материал	Содержание, %	Масса, г
ПЭВД 12203-250	17	425
ПЭВД 15803-020	3,5	88
Наполнители	79,5	1987
Итого:	100	2500

Полиолефиновые компаунды, наполненные вторичным ПЭВД (вместо ПЭВД 15803-020) в объёме 1, 2 и 3,5 масс. %, смешивали в экспериментальном смесителе в течении 10 минут при температуре 75 °С. Образцы для испытаний готовили экструзионно-прессовым методом. Показатель текучести расплава (ПТР) компаундов определяли при T=190 °С и нагрузке 5 кг по ГОСТ 11645. Показатель вязкости определяли аналогично ПТР. Плотность определяли по ГОСТ 15139. Негорючесть определяли по ГОСТ 34518 [8-10].

С учетом снижения сырьевой себестоимости за счет наполнения вторичным ПЭВД, полученные компаунды являются перспективными для изготовления различных изделий в строительной технике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После приготовления эталонной рецептуры и трёх других, измененных с добавлением вторичного ПЭВД - 1, 2 и 3,5 масс. %, были опреде-

лены показатели - плотность, ПТР, вязкость и зольность. Плотность компаунда определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при температуре (20 ± 2) °С. Плотность полимера определяли его двукратным взвешиванием – сначала в воздухе, а затем в жидкости с известной плотностью. Подготавливали 5 образцов компаунда, масса образцов должна быть 0,2-5,0 г. Взвешивали первый вырезанный кусочек в сухом виде, а затем в рабочей жидкости – дистиллированной воде. За результат измерения плотности принимали среднее арифметическое значение, допускаемые расхождения между которыми не должны быть более 0,01 г/см³. Плотность должна быть в пределах 1,40-1,65 г/см³ [8].

ПТР определяется скоростью течения расплавленного термопласта через капилляр стандартных размеров при заданных температуре и давлении. Чем больше ПТР термопласта, тем меньше его вязкость. Включали экструзионный пластометр, отмечали на нем температуру (190±0,5) °С,

интервал времени (120 секунд) и количество отрезков на экране (5 штук). Задвигали держатель капилляра до упора, помещали капилляр сверху в экструзионную камеру с помощью стержня. Помещали поршень в экструзионную камеру, выдерживали при температуре 190 °С, в течение соответствующего времени. Пока поршень нагревался до нужной температуры, взвешивали в бюксе 7,5 г компаунда. Устанавливали воронку над камерой и засыпали туда порциями материал, утрамбовывали с помощью поршня несколько раз. Таймер загрузки не должен превышать 1 мин, чтобы исключить попадание воздуха в испытуемый материал. Вставляли шток (поршень) и помещали добавочный груз 21,6 кг на шток. Материал начинал течь под действием силы тяжести штока с грузом, засекали время.

Как только нижняя кольцевая метка штока поршня опускалась до верхней кромки экструзионной камеры, весь экструдированный материал срезали, давая команду на приборе. За итог испытания принимали среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала. ПТР компаунда должен быть в пределах 2,0-3,5 г/10 мин [9]. Сущность метода определения зольности заключалась в озолении пробы пластмассы и последующем прокаливании зольного остатка в муфельной печи при температуре 720 °С до постоянной массы. Прокаливание повторяли до тех пор, пока разность результатов двух последовательных взвешиваний была не более 0,0002 г.

Полученные результаты сопоставлялись с данными эталонной рецептуры (таблица 2).

Таблица 2.

Результаты испытаний образцов, содержащих 1, 2 и 3,5 масс. % вторичного ПЭВД
Table 2. Sample test results, Containing 1, 2 и 3,5 mass. % of secondary LDPE

Образец	Плотность, г/см ³	ПТР, г/10 мин	Вязкость, г/10 мин	Зольность, %
Эталонный	1,709±0,01	2,543±3,0	1,500±0,01	48,95±0,95
Втор ПЭВД 1%	1,709±0,01	2,513±0,01	1,800±0,01	50,62±0,95
Втор ПЭВД 2%	1,753±0,01	1,508±0,01	1,600±0,01	50,33±0,95
Втор ПЭВД 3,5%	1,727±0,01	2,160±0,01	1,445±0,01	51,00±0,95

Таблица 3.

Входной контроль сырья
Table 3. Input control of raw materials

Партия Втор ПЭВД	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Э
ПТР, г/10мин (2,0±3,0)	2,050 ±0,01	2,045 ±0,01	2,450 ±0,01	2,025 ±0,01	2,830 ±0,01	2,095 ±0,01	2,265 ±0,01	2,015 ±0,01	2,010 ±0,01	2,160 ±0,01	2,543±3,0
Плотность среднего слоя г/см ³	1,690±0,01	1,670 ±0,01	1,690 ±0,01	1,659 ±0,01	1,698 ±0,01	1,668 ±0,01	1,679 ±0,01	1,642 ±0,01	1,706 ±0,01	1,642 ±0,01	1,709 ±0,01

Первостепенной мерой оценки замены первичного сырья на вторичное является показатель текучести расплава, с помощью которого оценивается технологичность переработки полимерного материала. Значение ПТР должно быть близко по величине к значению данного параметра для ПЭ первичного, так как полимерные компаунды предполагается использовать для получения изделий. Вязкость является главной характеристикой показывающей, что та или иная рецеп-

тура подходит для производства композиционных материалов. То есть, расплав должен быть был достаточно вязким, с низкими значениями ПТР. Полностью замещенный первичный ПЭВД 15803-020 на вторичный, а именно ВторПЭВД 3,5 масс. %, показал лучшие результаты испытаний. Дальнейшие исследования проводились именно для данного состава.

Для разработки рецептуры проводился входной контроль ряда партий вторичного ПЭВД, а

именно их ПТР, плотность, для того, чтобы подтвердить идентичность, определить соответствие стандартам и контроль чистоты поступившего продукта (таблица 3). По результатам исследований видно, что ПТР находится в пределах от 2 до 3 г/10 мин, что соответствует допустимому значению для вторично-

го сырья по ГОСТ 16337-77. Соответственно с поступившими партиями вторичного ПЭВД можно проводить эксперимент по разработке рецептуры. Для наглядности был построен график зависимости \lg вязкости от \lg скорости сдвига в пластометре (рис. 1).

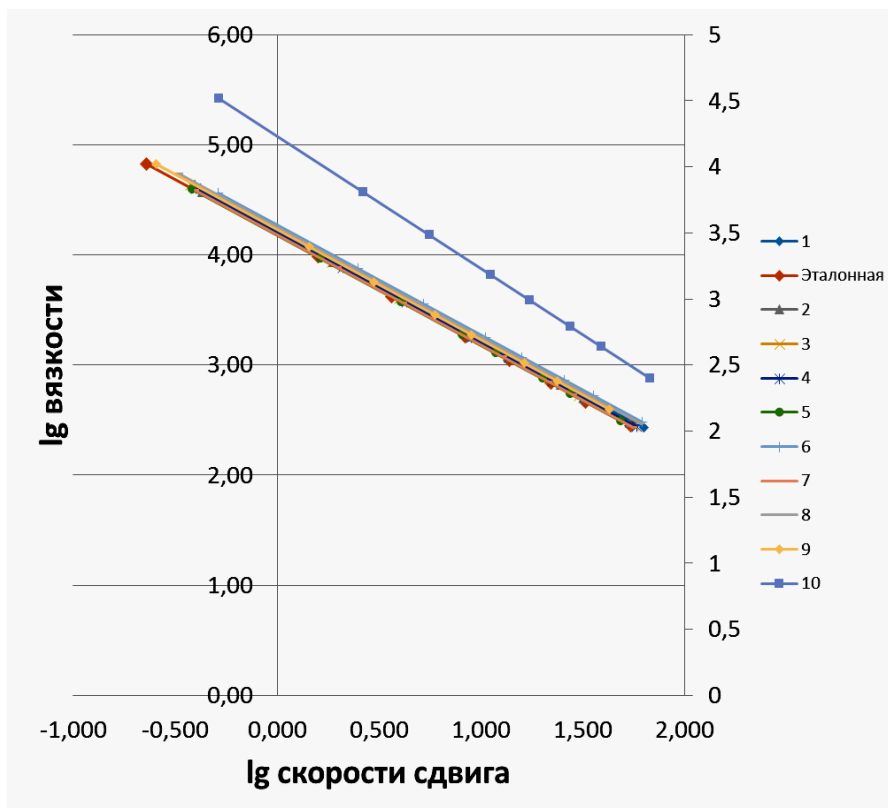


Рис 1. Зависимости \lg вязкости от \lg скорости сдвига в пластометре
Figure 1. Dependencies of \lg viscosity on \lg shear rate in the plastometer

Из данных графика видно, что у всех 10 партий зависимость линейная, как и у эталонной рецептуры (красная линия), но 10-я партия имеет большую вязкость при малом весе, что говорит о несоответствии показателя для переработки методом экструзии. Партия остается под вопросом и не берется в разработку выпуска композиционных материалов. В рецептуру были приняты все партии со вторичкой (1-9), попадающей в интервал показателя вязкости эталонной рецептуры, на основе которых был осуществлен выпуск композиционных алюминиевых панелей.

Как для всех однородных и слоистых горючих строительных материалов, в том числе используемых в качестве отделочных и облицовочных, а также для лакокрасочных покрытий, так и для композиционных алюминиевых панелей применили метод испытания на негорючесть в шахтной печи [10]. Шахтная печь состоит из камеры сжигания, системы подачи воздуха в камеру сжигания, газоотводной

трубы, вентиляционной системы для удаления продуктов сгорания. Испытания проводили в помещении при температуре (20 ± 5) °C и относительной влажности воздуха (50 ± 20) %. Взвешивали четыре образца, помещали в держатель и вводили его в камеру сжигания. Включали измерительные приборы, подачу воздуха, вытяжную вентиляцию, источник зажигания, закрывали дверцу камеры. Продолжительность воздействия на образец пламени от источника зажигания составляла 10 мин. По истечении 10 мин. источник зажигания выключали. При наличии пламени или признаков тления фиксировали продолжительность самостоятельного горения (тления). Испытание считали законченным после остывания образцов до температуры окружающей среды. Температуру дымовых газов T , °C, и продолжительность самостоятельного горения и тления, определяли, как среднее арифметическое значение результатов трех испытаний. Успешные результаты исследований на негорючесть представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Результаты исследований панелей на негорючесть
Table 4. Results of studies on non-combustible panels

Образец	Время, за которое образец подвергался горению, мин			Время самостоятельного горения образца, с	Примечание
	1	2	3		
Эталонный	10	10	10	0	Горение образца не наблюдалось
Втор ПЭВД с 1-9					

При разработке рецептуры также была поставлена задача её удешевление с сохранением свойств. Себестоимость товара или услуги рассчитывают, чтобы определить уровень окупаемости того или иного бизнеса, устанавливают корректные цены на продукцию и оценивают перспективы развития. Анализ себестоимости помогает принимать грамотные управленческие решения на каждом этапе производства и реализации продукта. Предприятие может установить более низкую цену продукции, что увеличит продажи, и, как следствие, выручку.

Расчет текущих производственных издержек был основан на определении себестоимости продукции, производство и реализация которой предполагается программой осуществления инвестиционного проекта. Себестоимость продукции представляет собой стоимостную оценку используемых в процессе ее производства и реализации материальных и трудовых ресурсов. В элементе «Материальные затраты» отражается стоимость приобретаемого сырья (первичного ПЭВД и вторичного ПЭВД) (таблица 5).

Таблица 5

Расчет затрат на сырье и материалы (первичный и вторичный ПЭВД)
Table 5. Calculation of costs for raw materials (primary and secondary LDPE)

Наименование	Единица измерения	Суточная потребность	Годовая потребность в сырье и материалах	Цена за единицу измерения, руб.	Затраты на годовой объем производства тыс., руб.	Число рабочих дней в году на предприятии - для расчета
ПЭВД (первичный)	кг	714	260610	145	37788,5	365
ПЭВД (вторичный)	кг	714	260610	100	26061,0	365

Таблица 6

Эксплуатационные затраты (первичный ПЭВД и вторичный ПЭВД)
Table 6. Operating costs (primary and secondary LDPE)

Экономические элементы	Первичный ПЭВД	Вторичный ПЭВД
	Значение	Значение
Материальные затраты	38700,0	384421,3
Затраты на оплату труда	35100	35100
Отчисления по страховым взносам	10600,2	10600,2
Амортизация основных фондов	1294	1294
Прочие затраты	108498,6	107853,9
Итого: (ЭЗ общ. - общие эксплуатационные затраты или общая себестоимость произведенной продукции)	542492,8	539269,4

Сводная таблица по первичному и вторичному ПЭВД
Table 7. Summary table for primary and secondary LDPE

Экономические элементы	Значение по первичному ПЭВД	Значение по вторичному ПЭВД	Абсолютные отклонения
Материальные затраты, тыс. руб.	387000	384421,3	- 2578,7
Прочие затраты, тыс.руб.	108498,8	107853,9	-644,9
Итого: (ЭЗ общ. - общие эксплуатационные затраты или общая себестоимость произведенной продукции)	542492,80	539269,40	-3223,40

Комплекс проведенных исследований подтвердил экономическую целесообразность замены первичного ПЭВД на вторичный, показывающую снижение себестоимости продукции на 1,77 рубля за кг и экономии в части материальных затрат - 2578,7 тыс. руб. за полгода. Снижение себестоимости продукции принесет предприятию определенные выгоды. Компания таким образом повысит процент прибыли, станет более успешной по сравнению с конкурен-

тами и получит возможность создать финансовые резервы. Для производства негорючих компаундов предложено использовать композиции на основе вторичного полиэтилена с 3,5 масс. %.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свириденко, А. И. Роль местных ресурсов в устойчивом развитии государства /А. И. Свириденко // Наука и инновации. – 2010. – № 6. – С. 5–8.
2. Шаповалов, В. М. Технология полимерных и полимеросодержащих строительных материалов и изделий / В. М. Шаповалов. – Минск: Беларус. наука, 2010. – 454 с.
3. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
4. Липин А.Г., Липин А.А. Энерго-и ресурсосберегающие процессы с участием полимерной фазы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 203-213. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6836j.
5. Композиты на основе полиолефинов / пер с англ. под.ред. Нвабунма Д., Кью Т. СПб.: Научные основы и технологии, 2014. 744 с
6. Волкова, А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров. – М.: Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 2020. – 74 с.
7. Трейман, М.Г. Полиэтилен как отход: химические свойства, состав, способы переработки и утилизации. - Молодой ученый. 2010. Т. 1, № 1-2 (13). –С. 144-146.
8. ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности. – М.: Изд. стандартов, 1972. – 18 с.
9. ГОСТ 11645–73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. – М.: Изд. стандартов, 1994. – 12 с.

REFERENCES

1. Sviridenok A. I. The role of local resources in the sustainable development of the state [Rol' mestnykh resursov v ustoichivom razvitii gosudarstva]. Science and innovations, 2010, №.6, pp. 5-8.
2. Shapovalov, V. M. Technology of polymer and polymer-containing building materials and products [Tekhnologiya polimernykh i polimersoderzhashchikh stroitel'nykh materialov i izdelii]. Minsk, 2010, 454 p.
3. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials. structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
4. Lipin A.G., Lipin A.A. Energy-and resource-saving processes involving the polymer phase. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N7. P. 203-213. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6836j.
5. Kmpozity na osnove poliolenfinov / per s angl. pod.red. Nvabunma D., Kju T. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2014.
6. Volkova, A.V. Rynok krupnotonnazhnykh polimerov. – M.: Nacional'nyj issledovatel'skij universitet «Vysshaja shkola jekonomiki», 2020. – 74 s.
7. Trejman, M.G. Polijetilen kak othod: himicheskie svojstva, sostav, sposoby pererabotki i utilizacii. -Molodoj uchenyj. – 2010. – Т. 1, № 1-2 (13). –S. 144-146.
8. GOST 15139–69. Plastmassy. Metody opredelenija plotnosti. – M.: Izd. standartov, 1972. – 18 s.
9. GOST 11645–73. Plastmassy. Metod opredelenija pokazatelja tekuchesti rasplava termoplastov. – M.: Izd. standartov, 1994.

Поступила в редакцию (Received) 10.05.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 20.06.2024