

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-77-82>

УДК 678.753.74.3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЦИКЛІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПВХ КОМПОЗИТІВ

Савчук А.П., Федорів Т.Р.

STUDY OF CYCLIC PROCESSING OF PVC COMPOSITES

Savchuk A.P., Fedoriv T.R.

У роботі досліджено вплив пластифікаторів і наповнювачів на процес циклічної переробки жорсткої ПВХ композиції. Процес багатократної переробки жорсткої ПВХ композиції був змодельований за допомогою методики циклічної переробки на лабораторному устаткуванні з використанням одношнекового екструдера. В процесі циклічної переробки проводили вимірювання фізико-механічних і реологічних характеристик ПВХ композитів, таких як міцність на розрив відносно видовження та показник течії розплаву. Зокрема, було оцінено стабільність механічних властивостей та показника течії розплаву при додаванні пластифікатора та наповнювача, таких як діізонілфталат і карбонат кальцію відповідно. Встановлено, що введення 1 масової частини діізонілфталату дозволяє зберігати стабільними механічні характеристики ПВХ композиту протягом п'яти циклів переробки, що є важливим для підтримки постійних експлуатаційних властивостей матеріалу в умовах багаторазової переробки. Крім того, при додаванні карбонату кальцію в кількості до 10 масових частин зберігаються високі механічні властивості ПВХ композиту впродовж 5 циклів переробки, що дозволяє значно підвищити ефективність його використання в процесах циклічної переробки. Встановлено, що раціональні концентрації пластифікаторів і наповнювачів дозволяють значно поліпшити реологічні характеристики, зокрема, підвищення показника ПТР, що полегшує переробку ПВХ композиту в процесі екструзії та знижує енергетичні витрати при його переробці. В роботі запропоновано нову методику циклічної переробки жорсткої ПВХ композиції з додаванням до рецептури раціональної кількості пластифікатора та наповнювача. Дана методика дозволяє зберігати стабільність властивостей матеріалу протягом п'яти циклів переробки, що робить її економічно ефективною для використання в умовах виробництва з обмеженими ресурсами. Отримані

результати є важливими для розробки технологій багаторазової переробки полімерних матеріалів, що відповідають принципам циклічної економіки, та можуть бути впроваджені у виробництво первинних ПВХ виробів з високими вимогами до експлуатаційних характеристик.

Ключові слова: полівінілхлорид, фізична модифікація, пластифікатор, наповнювач, циклічна переробка, діізонілфталат, карбонат кальцію.

Вступ. Полівінілхлорид (ПВХ) є одним із найбільш універсальних і поширених полімерів завдяки його високій механічній міцності, тривалій експлуатаційній витривалості, хімічній стійкості та економічній доступності [1-6]. Однак жорсткий ПВХ у своєму первинному стані має крихку структуру, що обмежує його застосування у виробах, які піддаються значним динамічним навантаженням або використовуються в екстремальних умовах [7]. Для розширення сфер використання ПВХ піддають фізичній модифікації, що передбачає зміни його фізико-механічних властивостей без зміни хімічної структури полімеру [8]. Фізична модифікація спрямована на покращення міцності, гнучкості, ударної в'язкості та інших експлуатаційних характеристик матеріалу [9].

Основними методами фізичної модифікації є додавання стабілізаторів, наповнювачів, пластифікаторів [10]. Щоб запобігти процесу деструкції ПВХ під час переробки використовують термостабілізатори [11]. Основні термостабілізатори, які зараз використовуються це солі металів та металеві мила, наприклад кальцій-цинковий стабілізатор. Даний стабілізатор це комплексна сполука, що складається з солей кальцію і

цинку. Пластифікатори, такі як діізонілфталат (ДІНП), покращують гнучкість і знижують жорсткість полімерної матриці, що дозволяє використовувати ПВХ у більш широкому діапазоні умов експлуатації [12]. Наповнювачі, зокрема карбонат кальцію (крейда), застосовуються для підвищення жорсткості та термостабільності, а також для зниження вартості композиції [13].

Враховуючи широкий спектр можливих методів фізичної модифікації важливою задачею являється підбір оптимальних параметрів модифікаторів, що дозволяє виготовляти якісну продукцію та потім повторно та багаторазово її переробляти без втрати якості експлуатаційних характеристик та мінімізації процесів деструкції у ПВХ композиті.

Дослідження спрямоване на визначення впливу пластифікаторів та наповнювачів на багаторазову переробку жорсткого ПВХ композиту.

Постановка завдання. З кожним роком кількість відходів ПВХ тільки зростає і лише не значна їх кількість переробляється. Складність переробки таких відходів полягає у недостатній початковій стабілізації ПВХ композитів, не розрахованих на багаторазову повторну переробку. Тому важливою задачею є розробка нової стратегії виробництва ПВХ композитів та переробки існуючих відходів, яка буде закладати можливість багаторазової переробки в умовах циклічної економіки. Дану проблему можна вирішити додаванням раціональної кількості та співвідношення добавок таких як стабілізатори, пластифікатори, наповнювачі до ПВХ композиту. Тому важливим аспектом є вивчення впливу пластифікаторів та наповнювачів на багаторазову переробку жорстких ПВХ композитів.

Мета роботи. Дослідження впливу пластифікаторів і наповнювачів на процес циклічної переробки жорсткої ПВХ композиції.

Матеріали і методи. У роботі було використано полівінілхлорид марки VYNOVA S6706 (Vynova Group, Бельгія). Для забезпечення термостабільності матеріалу стабілізатор кальцій/цинковий BAEROPAN MC 91424 FP/1 (виробник Baerlocher Kimya San. Tic. Ltd. Şti. Akhisar Şubesi, Турція). Для зменшення тертя під час переробки та покращення текучості розплаву додавали поліетиленовий віск Licowax PE 520 (Clariant, Німеччина). В якості наповнювача застосовували карбонат кальцію Omyacarb 2T – KA (KARABIGA,

Турція) [7]. Роль пластифікатора виконував діізонілфталат LG Chem DOP (LG Chem, Південна Корея).

Дослідження базувалося на стандартній базовій рецептурі ПВХ-компаунду (табл. 1) з оптимальною кількістю стабілізатору для багаторазової переробки (не менше 5 циклів переробки). Такий компаунд можливо використовувати для виготовлення віконного профілю, що допускає багаторазову переробку.

Таблиця 1

Базова рецептура ПВХ композиції

Компонент	Марка	Масові частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Omyacarb 2T - KA	5
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	4
Поліетиленовий віск	Licowax PE 520	0.5

У базовій рецептурі регулювали концентрацію наповнювача карбонату кальцію збільшуючи до 10, 20, 30 масових частин та додавали пластифікатор діізонілфталат у кількості 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 масових частин, для визначення оптимальних параметрів добавок в умовах багаторазової переробки. У отриманих ПВХ композитах визначали механічні та реологічні характеристики.

Приготування зразків. На першому етапі порошкові вихідні компоненти ПВХ-композиції змішували у високошвидкісному міксері, щоб отримати однорідну порошкову масу. У міксер HKN-SG400 Hurakan для цього завантажували ПВХ-порошок і стабілізатор, які перемішували протягом трьох хвилин на швидкості 10–15 тисяч обертів за хвилину. При цьому порошкова суміш розігрівалася до температури 100–110°C, що забезпечувало плавлення та рівномірний розподіл модифікаторів.

Потім додавали інші складники рецептури, такі як крейда та пластифікатор, і продовжували змішування ще дві хвилини. Отриману порошкову суміш гранулювали на одношнековому екструдері з діаметром шнеку 25 мм і співвідношенням L/D = 16. Зона завантаження мала пазовану конструкцію, у якості формувального оснащення використовувалася голівка отвором 3 мм, що забезпечувало формування стренги з розплаву (Рис. 1).

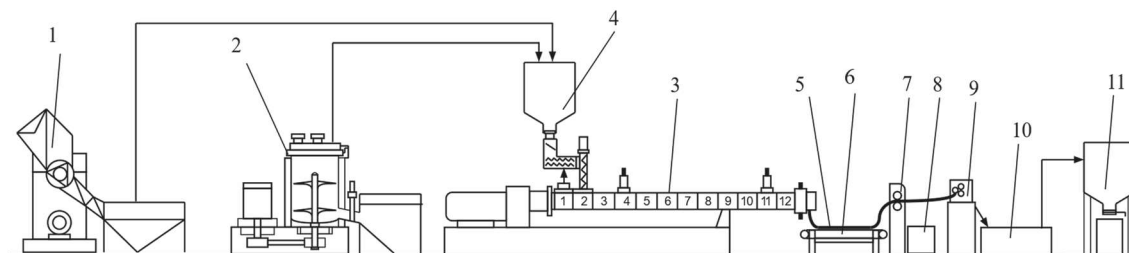


Рис. 1. Лабораторна схема виготовлення зразків ПВХ композитів

: 1 – ножова дробарка; 2 – високошвидкісний міксер HKN-SG400 Hurakan; 3 – одношнековий екструдер; 4 – бункер з дозатором; 5 – ПВХ стренга або стрічка; 6 – стрічковий транспортер; 7 – тягнучий пристрій; 8 – ємність для стрічки ПВХ; 9 – стренгогранулятор; 10 – ємність для грануляту ПВХ; 11 – бункерна сушка

Температурний профіль екструдера 180-195-190-185 °С. Стренга охолоджувалася у повітрі на рухомому стрічковому транспортері, після чого подрібнювалася на стренго грануляторі. Гранульована ПВХ композиція використовувалася для виготовлення стрічки, для чого екструдер оснащувався щільною формувальною голівкою шириною 24 мм та товщиною 1 мм. Стрічка приймалися на рухому транспортерну стрічку, оснащену металевим роликком. Плоска стрічка з ПВХ композиції одержувалася шириною 20 мм та товщиною 0,8 – 0,9 мм, після витримки впродовж 12 годин здійснювалося висікання зразків для механічних випробувань на гідравлічному пресі. Стрічка підлягала подрібненню на стренго грануляторі та ножовій дробарці з застосуванням сітки з отворами діаметром 4 мм, одержаний подрібнений матеріал мав високу сипучість та насипну густину, подібно до грануляту, та використовувався для повторного виготовлення стрічки.

Повторну переробку здійснювали до п'яти циклів, щоб проаналізувати вплив переробки на механічні та реологічні властивості матеріалу.

Реологічні характеристики.

Пластифікатори вводяться до складу жорсткого ПВХ для зменшення внутрішніх сил між макромолекулами, що забезпечує підвищення гнучкості та еластичності матеріалу. Проте їхня концентрація повинна бути ретельно оптимізована, оскільки надлишок пластифікатора може спричинити розбалансування структури полімерної матриці, що негативно позначається на механічних властивостях, зокрема ударній міцності. Реологічні властивості, такі як показник течії розплаву (ПТР), також залежать від кількості пластифікатора, оскільки він впливає на текучість матеріалу при переробці.

Процес вимірювання показника течії розплаву проводився відповідно до стандартів

ASTM D1238 та ISO R1133. У роботі використовували капілярний віскозиметр постійного тиску типу ИИРТ-М. Умови проведення дослідження: температура вимірювання становила $170 \pm 0,5$ °С; маса вантажу дорівнювала 5,0 кг.

Визначення механічних властивостей при розриві. Для визначення механічних властивостей при розтягуванні було використано стандарт ISO 527-2:2012. Випробування проводили на розривній машині типу ZD-10. Кожен зразок досліджували не менш ніж у п'яти тестах, що дозволяло отримати середні значення механічних характеристик для забезпечення статистичної достовірності.

Визначення густини композитів.

Визначення густини відбувалось згідно стандарту ISO 1183-1:2019 методи визначення щільності непористих пластмас методом рідинного пікнометра.

Результати дослідження. У базову рецептуру ПВХ композиту додавали по черзі пластифікатор та наповнювач та досліджували вплив кожної добавки на реологічні та механічні характеристики.

Введення пластифікатору дозволяє збільшити ПТР розплаву (табл. 2) таким чином покращити його переробку. Пластифікатори знижують температуру переробки ПВХ композиту і частково виконують роль стабілізаторів, запобігаючи термодеградації ПВХ під час нагрівання.

При вмісті пластифікатору 0,5 мас. ПТР ПВХ композиту при багаторазовій переробці зменшується. Зменшення ПТР композитів може бути пов'язано з термоокиснювальною деградацією, що призводить до утворення гелеподібних структур в структурі композиту. При збільшенні вмісту пластифікатора до 1 мас. частини і більше ПТР композиту майже не змінюється при багаторазовій переробці впродовж 5 циклів.

Таблиця 2

Залежність ПТР базового ПВХ композиту від вмісту пластифікатора та циклів переробки

Вміст пластифікатора, мас. частин	ПТР, г/10хв				
	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл
0	1,3	1,3	1,2	1,1	1,0
0,5	1,4	1,45	1,4	1,3	1,2
1,0	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6
1,5	1,9	2,1	2,0	2,0	2,1
2,0	2,5	2,4	2,4	2,4	2,4

Введення пластифікатора в ПВХ композит значно впливає на його механічні властивості (табл. 3). Основні ефекти пов'язані зі зменшенням міжмолекулярних взаємодій у полімері, що робить його більш еластичним, але менш жорстким і міцним.

Таблиця 3

Вплив вмісту пластифікатора на механічні властивості базового ПВХ композиту від циклу переробки

Показник	Цикл переробки	Вміст пластифікатора, мас. част.				
		0	0,5	1,0	1,5	2,0
Міцність при розриві, МПа	1	28	27	24	22	20
	2	29	28	24	22	21
	3	28	28	24	22	20
	4	26	27	23	21	20
	5	26	27	23	20	20
Відносне видовження, %	1	26	30	36	50	65
	2	28	31	38	55	68
	3	22	28	38	56	66
	4	20	27	33	45	60
	5	17	25	35	44	56
Густина, кг/м ³	1	1406	1404	1401	1398	1395
	2	1403	1403	1400	1397	1395
	3	1401	1404	1400	1397	1395
	4	1402	1402	1401	1397	1394
	5	1402	1402	1401	1397	1395

При збільшенні вмісту пластифікатора з 0 мас. част. до 2 мас. част. у ПВХ композиті спостерігається зменшення міцності на розрив від 28 МПа до 20 МПа та збільшення відносного видовження композиту від 26% до 65% а також зниження густини від 1,406 г/см³ до 1,395 г/см³. Проте варто зазначити, що при повторній переробці впродовж 5 циклів за відсутності пластифікатора або вмісті меншому за 1 мас. частину відбувається погіршення механічних характеристик. Лише при збільшенні вмісту пластифікатора від 1 мас. частини при

повторній циклічній переробці механічні характеристики залишаються достатньо стабільними.

Таким чином ведення від 1 мас. частини пластифікатора у базовий ПВХ композит дозволяє оптимально стабілізувати реологічні та механічні характеристики при багаторазовій переробці впродовж 5 циклів.

Як відомо наповнювачі впливають на фізико-механічні властивості ПВХ композитів. Їх використовують для покращення характеристик матеріалу, зниження вартості кінцевого продукту та надання йому бажаних властивостей. При веденні карбонату кальцію значно знижує ПТР розплаву ПВХ композиту (табл. 4). Також карбонат кальцію покращує термостабільність, він не замінює основні термостабілізатори, але доповнює їх дію, особливо у складі економічно доцільних композицій ПВХ.

Таблиця 4

Залежність ПТР базового ПВХ композиту від вмісту наповнювача карбонату кальцію та кількості циклів переробки

Вміст наповнювача мас. частин	ПТР, г/10хв				
	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл
5	1,3	1,3	1,2	1,1	1,0
10	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1
20	0,8	0,9	0,9	0,7	0,7
30	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7

Ведення карбонату кальцію дозволяє стабілізувати реологічні властивості ПВХ композиту при багаторазовій переробці. При додаванні 10 масових частин карбонату кальцію і більше ПТР ПВХ композитів в процесі багаторазової переробки залишається стабільним приблизно на рівні 1,1 г/10хв для 10 мас. частин та 0,8 г/10хв та 0,7 г/10хв для 20 мас. частин та 30 мас. частин відповідно.

Також помірне введення карбонату кальцію дозволяє покращити деякі механічні характеристики, хоча при цьому відбувається збільшення густини композиту (табл. 5).

При збільшенні вмісту до 10 мас. частин карбонату кальцію у базовому ПВХ композиті спостерігається незначне збільшення відносного видовження. Подальше збільшення вмісту карбонату кальцію призводить до зниження механічних властивостей та подальшому збільшенню густини від 1406 кг/м³

при наповненні 5 мас. частин до 1545 кг/м³ 30 мас. частин.

Таблиця 5

Вплив вмісту наповнювача на механічні властивості базового ПВХ композиту від циклу переробки

Показник	Цикл переробки	Вміст наповнювача, мас. част.			
		5	10	20	30
Міцність при розриві, МПа	1	28	29	26	24
	2	29	28	26	25
	3	28	28	24	24
	4	26	26	22	23
	5	26	25	22	21
Відносне видовження, %	1	26	28	24	20
	2	28	29	25	21
	3	22	28	23	21
	4	20	26	23	20
	5	17	26	22	18
Густина, кг/м ³	1	1406	1437	1493	1545
	2	1403	1437	1493	1545
	3	1401	1435	1493	1544
	4	1402	1434	1491	1544
	5	1402	1435	1490	1544

Таким чином, визначено раціональний склад ПВХ-компаундів, з додаванням пластифікатора діізонілфталату та наповнювача карбонату кальцію, що забезпечує стабільні механічні властивості і мінімізує деградацію при багаторазовій переробці впродовж 5 циклів. Раціональний вміст діізонілфталату у базовому ПВХ композиті складає 1 мас. частину, а карбонату кальцію 10 мас. частин.

Висновки. На основі проведених досліджень було встановлено вплив пластифікатора діізонілфталату і наповнювача карбонату кальцію, на процеси циклічної переробки ПВХ композитів. Визначено реологічні та механічні характеристики отриманих ПВХ композитів, що дозволяють оцінити ступінь стабільності композитів в процесі багаторазової переробки.

Встановлено, що вміст пластифікатора 1 мас. частин дозволяє підвищити термостабільність ПВХ композиції в процесі циклічної переробки без значного зниження міцності. Подальше збільшення кількості пластифікатора спричиняє погіршення механічних характеристик жорсткого ПВХ через порушення структурної гармонії полімерної матриці та є економічно недоцільним у рамках циклічної економіки.

Карбонат кальцію як інертний наповнювач дозволяє забезпечити стабільність властивостей ПВХ композиції під час циклічної переробки, та дозволяє зменшити вміст синтетичного полімеру, необхідного для виробництва виробів. Додавання наповнювача до рівня 10 мас. частин дозволяє зберігати високі механічні характеристики навіть після п'яти циклів переробки. Крім того, наповнювач сприяє зниженню вартості матеріалу та збереженні його властивостей. Однак при збільшенні її концентрації до 20% спостерігається зниження ПТР та міцності в процесах багаторазової переробки. Це обмежує використання такого складу для виробів, які зазнають значних динамічних навантажень та ускладнює їх переробку.

Отримані результати демонструють, що збалансоване використання пластифікатора діізонілфталату і наповнювача карбонату кальцію дозволяє зберігати експлуатаційні властивості ПВХ композиту навіть після багаторазового перероблення впродовж 5 циклів, що відповідає вимогам циклічної економіки.

Література

1. Lahl, U., & Zeschmar-Lahl, B. More than 30 Years of PVC Recycling in Europe—A Critical Inventory. *Sustainability*, 2024. 16(9), 3854.
2. Ait-Touchente, Zouhair, et al. "Recent advances in polyvinyl chloride (PVC) recycling." *Polymers for Advanced Technologies* 35.1, 2024. e6228.
3. Mathews, G. *PVC: production, properties and uses*. CRC Press. 2024.
4. Lewandowski, K., & Skórczewska, K. A brief review of poly (vinyl chloride)(PVC) recycling. *Polymers*, 2022. 14(15), 3035.
5. Wypych, G. *PVC degradation and stabilization*. Elsevier. 2020.
6. Brockmann, W., Geiß, P. L., Klingen, J., & Schröder, K. B. *Adhesive bonding: materials, applications and technology*. John Wiley & Sons. 2009.
7. Gomez, I. L. (Ed.). *Engineering with rigid PVC: processability and applications*, 1984. Vol. 6. CRC Press.
8. Daniels, C. A., & Plastics, V. I. I. Modification of Poly (Vinyl Chloride). *PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK-*, 2000. 60, 351-430.
9. Titow, W. V. *PVC plastics: properties, processing, and applications*. Springer Science & Business Media. 2012.
10. Elgharawy, A. Poly vinyl chloride additives and applications-a review. *Journal of Risk Analysis and Crisis Response*, 2022. 12(3).

11. Zhang, H. and J. Zhang, Rheological behaviors of plasticized polyvinyl chloride thermally conductive composites with oriented flaky fillers: A case study on graphite and mica. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022: P. 52186
12. Xia, X., Sun, M., Zhou, M., Chang, Z., & Li, L. Polyvinyl chloride microplastics induce growth inhibition and oxidative stress in *Cyprinus carpio* var. larvae. *Science of The Total Environment*, 2020. 716, 136479.
13. Deng, X., Zhang, C., Chen, Y., Yan, Y., Liu, Y., & Chen, X. Crush behaviors of polyvinyl chloride cellular structures with liquid filler. *Composite Structures*, 2018. 189, 428-434.

Savchuk A.P., Fedoriv T.R. Study of cyclic processing of PVC composites

The work investigated the influence of plasticizers and fillers on the process of cyclic processing of rigid PVC composition. The process of multiple processing of rigid PVC composition was modeled using the method of cyclic processing on laboratory equipment using a single-screw extruder. During the cyclic processing, measurements were made of the physicomaterial and rheological characteristics of PVC composites, such as tensile strength, relative elongation and melt flow index. In particular, the stability of mechanical properties and melt flow index was assessed when adding a plasticizer and filler, such as diisononyl phthalate and calcium carbonate, respectively. It was found that the introduction of 1 mass part of diisononyl phthalate allows maintaining stable mechanical characteristics of PVC composite during five processing cycles, which is important for maintaining constant operational properties of the material under conditions of multiple processing. In addition, when adding calcium carbonate in an amount of up to 10 mass parts, the high mechanical properties of the PVC composite are maintained for 5

processing cycles, which allows significantly increasing the efficiency of its use in cyclic processing processes. It has been established that rational concentrations of plasticizers and fillers allow significantly improving the rheological characteristics, in particular, increasing the PTR index, which facilitates the processing of the PVC composite during the extrusion process and reduces energy costs during its processing. The work proposes a new method for cyclic processing of a rigid PVC composition with the addition of a rational amount of plasticizer and filler to the formulation. This method allows maintaining the stability of the material properties for five processing cycles, which makes it cost-effective for use in production conditions with limited resources. The results obtained are important for the development of technologies for multiple recycling of polymer materials that meet the principles of the circular economy and can be implemented in the production of primary PVC products with high requirements for operational characteristics.

Keywords polyvinyl chloride, physical modification, plasticizer, filler, cyclic recycling, diisononyl phthalate, calcium carbonate.

Савчук Андрій Петрович – аспірант, Київський національний університет технологій та дизайну, факультет хімічних та біофармацевтичних технологій, кафедра хімічних технологій та ресурсозбереження, a.savchuk@pvh.com.ua

Федорів Тарас Романович – аспірант, Київський національний університет технологій та дизайну, факультет хімічних та біофармацевтичних технологій, кафедра хімічних технологій та ресурсозбереження, tfedoriv04@gmail.com

Стаття подана 22.01.2025.