

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА  
ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова праця  
На правах рукопису

**САВЧУК АНДРІЙ ПЕТРОВИЧ**

УДК [678.743.22]

Дисертація

**ФІЗИЧНА МОДИФІКАЦІЯ В ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ  
ПЕРЕРОБКИ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ**

Спеціальність 161 - Хімічні технології та інженерія

Галузь знань 16 - Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

  
Савчук А.П.

Науковий керівник **Сова Надія Володимирівна**, доктор технічних наук, професор.

## АНОТАЦІЯ

Савчук А.П. Фізична модифікація в технологічних процесах переробки полівінілхлориду. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 16 – хімічна та біоінженерія за спеціальністю 161 хімічні технології та інженерія. Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-прикладного завдання, яке полягає у розробленні способів фізичної модифікації полівінілхлориду (ПВХ) у процесі його циклічної переробки з метою забезпечення стабільності фізико-хімічних, реологічних та механічних властивостей матеріалу при багаторазовому термічному навантаженні.

Актуальність дослідження зумовлена необхідністю створення ефективних технологій циклічної переробки ПВХ, які відповідають принципам сталого розвитку та циркулярної економіки. ПВХ є одним із найпоширеніших полімерів, відходи якого становлять значну екологічну проблему через низьку термостійкість і складний хімічний склад. Водночас повторне використання цього матеріалу здатне суттєво скоротити споживання первинної сировини й енерговитрати у виробництві.

Актуальною задачею є не лише перероблення відходів, а й розроблення технологій багаторазової циклічної переробки первинного ПВХ, що забезпечують стабільність його властивостей. Це потребує раціоналізації складу композицій та використання ефективних фізичних модифікаторів, таких як стабілізаторів, лубрикантів, пластифікаторів і наповнювачів, які підвищують термостійкість полімеру та дозволяють уникнути його деградації під час повторного переплавлення. Розв'язання цього завдання має як наукову, так і практичну значущість, оскільки сприяє підвищенню екологічної безпеки та ресурсоефективності полімерної галузі.

Метою роботи є розроблення технології фізичної модифікації полівінілхлориду для забезпечення стабільності його властивостей у процесі циклічної переробки.

У відповідності до поставленої мети роботи вирішувалися такі завдання:

- провести системний аналіз проблем фізичної модифікації у технологічних процесах переробки ПВХ на основі сучасних літературних джерел, визначити наукові передумови та практичні обмеження багаторазової переробки;

- дослідити вплив різних типів фізичних модифікаторів, а саме стабілізаторів, пластифікаторів, наповнювачів і лубрикантів та їх комплексних поєднань на перебіг процесів циклічної переробки ПВХ, з оцінкою змін реологічних, термостабілізаційних і механічних властивостей композицій;

- встановити раціональні параметри фізичної модифікації ПВХ у процесі багаторазового переплавлення, що забезпечують стабільність структури, кольору та фізико-механічних характеристик полімеру при повторному термічному навантаженні;

- розробити технологічні схеми фізичної модифікації ПВХ, спрямовані на підвищення ефективності його циклічної переробки, з урахуванням реологічних закономірностей, стабілізаційних механізмів і вимог екологічної безпечності промислового впровадження.

Дослідні зразки ПВХ композицій у роботі отримували за одноетапною екструзійною схемою, що включала приготування суміші, грануляцію та формування стрічки. Компоненти композиції змішували у високошвидкісному міксері, після чого суміш переробляли на екструдері Ø25 мм, L/D = 16 для отримання грануляту. Гранулят висушували, а потім екстудували у стрічку.

Для оцінки впливу повторного перероблення проводили п'ять циклів переплавлення: готову стрічку подрібнювали на дробарці, висушували і знову екстудували в нову стрічку при тих самих параметрах.

У дослідженні застосовано два підходи до циклічної переробки - послідовну циклічну переробку (ПЦП), що передбачає багаторазове переплавлення первинної композиції, та послідовну змішану циклічну переробку (ПЗЦП), у якій до 20 мас. ч.. сировини становив стабілізований регенерат.

Реологічні властивості досліджували на реометрі RM-200C при температурах 170–190 °C із визначенням моменту опору та швидкості деструкції композиції. Показник течії розплаву (ПТР) визначали згідно з ASTM D1238 та ISO 1133-1. Густина зразків визначали за ISO 1183-1:2019 методом гідростатичного зважування.

Механічні властивості досліджували згідно з ISO 527-2:2012, визначали міцність та відносне видовження при розриві. Ударну в'язкість вимірювали методом Шарпі відповідно до ISO 179 та ASTM D256.

Кольориметричні характеристики (ступінь білизни, жовтизни та колірні координати) визначали за стандартом ASTM E1164, що дозволяло кількісно оцінити вплив термоокиснювальної деструкції під час багаторазового переплавлення.

Статистичну обробку даних проводили з використанням пакету програмного забезпечення OriginPro, визначаючи середні значення, стандартні відхилення та коефіцієнти варіації для кожної групи зразків.

Об'єкт дослідження: процес стабілізації полівінілхлориду під час циклічної переробки.

Предмет дослідження: фізична модифікація в технологічних процесах переробки полівінілхлориду.

У дисертаційній роботі отримано нові наукові результати, що розв'язують важливе науково-прикладне завдання, яке полягає у розробленні способів фізичної модифікації полівінілхлориду (ПВХ) у процесі його циклічної переробки з метою забезпечення стабільності фізико-хімічних, реологічних та механічних властивостей матеріалу при багаторазовому термічному навантаженні.

Основні результати, які характеризують наукову новизну, полягають у такому:

1. Досліджено стабілізацію ПВХ композицій під час їх переробки в режимі ПЦП ПЗЦП. Встановлено закономірності впливу поєднання стабілізатора і пластифікатора на термостабільність ПВХ-композицій у процесі послідовної циклічної переробки (ПЦП) та послідовної змішаної

циклічної переробки (ПЗЦП), що полягають в зниженні енергії активації течії ПВХ, що забезпечує відтермінування часу початку термоокиснювальної деструкції на 20–35%, а також зменшення швидкості деструкції на 0,6–0,8 %/хв модифікованих композицій.

2. Встановлено, що оброблений наповнювач карбонат кальцію виступає додатковим стабілізатором ПВХ в процесі циклічної переробки за рахунок наявного на поверхні шару стеарату кальцію та вільної стеаринової кислоти. Це дозволяє зберегти колір ПВХ композиції незмінним протягом 5 циклів переробки.

3. Досліджено вплив лубрикантів на енергію активації течії ПВХ композиції при циклічній переробці. Показано, що введення поліетиленового воску у кількості 0,5-1,0 мас. ч., ефірного лубриканту - 0,3-0,7 мас. ч. та амідного лубриканту - 0,2-0,5 мас. ч. дозволяє зберегти індекс жовтизни композиції на рівні, придатному до подальшого застосування. Результати дисертаційної роботи мають важливе прикладне значення для розвитку технологій переробки полівінілхлориду (ПВХ) у промисловості, оскільки забезпечують можливість багаторазового використання матеріалу без істотної втрати його функціональних властивостей. Розроблені технологічні рішення можуть бути впроваджені у виробництво профілів, труб, листових та плівкових матеріалів із підвищеною стабільністю до термічного старіння. Практичне значення результатів досліджень полягає:

1. Розроблено ефективну технологію фізичної модифікації та термічної стабілізації ПВХ-композицій, що забезпечує можливість їх багаторазової циклічної переробки (до 5 циклів) без істотної деградації полімерної структури. Запропонована технологія базується на введенні порошкової суміші функціональних добавок — стабілізаторів (4–5 мас. ч.), поліетиленових восків (0,5–1,0 мас. ч.), ефірних і амідних лубрикантів (0,3–0,7 мас. ч.), а також мінеральних наповнювачів (10–15 мас. ч.), що забезпечують збереження міцності при розтязі до 90–93 % та показника течії розплаву (ПТР) на рівні 2,1–2,3 г/10 хв після п'яти циклів переплавлення.

2. Розроблені рецептури стабілізації жорстких ПВХ композицій, що включають раціональне поєднання стабілізаторів (4,0 мас.ч.) та лубрикантів (0,5 мас.ч.), стабілізаторів (4,0 мас.ч.) і пластифікаторів (4,0 мас.ч.) та стабілізаторів (4,0 мас.ч.), пластифікаторів (4,0 мас.ч.) і наповнювачів (5 мас.ч.). Це забезпечує успішну багатократну змішану переробку ПВХ композицій без суттєвої зміни їхніх властивостей.

3. Розроблено технологічну схему здійснення фізичної модифікації ПВХ за допомогою порошкового модифікатора, адаптовану до промислових умов.

Розроблено метод фізичної модифікації ПВХ композицій, який пройшов апробацію в умовах реального виробництва на підприємствах України - ТОВ «Ластрен» та ТОВ «Екопласт центр». Апробація підтвердила ефективність застосованих добавок у реальних умовах переробки вторинної ПВХ сировини.

Наукові дослідження виконувались в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення», державний реєстраційний номер 0123U100731 з 01.2023 по 06.2027, науковий керівник Сова Н.В.

Результати досліджень впроваджені в освітній процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія, за освітньою програмою «Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів» на кафедрі хімічних технологій та ресурсозбереження КНУТД, використовуються при підготовці лекційних курсів, кваліфікаційних робіт магістрів.

**Ключові слова:** полівінілхлорид, фізична модифікація, циклічна переробка, послідовна циклічна переробка, послідовна змішана циклічна переробка, стабілізатор, лубрикант, пластифікатор, наповнювач, термостійкість, механічні властивості, реологія, вторинна сировина, екструзія, полімерні композити, модифікація, розривне навантаження.

## ABSTRACT

Savchuk A.P. Physical modification in technological processes of polyvinylchloride processing. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 16 – chemical and bioengineering in the specialty 161 chemical technologies and engineering. Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and applied problem, which consists in the development of methods for the physical modification of polyvinyl chloride (PVC) during its cyclic reprocessing in order to ensure the stability of the physicochemical, rheological, and mechanical properties of the material under repeated thermal loading.

The relevance of the research is determined by the need to develop effective technologies for cyclic PVC reprocessing that comply with the principles of sustainable development and the circular economy. PVC is one of the most widely used polymers, the waste of which poses a significant environmental challenge due to its low thermal stability and complex chemical composition. At the same time, the reuse of this material can substantially reduce the consumption of primary raw materials and energy costs in manufacturing.

An urgent task is not only the processing of PVC waste but also the development of technologies for the multiple cyclic reprocessing of virgin PVC that ensure the stability of its properties. This requires the rational optimization of composite formulations and the use of effective physical modifiers, such as stabilizers, lubricants, plasticizers, and fillers, which increase the thermal stability of the polymer and prevent its degradation during repeated remelting. Solving this problem has both scientific and practical significance, as it contributes to improving environmental safety and resource efficiency in the polymer industry.

The aim of the work is to develop a technology for the physical modification of polyvinyl chloride in order to ensure the stability of its properties during cyclic reprocessing.

In accordance with the stated aim, the following tasks were addressed:

- to perform a systematic analysis of the problems of physical modification in technological processes of PVC processing based on modern scientific literature, and to determine the scientific prerequisites and practical limitations of multiple reprocessing;
- to investigate the influence of various types of physical modifiers, namely stabilizers, plasticizers, fillers, and lubricants, as well as their combined effects, on the course of cyclic PVC reprocessing, with an assessment of changes in the rheological, thermostabilization, and mechanical properties of the composites;
- to establish rational parameters of PVC physical modification during repeated remelting that ensure the stability of the structure, color, and physicomechanical characteristics of the polymer under repeated thermal loading;
- to develop technological schemes of PVC physical modification aimed at increasing the efficiency of its cyclic reprocessing, taking into account rheological regularities, stabilization mechanisms, and environmental safety requirements for industrial implementation.

Experimental PVC composite samples were obtained using a single-stage extrusion scheme that included blend preparation, granulation, and tape formation. The composite components were mixed in a high-speed mixer, after which the mixture was processed on an extruder with a screw diameter of 25 mm and an L/D ratio of 16 to obtain granules. The granules were dried and subsequently extruded into a tape.

To evaluate the effect of repeated processing, five remelting cycles were carried out: the produced tape was crushed using a grinder, dried, and re-extruded into a new tape under identical processing conditions.

Two approaches to cyclic reprocessing were applied in the study: sequential cyclic processing (SCP), which involves repeated remelting of the primary composition, and sequential mixed cyclic processing (SMCP), in which stabilized recyclate constituted up to 20 parts by weight of the raw material.

Rheological properties were investigated using an RM-200C rheometer at temperatures of 170–190 °C with determination of torque and degradation rate. The melt flow rate (MFR) was measured in accordance with ASTM D1238 and ISO



1133-1 standards. The density of the samples was determined by the hydrostatic weighing method according to ISO 1183-1:2019.

Mechanical properties were evaluated in accordance with ISO 527-2:2012, determining tensile strength and elongation at break. Impact strength was measured by the Charpy method in accordance with ISO 179 and ASTM D256.

Colorimetric characteristics (whiteness index, yellowness index, and color coordinates) were determined according to ASTM E1164, which enabled quantitative assessment of the effect of thermo-oxidative degradation during repeated remelting.

Statistical data processing was carried out using the OriginPro software package, with determination of mean values, standard deviations, and coefficients of variation for each group of samples.

Object of research: the stabilization process of polyvinyl chloride during cyclic reprocessing.

Subject of research: physical modification in technological processes of polyvinyl chloride processing.

The dissertation presents new scientific results that solve an important scientific and applied problem related to the development of methods for the physical modification of polyvinyl chloride during cyclic reprocessing in order to ensure the stability of the physicochemical, rheological, and mechanical properties of the material under repeated thermal loading.

The main results characterizing the scientific novelty are as follows:

1. The stabilization of PVC composites during processing under SCP and SMCP conditions was investigated. Regularities of the influence of stabilizer–plasticizer combinations on the thermal stability of PVC composites during sequential cyclic and sequential mixed cyclic processing were established. These effects consist in a reduction of the activation energy of PVC melt flow, which delays the onset of thermo-oxidative degradation by 20–35 %, as well as a decrease in the degradation rate by 0.6–0.8 %/min for modified compositions.
2. It was established that surface-treated calcium carbonate acts as an additional

stabilizer of PVC during cyclic reprocessing due to the presence of a surface layer of calcium stearate and free stearic acid. This allows the color of PVC composites to remain unchanged for up to five processing cycles.

3. The influence of lubricants on the activation energy of PVC melt flow during cyclic reprocessing was studied. It was shown that the introduction of polyethylene wax in the amount of 0.5–1.0 phr, ester-based lubricants in the amount of 0.3–0.7 phr, and amide-based lubricants in the amount of 0.2–0.5 phr makes it possible to maintain the yellowness index of the composition at a level suitable for further application.

The results of the dissertation have significant practical importance for the development of PVC processing technologies in industry, as they ensure the possibility of multiple reuse of the material without a substantial loss of its functional properties. The developed technological solutions can be implemented in the production of profiles, pipes, sheets, and films with enhanced resistance to thermal ageing.

The practical significance of the research results is as follows:

1. An effective technology for the physical modification and thermal stabilization of PVC composites was developed, ensuring the possibility of their repeated cyclic reprocessing (up to five cycles) without significant degradation of the polymer structure. The proposed technology is based on the introduction of a powdered mixture of functional additives—stabilizers (4–5 phr), polyethylene waxes (0.5–1.0 phr), ester and amide lubricants (0.3–0.7 phr), and mineral fillers (10–15 phr)—which ensures the preservation of tensile strength at 90–93 % and a melt flow rate of 2.1–2.3 g/10 min after five remelting cycles.
2. Formulations for the stabilization of rigid PVC composites were developed, including rational combinations of stabilizers (4.0 phr) with lubricants (0.5 phr), stabilizers (4.0 phr) with plasticizers (4.0 phr), and stabilizers (4.0 phr) with plasticizers (4.0 phr) and fillers (5 phr). This ensures successful repeated mixed reprocessing of PVC composites without significant changes in their properties.

3. A technological scheme for the physical modification of PVC using a powdered modifier adapted to industrial conditions was developed.

A method for the physical modification of PVC composites was developed and tested under real production conditions at Ukrainian enterprises LLC “Lastren” and LLC “Ekoplast Center”. The trials confirmed the effectiveness of the applied additives under actual conditions of secondary PVC processing.

The scientific research was carried out within the framework of the initiative project “Development of Technology for Obtaining Composite Materials for Special Purposes”, state registration number 0123U100731, implemented from 01.2023 to 06.2027, under the supervision of Prof. N. V. Sova.

The research results have been introduced into the educational process for training specialists in specialty 161 “Chemical Technologies and Engineering” within the educational program “Chemical Technologies for Processing Polymer and Composite Materials” at the Department of Chemical Technologies and Resource Saving of KNUTD, and are used in the preparation of lecture courses and master’s qualification works.

**Keywords:** polyvinyl chloride (PVC), physical modification, cyclic reprocessing, sequential cyclic reprocessing (SCR), sequential mixed cyclic reprocessing (SMCR), stabilizer, lubricant, plasticizer, filler, thermal stability, mechanical properties, rheology, secondary raw materials, extrusion, polymer composites, modification, tensile strength.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Savchuk A., Fedoriv T. Determination of the influence of the thermostabilizer content on the cyclic processing of polyvinyl chloride. *Technology Audit and Production Reserves*. 2025. № 1 (81). P. 34–40. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2025.322887>. – особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу сучасних наукових джерел за тематикою дослідження, розробленні концепції та плануванні експериментальної частини роботи, визначенні методичного підходу до проведення випробувань, а також в оформленні наукової роботи, включно з обробкою, аналізом та узагальненням отриманих результатів.
2. Савчук А. П., Сова Н. В. Переробка полівінілхлориду в умовах циклічної економіки. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 3, С. 127-141. DOI: [10.30857/2786-5371.2024.3.10](https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.3.10). - особистий внесок автора полягає у формулюванні наукової проблематики дослідження та визначенні його мети і завдань, проведенні комплексного аналізу сучасних літературних джерел щодо методів переробки полівінілхлориду в контексті принципів циклічної економіки.
3. Савчук А. П., Федорів Т. Р. Дослідження процесів циклічної переробки ПВХ композитів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2025. № 1 (287). С. 77-82. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-77-82>. – особистий внесок автора полягає у постановці наукової задачі, визначенні мети та завдань дослідження, розробленні загальної експериментальної схеми та методичного підходу до вивчення процесів циклічної переробки ПВХ-композитів.
4. Савчук А. П., Сова Н. В. Вплив карбонату кальцію на процес багаторазової переробки ПВХ композитів. *Композиційні матеріали*. 2025. С. 105-111. DOI: [10.20535/iwscmm2025327326](https://doi.org/10.20535/iwscmm2025327326). – особистий внесок автора полягає у формулюванні наукової мети та завдань дослідження, розробленні методичного підходу до оцінювання впливу карбонату кальцію на процес багаторазової переробки ПВХ-композитів, плануванні та виконанні

експериментальної частини роботи.

5. Savchuk B. P., Savchuk A. P., Suvorov O. S. Composite fillers and cyclic processing of polymeric materials. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry., May 22th, 2024, P. 133-134. – особистий внесок автора полягає у формулюванні ідеї дослідження, аналізі сучасних літературних джерел щодо композиційних наповнювачів та циклічної переробки полімерів.
6. Савчук А. П., Дрьомін О. І., Дрьоміна Н. Ю., Сова Н. В. Технології вторинної переробки поліолефінів з покращеними оптичними властивостями. Перспективні полімерні матеріали і технології: тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції (м. Львів 24-28 вересня 2024 р.): у 1 т . Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2024. С. 84. Режим доступу: <https://drive.google.com/drive/folders/1kHzX8NZgVOTDtyBA3YoL302-0HDoX> – особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел щодо технологій вторинної переробки поліолефінів, розробленні методичного підходу до оцінювання оптичних властивостей перероблених матеріалів.
7. Савчук А. П., Сова Н. В. Проблеми та перспективи повторної переробки ПВХ. Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання: тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції (м. Київ, 18 жовтня 2023 р.) : у 1 т. Київ : Київський національний університет технологій та дизайну, 2023. С. 89-92. URL: [https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/26243/1/OSM\\_2023\\_%D0%A0089-092.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/26243/1/OSM_2023_%D0%A0089-092.pdf) – особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел, присвячених проблематиці вторинної переробки полівінілхлориду, розробленні концепції та структури експериментальної частини дослідження, а також у підготовці матеріалів до публікації.
8. Savchuk A. P., Plavan V. P., Sova N. V., Lyashok I. O. Influence of physical modifiers on cyclic recycling of PVC. Scientific research driving societal

transformation and sustainable future development : conference abstracts (Estonia, December 10–11, 2025). Estonia : AMES Science, 2025. URL: <https://ames-science.com/estonia/> – особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел, присвячених фізичній модифікації та циклічній переробці ПВХ, формуванні концепції дослідження, підготовці експериментальної частини та участі у підготовці матеріалів до публікації.

9. Савчук А.П., Плаван В.П., Сова Н.В., Савченко Б.М. ФІЗИЧНА МОДИФІКАЦІЯ В ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ, XII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» тези доповідей 26 – 27 травня 2022 року, м. Чернігів с. 230-231. - особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел, присвячених фізичній модифікації та циклічній переробці ПВХ, формуванні концепції дослідження, узагальненні результатів, формуванні висновків та участі у підготовці матеріалів до публікації.
10. Савченко, Б. М., Сова, Н. В., Савчук, А. П., Лімаз, Я. Є. Циклічна вторинна переробка полівінілхлориду // Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2023) : тези доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Т. 1. – Чернігів: НУ «Чернігівська політехніка», 2023. – С. 330. - особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел, присвячених фізичній модифікації та циклічній переробці ПВХ, формуванні концепції дослідження, підготовці експериментальної частини, узагальненні результатів, формуванні висновків та участі у підготовці матеріалів до публікації.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП .....	19
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД В НАПРЯМКУ СПОСОБІВ МОДИФІКАЦІЇ ПВХ В ПРОЦЕСІ ПЕРЕРОБКИ.....	26
1.1. ПВХ, властивості, застосування, особливості створення композицій .	26
1.1.1. Застосування ПВХ. ....	27
1.1.2. ПВХ добавки.....	29
1.1.3. Способи переробки ПВХ.....	32
1.1.4. Методи повторної переробки ПВХ. ....	33
1.1.5. Інноваційні технології переробки ПВХ.....	35
1.2. Вплив добавок на переробку ПВХ .....	36
1.2.1. Вплив пластифікаторів при переробці.....	36
1.2.2. Проблеми переробки термостабілізаторів ПВХ. ....	37
1.2.3. Проблеми, пов'язані з іншими добавками при переробці ПВХ. ....	38
1.2.4. Інші проблеми, пов'язані з процесом переробки ПВХ.....	39
1.2.5. Виклики та можливості для повторної переробки ПВХ.....	40
1.3. Способи модифікації ПВХ .....	42
Висновки до розділу 1 .....	44
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	46
2.1. Вихідні матеріали для досліджень .....	46
2.1.1. Полівінілхлорид. ....	47
2.1.2. Добавки. ....	49
2.2. Приготування зразків ПВХ-композитів та їх циклічна переробка .....	64
2.3.Методи досліджень .....	66
2.3.1. Реометричний аналіз.....	67

2.3.2. Визначення показника течії розплаву.....	72
2.3.3. Визначення густини ПВХ композитів. ....	72
2.3.4. Визначення механічних властивостей при розтязі. ....	73
2.3.5. Ударна в'язкість. ....	74
2.3.6. Визначення кольору, ступеню білизни та жовтизни ПВХ. ....	74
2.3.7. Статистична обробка даних. ....	75
Висновки до розділу 2 .....	77
<b>РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТАБІЛІЗАТОРУ, ЛУБРИКАНТУ ТА НАПОВНЮВАЧА НА ЗДАТНІСТЬ ПВХ ДО ЦИКЛІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ...</b>	<b>79</b>
3.1. Вплив термостабілізатору .....	80
3.1.1. Вплив стабілізатору в процесі ПЦП.....	81
3.1.2. Вплив стабілізатору в процесі ПЗЦП.....	103
3.2. Вплив лубриканту .....	108
3.2.1. Вплив лубриканту в процесі ПЦП.....	109
3.2.2. Вплив лубриканту в процесі ПЗЦП.....	121
3.3. Вплив наповнювача .....	124
3.3.1. Вплив наповнювача в процесі ПЦП.....	126
3.3.2. Вплив наповнювача в процесі ПЗЦП.....	135
Висновок до розділу 3 .....	139
<b>РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПЛЕКСНОГО ПОЄДНАННЯ ФІЗИЧНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ЗДАТНІСТЬ ПВХ ДО ЦИКЛІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ.....</b>	<b>142</b>
4.1. Вплив пластифікатору .....	142
4.1.1. Вплив типу пластифікатору. ....	143
4.1.2. Вплив пластифікатору диоктилтерафталату .....	150
4.2. Дослідження впливу комплексного поєднання фізичних модифікаторів на здатність ПВХ до циклічної переробки .....	156



4.3. Вплив регенерату на циклічну переробку первинного ПВХ композиту .....	161
Висновок до розділу 4 .....	169
<b>РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ</b> .....	<b>172</b>
5.1. Метод введення ПВХ пластифікатору через сухий концентрат .....	172
5.2. Технологія застосування фізичної модифікації у процесі переробки труби з ПВХ .....	176
5.3. Технологія застосування фізичної модифікації у процесі переробки профілю з ПВХ .....	179
5.4. Приклади застосування створеної добавки в інших технологіях ПВХ .....	183
Висновок до розділу 5 .....	187
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	<b>190</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	<b>192</b>
<b>ДОДАТКИ</b> .....	<b>210</b>

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

ПВХ - Полівінілхлорид

ПЦП - Послідовна циклічна переробка

ПЗЦП - Послідовна змішана циклічна переробка

К/Ц - Кальцій цинковий стабілізатор

Б/Ц - Барій цинковий стабілізатор

М/О - Метил олово меркаптид

ПТР - показник течії розплаву

ДОА - Диоктиладипінат

ДОТФ - Диоктилтерафталат

## ВСТУП

Попри широку сферу застосування та функціональні переваги, ПВХ має суттєвий недолік - низьку термостабільність. Деструкція матеріалу починається вже при температурі 140 °С, тоді як більшість процесів його переробки відбувається у діапазоні 160-200 °С. З метою запобігання деструктивним процесам до ПВХ вводять стабілізаційні добавки, які здатні нейтралізувати хлороводень і пригнічувати автокаталітичні реакції його виділення. Найчастіше для цієї мети використовують солі металів, металеві мила та органоолов'яні сполуки. Крім того, багато стабілізаторів також виконують роль лубрикантів, що сприяє зменшенню тертя і зносу обладнання.

Незважаючи на тривалий термін служби виробів із ПВХ, який може сягати десятків років, обсяги його відходів неухильно зростають, що зумовлює потребу у їх ефективній утилізації. Основні стратегії переробки ПВХ включають механічну переробку та рециклінг до сировинного рівня. Під час механічної переробки відходи очищують, подрібнюють і в подальшому змішують із первинним матеріалом, зазвичай у межах до 30 мас. частин. Найзручніше це реалізується безпосередньо на виробничих підприємствах, де генеруються залишки матеріалу. Водночас при переробці відпрацьованих виробів, що вже були в експлуатації, постає необхідність очищення та корекції складу шляхом додавання нових функціональних компонентів.

Існує стійке упередження щодо обмеженої здатності ПВХ до повторної переробки, що пояснюється його чутливістю до термічної деструкції. Проте використання ефективних стабілізаторів дозволяє значно розширити межі повторного використання матеріалу. Слід враховувати, що окрім стабілізаторів, у складі ПВХ-композицій присутні мастила, модифікатори реологічних і механічних властивостей, а також значні кількості наповнювачів, таких як карбонат кальцію, тальк чи діоксид титану. Ці компоненти забезпечують можливість цілеспрямованого регулювання характеристик матеріалу відповідно до умов експлуатації.

Переробка ПВХ може забезпечити до 90 % енергозбереження в порівнянні з виробництвом із первинної сировини, що сприяє зменшенню

викидів CO<sub>2</sub>. Особливо ефективним є повторне використання відходів, отриманих безпосередньо на підприємстві. Дослідження доводять, що жорсткий непластифікований ПВХ здатен витримати декілька циклів обробки без помітної втрати властивостей. Якщо ж матеріал частково деградує, його все одно можна змішати з первинним ПВХ у кількості понад 30 мас. частин без суттєвого погіршення властивостей.

Альтернативою механічному рециклінгу є хімічна або термічна переробка ПВХ, особливо у випадках, коли механічне відновлення є технічно неможливим або економічно недоцільним. При цьому мета полягає в тому, щоб повернути сировинні компоненти або отримати енергію. Методи термічної переробки, зокрема піроліз, газифікація, спалювання, спрямовані на вилучення хлорвмісних сполук. Проте технологічні складнощі, пов'язані з наявністю стабілізаторів і пластифікаторів, ускладнюють широке застосування таких методів через ризик утворення шкідливих продуктів, включно з діоксинами.

Поширеним викликом є корозія обладнання, пов'язана з утворенням кислотних газів під час термічного розкладу, тому контроль за умовами термічної утилізації є критично важливим. На фоні зростаючої кількості відходів ПВХ дедалі актуальнішою стає задача розробки ефективних підходів до їх повторної та циклічної переробки в рамках сталого розвитку.

Однією з головних умов ефективної переробки є раціональний вибір концентрацій технологічних добавок, передусім стабілізаторів. Надмірна їх кількість призводить до надмірного змащення, що унеможливає формування виробу, а недостатній вміст - до деструкції полімеру вже під час першого циклу переробки. Через високу вартість стабілізаторів виробники прагнуть мінімізувати їх кількість, що ускладнює багаторазове використання ПВХ. У цьому контексті важливим напрямом досліджень є раціоналізація складу ПВХ-композитів, що дозволить його циклічну переробку.

**Актуальність теми.** Актуальність дослідження обумовлена потребою в розробці нових технологій циклічної переробки ПВХ. Важливою проблемою є не тільки циклічна переробка існуючих відходів ПВХ, а й впровадження

сучасних технологій циклічної переробки первинного ПВХ.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Наукові дослідження виконувались в рамках ініціативної тематики «Розробка технології одержання композитних матеріалів спеціального призначення» Державний реєстраційний номер 0123U100731, 01.2023–06.2027, науковий керівник Сова Н.В.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розроблення технології фізичної модифікації полівінілхлориду для забезпечення стабільності його властивостей у процесі циклічної переробки.

У відповідності до поставленої мети роботи вирішувалися такі завдання:

- провести системний аналіз проблем фізичної модифікації у технологічних процесах переробки полівінілхлориду на основі сучасних літературних джерел, визначити наукові передумови та практичні обмеження багаторазової переробки;

- дослідити вплив різних типів фізичних модифікаторів, а саме стабілізаторів, пластифікаторів, наповнювачів і лубрикантів та їх комплексних поєднань на перебіг процесів циклічної переробки ПВХ, з оцінкою змін реологічних, термостабілізаційних і механічних властивостей композицій;

- встановити раціональні параметри фізичної модифікації ПВХ у процесі багаторазового переплавлення, що забезпечують стабільність структури, кольору та фізико-механічних характеристик полімеру при повторному термічному навантаженні;

- розробити технологічні схеми фізичної модифікації ПВХ, спрямовані на підвищення ефективності його циклічної переробки, з урахуванням реологічних закономірностей, стабілізаційних механізмів і вимог екологічної безпечності промислового впровадження.

**Об'єкт дослідження:** процес стабілізації полівінілхлориду під час циклічної переробки.

**Предмет дослідження:** фізична модифікація в технологічних процесах переробки полівінілхлориду.

**Методи дослідження.** Дослідні зразки ПВХ композитів отримували

методом екструзії, що забезпечувало відтворюваність технологічних параметрів та можливість оцінити вплив фізичних модифікаторів на властивості матеріалу.

Для дослідження термодеструктивних процесів у ПВХ-композиціях проводили реометричний аналіз у камері реометра RM-200C при температурах 170–190 °C, визначаючи момент опору плавлення та швидкість деструкції полімеру.

Показник течії розплаву (ПТР) визначали відповідно до стандартів ASTM D1238 та ISO 1133-1, що дало змогу оцінити вплив фізичної модифікації на перероблюваність матеріалу.

Густину зразків встановлювали методом гідростатичного зважування згідно зі стандартом ISO 1183-1:2019, що забезпечувало точність оцінки структурних змін полімерної матриці після багаторазового переплавлення.

Механічні властивості досліджували згідно зі стандартом ISO 527-2:2012, визначаючи міцність при розтязі та відносне видовження при розриві. Ударну в'язкість оцінювали методом Шарпі відповідно до ISO 179 та ASTM D256.

Кольорометричні характеристики (ступінь білизни, жовтизни та координати кольору) визначали за стандартом ASTM E1164, що дозволяло кількісно оцінити ступінь термоокиснювальної деструкції ПВХ-композицій при багаторазовій переробці.

Статистичну обробку експериментальних даних здійснювали з використанням програмного пакета OriginPro, визначаючи середні значення, стандартні відхилення та коефіцієнти варіації для кожної серії зразків, що забезпечувало достовірність і відтворюваність результатів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У роботі отримано нові результати, що мають наукову новизну та розширюють уявлення про закономірності фізичної модифікації полівілхлориду в процесах циклічної переробки.

1. Досліджено стабілізацію ПВХ композицій під час їх переробки в режимі ПЦП ПЗЦП. Встановлено закономірності впливу поєднання стабілізатора

і пластифікатора на термостабільність ПВХ-композицій у процесі послідовної циклічної переробки (ПЦП) та послідовної змішаної циклічної переробки (ПЗЦП), що полягають в зниженні енергії активації течії ПВХ, що забезпечує відтермінування часу початку термоокиснювальної деструкції на 20–35%, а також зменшення швидкості деструкції на 0,6–0,8 %/хв модифікованих композицій.

2. Встановлено, що оброблений наповнювач карбонат кальцію виступає додатковим стабілізатором ПВХ в процесі циклічної переробки за рахунок наявного на поверхні шару стеарату кальцію та вільної стеаринової кислоти. Це дозволяє зберегти колір ПВХ композиції незмінним протягом 5 циклів переробки.
3. Досліджено вплив лубрикантів на енергію активації течії ПВХ композиції при циклічній переробці. Показано, що введення поліетиленового воску у кількості 0,5-1,0 мас. ч., ефірного лубриканту - 0,3-0,7 мас. ч. та амідного лубриканту - 0,2-0,5 мас. ч. дозволяє зберегти індекс жовтизни композиції на рівні, придатному до подальшого застосування.

**Практичне значення одержаних результатів.** Практичне значення результатів досліджень полягає:

1. Розроблено ефективну технологію фізичної модифікації та термічної стабілізації ПВХ-композицій, що забезпечує можливість їх багаторазової циклічної переробки (до 5 циклів) без істотної деградації полімерної структури. Запропонована технологія базується на введенні порошкової суміші функціональних добавок — стабілізаторів (4–5 мас. ч.), поліетиленових восків (0,5–1,0 мас. ч.), ефірних і амідних лубрикантів (0,3–0,7 мас. ч.), а також мінеральних наповнювачів (10–15 мас. ч.), що забезпечують збереження міцності при розтязі до 90–93 % та показника течії розплаву (ПТР) на рівні 2,1–2,3 г/10 хв після п'яти циклів переплавлення.
2. Розроблені рецептури стабілізації жорстких ПВХ композицій, що включають раціональне поєднання стабілізаторів (4,0 мас.ч.) та лубрикантів (0,5 мас.ч.), стабілізаторів (4,0 мас.ч.) і пластифікаторів (4,0

мас.ч.) та стабілізаторів (4,0 мас.ч.), пластифікаторів (4,0 мас.ч.) і наповнювачів ( 5 мас.ч.). Це забезпечує успішну багатократну змішану переробку ПВХ композицій без суттєвої зміни їхніх властивостей.

3. Розроблено технологічну схему здійснення фізичної модифікації ПВХ за допомогою порошкового модифікатору, адаптовану до промислових умов.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем проведено вибір та обґрунтування компонентів ПВХ композитів. Здобувач особисто виконував експерименти, які включали підготовку зразків до реометричного аналізу та визначення реологічних та фізико механічних властивостей ПВХ композитів. Експериментальна частина дослідження охоплювала широкий спектр випробувань, від вимірювання показника течії розплаву ПВХ композитів до визначення їх кольору в процесі циклічної переробки. Здобувачем зроблено ретельний аналіз зібраних даних, що дозволило виявити залежності між компонентами їх кількісним та якісним складом та їх впливом на термостабільність в процесі циклічної переробки. Особлива увага приділялася вивченню впливу різних типів фізичних модифікаторів на здатність до циклічної переробки ПВХ композитів. На підставі отриманих результатів здобувач сформулював ряд нових наукових ідей, що роблять можливою циклічну переробку ПВХ. Ці ідеї мають потенціал для практичного застосування в переробці відходів ПВХ.

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні результати дисертаційних досліджень представлялись на міжнародних та всеукраїнських конференціях: Всеукраїнська наукова конференція "Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання" 18 жовтня 2023 р. Київ, Україна; V Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні полімерні матеріали і технології» 24-28 вересня 2024 р. Львів, Україна; VI-й студентський сателітний регіональний симпозіум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії» 22 травня 2024р. Київ, Україна;

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 10 наукових робіт,



зокрема 2 статті у фахових виданнях, 1 стаття у науковому виданні, що входить до науково-метричної бази Scopus, 7 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 215 сторінок. Дисертація містить 82 таблиці, 20 рисунків, бібліографію, яка включає 140 посилань на праці вітчизняних і зарубіжних авторів та 3 додатки.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД В НАПРЯМКУ СПОСОБІВ МОДИФІКАЦІЇ ПВХ В ПРОЦЕСІ ПЕРЕРОБКИ

### 1.1. ПВХ, властивості, застосування, особливості створення композицій

Полівінілхлорид (ПВХ) це один з найпоширеніших пластиків, який вирізняється тривалим терміном експлуатації та поєднує в собі високі механічні, електричні, хімічні й термічні характеристики[1-9]. Залежно від методу синтезу, складу рецептури та технологічного процесу переробки, можна виготовляти як жорсткі, так і м'які ПВХ-матеріали, прозорі або кольорові, придатні до застосування в температурному діапазоні від -50 до +80 °С. У країнах Європи щорічне виробництво ПВХ становило близько 5,5 мільйонів тонн[10].

Основною структурною одиницею ПВХ є мономер вінілхлорид. Його вперше синтезував Реньо в 1835 році, а полімеризацію за участю сонячного світла описав Бауман у 1872 році. Промислове виробництво цього полімеру стартувало у 1930-х роках у Німеччині та США. Щоб синтезувати ПВХ використовують нафтову або газову сировину (етилен) разом із натрій хлоридом, який добувається з соляних родовищ. Після електролізу утворюється хлор, який у кілька стадій реагує з етиленом для отримання мономеру – вінілхлориду.

Полімеризація вінілхлориду може здійснюватися трьома основними методами: суспензійним (приблизно 80% загального виробництва), емульсійним та масовим (блочним) по 10% кожен. Окрему групу становить ПВХ, виготовлений пластизольною технологією, що базується на мікросуспензійній полімеризації, яка, залежно від умов, може бути варіантом суспензійного чи емульсійного способу. Існують також методи полімеризації в масі при високому тиску та в газовій фазі при низькому тиску, які дозволяють отримати полімер із високою прозорістю та чистотою.

Під час полімеризації вуглеводневі ланки приєднують мономерні фрагменти, що містять атоми хлору, у різних тактичних положеннях - ізотактичному або синдіотактичному. При зниженні температури

полімеризації зростає частка синдіотактичних фрагментів: при 70 °С - 52%, а при 50 °С - вже 56%. Такі фрагменти сприяють утворенню поперечних зшивок, які забезпечують еластичність при додаванні пластифікаторів. Структура ПВХ має близько 10% кристалічності, що хоч і не є ідеальною, все ж суттєво впливає на властивості жорстких композицій. Кристалічні області плавляться при 260 °С, тоді як обробка полімеру зазвичай відбувається при 160-200 °С через його обмежену термостабільність, тому в оброблюваному жорсткому ПВХ залишаються кристалічні зшивки.

ПВХ, виготовлений емульсійним або мікросуспензійним методом, має частинки з гладкою поверхнею розміром приблизно 1 мкм. Натомість суспензійна та масова полімеризація дає пористі частинки, які можуть бути до 100 разів більшими. Це пояснює, чому тонкі плівки без зернистості можливо виготовляти лише з емульсійного або мікросуспензійного ПВХ.

Асортимент марок ПВХ класифікується за рядом параметрів: ступінь полімеризації, структура частинок, їх форма та розмір, рівень залишкового мономеру, вміст співполімерів та функціональних добавок тощо. Це створює умови для широкого вибору рецептур, методів переробки та властивостей готових матеріалів.

Оцінка ступеня полімеризації ПВХ здійснюється через константу Фікентчера (КФ), яка для комерційних марок варіює від 50 до 98. Для суспензійного ПВХ зазвичай застосовують КФ 60, 64 - 66 або 70-72, тоді як для емульсійного 64-72.

У промисловості на основі ПВХ виробляють два основні типи пластмас:

Жорсткі (вініпласт) які не містять або містять незначну кількість пластифікаторів (до 10%), застосовуються для виготовлення труб, профілів, зварювального прутка.

М'які (пластикати та пластизолі) містять значну кількість пластифікаторів (до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ у випадку пластикатів), або являють собою колоїдні суспензії ПВХ у пластифікаторі (пластизолі), де його частка становить 30–80%.

**1.1.1. Застосування ПВХ.** Полівінілхлорид є одним із найпоширеніших

термопластичних матеріалів, що використовується в широкому спектрі промислових і побутових сфер. Завдяки своїй високій міцності, стійкості до впливу навколишнього середовища, невеликій вазі та універсальності, ПВХ став незамінним матеріалом у багатьох галузях (рис. 1.1).

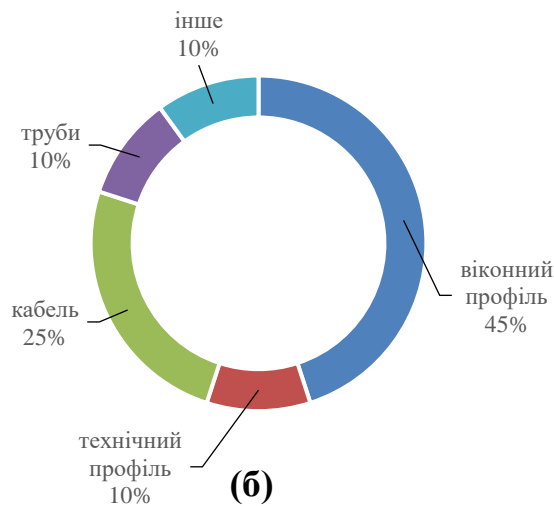
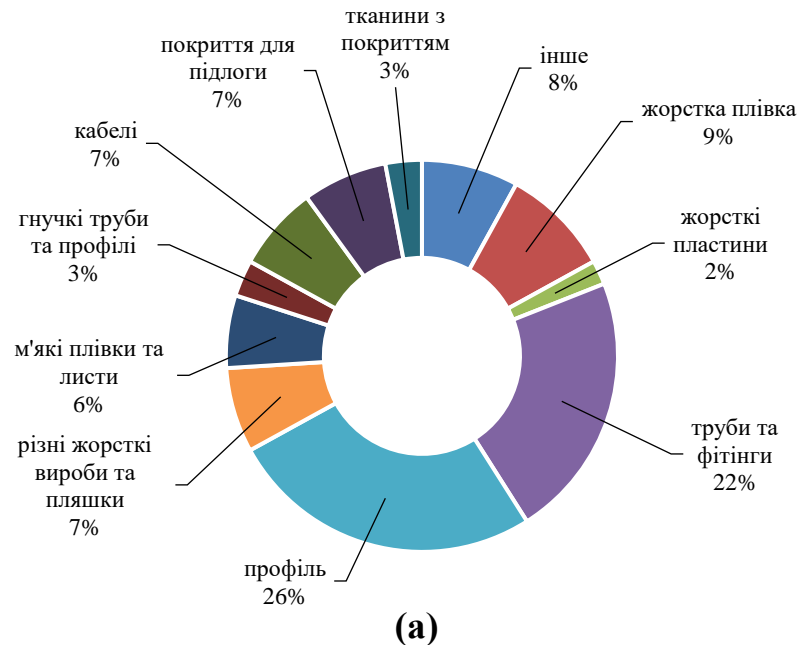


Рисунок 1.1 – Сфери застосування ПВХ та їх розподіл: (а) ЄС; (б) Україна[11]

Основними напрямками використання ПВХ є будівництво, автомобілебудування, виробництво трубопроводів, кабельна промисловість, а

також виготовлення різноманітних побутових товарів. Найбільшу частку споживання ПВХ становить будівельна галузь понад 75% від загального обсягу його застосування, зокрема у вигляді віконних та дверних профілів, труб, облицювальних панелей, покрівельних мембран та інших матеріалів з терміном служби понад 10 років.

У Європі основними споживачами ПВХ є будівництво, транспортна промисловість, пакувальні технології та електротехнічна галузь. Наприклад, у країнах Західної Європи понад 60% усього виробленого ПВХ використовується саме у будівельному секторі [12, 13].

**1.1.2. ПВХ добавки.** До складу рецептур ПВХ входить велика кількість функціональних добавок, що забезпечують перероблюваність матеріалу та регулюють властивості готових виробів. Основними компонентами є пластифікатори, наповнювачі, пігменти, барвники, термо- та світлостабілізатори, модифікатори ударної міцності, антиблокуючі та розділювальні агенти, ковзаючі компоненти, антистатика, вогнезахисні речовини, мастила, процесінгові добавки, модифікатори температур деформації, спінювачі, агенти проти запотівання, зшивальні агенти, адгезійні промоутери, оптичні відбілювачі, біоцидні та фунгіцидні засоби, магнітні компоненти, флексибілізатори, нуклеатори тощо [14]. Приклади стандартних рецептур ПВХ композицій наведені у таблицях (Таблиці 1.1-1.4) [15].

Таблиця 1.1 – Рецептура жорсткої ПВХ композиції для виготовлення віконного профілю

Компонент	Марка	Кількість, мас. ч.
ПВХ	К70	100
Крейда	-	5
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	3.5
Модифікатор ударостійкості, акрил	DL 55	5
Модифікатор переробки, акрил середньої молекулярної маси	DL 125	0.5
Оксид титану	Kronos 1220	2.5

Таблиця 1.2 – Рецептатура частково пластифікованої ПВХ композиції для виготовлення кутника будівельного з перфорацією

Компонент	Марка	Кількість, мас. ч.
ПВХ	K67	100
Крейда	-	60
Стабілізатор, свинець	BP SMS 318 R/5	4
Модифікатор переробки, акрил середньої молекулярної маси	DL 125	0.4
Двуокис титану	R 218	1
Лубрикант зовнішній ПЕ віск	BL R 381	0.4
Лубрикант внутрішній, ефірний віск	BL LTP	0.2
Пластифікатор, ДОТФ	Ergoplast TDO	5

Таблиця 1.3 – Рецептатура ПВХ пластикату для виготовлення кабельної оболонки

Компонент	Марка	Кількість, мас. ч.
ПВХ	K70	100
Крейда	-	50
Стабілізатор, кальцій цинк	BP MC 92807KA	3
Лубрикант зовнішній, ПЕ віск.	BL R 381	0.2
Епоксидована соєва олія	BL LSA	1.5
я	Ergoplast TDO	70
Оптичний відбілювач	-	~ 0.1
Борат цинку	-	~ 0.1

Таблиця 1.4 – Рецептатура ПВХ пластизолу для виготовлення покриття робочих рукавиць

Компонент	Марка	Кількість, мас. ч.
ПВХ емульсійний	EP703	100
Крейда	-	25
Пластифікатор, ДОТФ	Ergoplast TDO	70
Епоксидована соєва олія	BL LSA	2
Стабілізатор, кальцій цинк	BS NT 170	0.5

Пластифікатори додають з метою забезпечення гнучкості та еластичності ПВХ-виробів. Такі композиції використовуються в кабельній ізоляції, плівках, м'яких меблях, іграшках, трубках, а також у медичних

виробах, зокрема, в пакетах для зберігання крові [16]. Найчастіше застосовуються фталати, зокрема ді-(2-етилгексил)фталат (DEHP), які можуть поєднуватись з хлорованими парафінами для посилення ефекту [17].

Стабілізатори є обов'язковими як для жорстких, так і для м'яких композицій, адже захищають полімер від деструкції, пов'язаної з впливом температури та ультрафіолету. Без них полімерна матриця швидко руйнується з виділенням HCl, що призводить до пожовтіння та втрати міцності [18, 19]. Типовими стабілізаторами є сполуки свинцю, кальцію, олова, цинку, барію, рідше – кадмію. До них належать, зокрема, карбонати, стеарати, сульфати, лаурати відповідних металів [20].

Попри високу вогнестійкість жорсткого ПВХ, вміст м'яких добавок може суттєво знижувати цю властивість. Тому до пластифікованих композицій часто додають антипірени або спеціальні вогнезахисні наповнювачі. Щоб забезпечити самозгасання, частка вогнезахисного пластифікатора повинна становити не менше 20 % [21].

Кількість стабілізаторів у рецептурі залежить від призначення виробу і зазвичай становить від 1 до понад 8 частин на 100 мас. ч. ПВХ. Наприклад, для кабельної ізоляції можливе використання високих доз стабілізаторів свинцю для досягнення термостійкості. Підбір стабілізаційної системи визначається не лише вартістю та ефективністю, а й факторами екологічної та токсикологічної безпеки (особливо при використанні у медицині чи харчовій упаковці), прозорістю та сумісністю з іншими компонентами рецептури [22].

Окрім вищезазначеного, рецептури ПВХ можуть включати: інертні наповнювачі (наприклад, крейду) для здешевлення та регулювання механічних властивостей; пігменти та барвники для досягнення необхідного кольору; спінювачі, що формують пінну структуру (наприклад, у шпалерах чи штучній шкірі); мастила, що зменшують тертя та перегрів під час переробки; полімерні добавки, які покращують ударостійкість [23].

Широка застосовність ПВХ обумовлює його присутність у великій кількості виробів різного призначення, що в результаті формують потоки відходів зі складним хімічним складом. Через присутність застарілих

небезпечних добавок (наприклад, фталатів, як біс-(2-етилгексил) фталат, дибутилфталат, діізобутилфталат та бензилбутилфталат) переробка таких матеріалів ускладнена. Багато з цих речовин підпадають під регламент ЄС REACH, який забороняє або обмежує їх використання [24]. Також спалювання ПВХ-відходів є екологічно чутливим процесом, адже може супроводжуватись утворенням діоксинів, хлоридів та твердих залишків, що містять важкі метали [25]. У зв'язку з цим у багатьох країнах світу законодавство дедалі частіше обмежує захоронення та експорт ПВХ-відходів [26].

**1.1.3. Способи переробки ПВХ.** ПВХ переробляється у вироби різними технологічними методами, серед яких ключовими є екструзія, каландрування, лиття під тиском (інжекційне формування), видувне формування, ламінування, ротаційне формування, термоформування, спікання, виготовлення композитів, кабелів, герметиків, а також нанесення пастоподібних покриттів на тканини та волокна [27,28].

Видувне формування застосовується переважно для виготовлення порожнистих пластикових виробів, зокрема пляшок і контейнерів. Технологія включає етап створення преформи, яка в подальшому роздувається у формі. Існують різні підвиди: екструзійно-видувне, інжекційно-видувне та розтяжно-видувне формування. Хоча метод частіше використовується для кристалічних полімерів (наприклад, ПЕТ), двохосьова орієнтація може покращити механічні характеристики і у випадку ПВХ [29]. Перевагами ПВХ є прозорість, хімічна стійкість, бар'єрні властивості до кисню та низька газопроникність. Водночас недоліками є низька теплостійкість і обмежена ударна міцність, які компенсуються шляхом модифікації складу, наприклад, додаванням акрилових ударостійких модифікаторів і стабілізаторів [30]. Типова рецептура включає ПВХ з низькою або середньою молекулярною масою, ударостійкий модифікатор, оброблювальні добавки, мастила та термостабілізатори.

Каландрування застосовується для виготовлення плівок, листів, підлогових покриттів, басейнових підкладок, покрівельних мембран, піноматеріалів і штучної шкіри. Для цього використовуються склади з ПВХ середньої або високої молекулярної маси, пластифікаторами (здебільшого



фталати), карбонатом кальцію як наповнювачем, термостабілізаторами (наприклад, металеві мила), лубрикантами (стеарати, стеаринова кислота) та епоксидованими маслами, фосфітами чи перхлоратом натрію як допоміжними стабілізаторами [31]. Остаточна рецептура залежить від призначення виробу.

Екструзія є наймасовішим методом переробки ПВХ, особливо у сфері будівельних матеріалів. Виробляються труби, віконні та дверні профілі, жалюзі, панелі, листи, сайдинг, гнучкі трубки, шланги, прокладки, а також спінені вироби [32]. Переважно застосовуються жорсткі рецептури без пластифікаторів, хоча для спеціалізованих виробів (медичні трубки, іригаційні системи) використовуються гнучкі або напівжорсткі формули. Медичні та харчові вироби потребують використання сировини, схваленої регуляторними органами (наприклад, FDA).

Інжекційне формування (лиття під тиском) використовується для виготовлення деталей складної геометрії, таких як фітинги, муфти та іграшки [33].

Пластизолі та латекси ПВХ застосовують у покриттях для тканин, армування цементних виробів, виготовлення дихаючих матеріалів і волокон з ПВХ-покриттям (наприклад, для спортивного спорядження) [16].

ПВХ-композити формують шляхом додавання до полімерної матриці порошкових або волокнистих наповнювачів. До волокнистих належать целюлозні волокна, до порошкових — сажа, глина, деревне борошно, слюда, скляні мікросфери, поліпірол, тригідрат оксиду алюмінію, наночастинки карбонату кальцію тощо [20]. Наповнювачі покращують механічну міцність, ударну в'язкість, теплопровідність, електропровідність, вогнестійкість та знижують водонепроникність. Наприклад, тальк і слюда зменшують водопоглинання, технічний вуглець підвищує провідність, а деревне борошно надає виробам деревоподібної фактури. Виробництво таких композитів зазвичай реалізується через екструзію або лиття під тиском і вимагає ретельно підібраної рецептури [34].

**1.1.4. Методи повторної переробки ПВХ.** До традиційних методів, які вже використовуються для переробки відходів ПВХ, можна віднести

механічну переробку [35], переробку сировини та гідротермічну обробку [36]. Ці методи знайшли широке застосування в промисловості для вирішення проблеми поводження з відходами ПВХ [37]. Однак важливо визнати обмеження, пов'язані з цими традиційними підходами [38]. Розуміючи пов'язані з цим обмеження, можна дослідити можливості для вдосконалення та необхідність інноваційних рішень у галузі переробки ПВХ.

Механічна переробка є найбільш поширеним методом обробки ПВХ-відходів, який включає сортування, подрібнення та грануляцію з метою отримання вторинної сировини пластівців r-PVC [35, 39]. Для підвищення ефективності застосовуються сучасні технології, зокрема автоматизоване оптичне сортування та ближній інфрачервоний аналіз (NIR) [40]. Основними обмеженнями є наявність домішок, деградація полімерного ланцюга та залежність від стабільного постачання однорідної сировини [41]. Це призводить до зниження якості отриманого матеріалу та обмежує сфери його використання. Проте розвиток технологій сортування, удосконалення параметрів подрібнення і підвищення контролю якості дозволяють значно поліпшити стабільність і чистоту r-PVC [42, 43].

Хімічна переробка передбачає розщеплення ПВХ на мономери або хімічні проміжні продукти для подальшого використання як сировини [44]. Серед основних методів піроліз, газифікація, гідротермічна обробка та сольволиз [45]. Піроліз відбувається при 250–800 °C із дегідрохлоруванням ПВХ та утворенням вінілхлориду, синтез-газу й палива [46]. Газифікація перетворює ПВХ у синтез-газ, що використовується у виробництві метанолу, аміаку чи як джерело енергії [47,48]. Сольволиз гідроліз або метаноліз полімеру з отриманням цінних хімічних компонентів [45,49]. Попри значні переваги, методи хімічної переробки потребують раціоналізації через високу енергоємність і складність промислової реалізації [50, 51].

Гідротермічна переробка базується на дії високих температур і тиску в присутності води або пари, що сприяє розщепленню полімерних ланцюгів ПВХ [49, 52]. Її перевагою є здатність переробляти змішані та складні матеріали, включаючи стабілізатори й пластифікатори [53]. Недоліки високе

енергоспоживання, утворення побічних продуктів і труднощі масштабування процесу [54]. Поточні дослідження спрямовані на раціоналізацію параметрів реакції та впровадження енергоощадних систем.

**1.1.5. Інноваційні технології переробки ПВХ.** Сучасні напрями включають методи розчинення та екстракції, електрохімічну переробку і адитивне виробництво (3D-друк) [55, 56]. Розчинення та екстракція базуються на вибіркового розчиненні ПВХ у розчинниках для його відділення від інших компонентів композитів [57, 58]. Замість токсичних органічних розчинників нині розробляються екологічні альтернативи, зокрема іонні рідини та біорозчинники [59]. Електрохімічна переробка використовує електричний струм для дисоціації ПВХ на хлор і вуглець, що дозволяє одержувати продукти високої чистоти при низьких температурах [55, 60]. Метод є енергоефективним і придатним для різних видів термопластів, але потребує вдосконалення електродних матеріалів і конфігурацій реакторів [61]. Адитивне виробництво відкриває можливість прямого використання подрібненого ПВХ-відходу як сировини для 3D-друку, створюючи замкнутий цикл переробки [62]. Це дає змогу зменшити споживання первинного ПВХ і викиди CO<sub>2</sub>, проте потребує подальшої раціоналізації властивостей матеріалу та стандартизації продукції [63].

Біологічна переробка (ферментативна деградація) використовує мікроорганізми або ферменти для розкладання ПВХ на простіші сполуки [45, 64]. Метод екологічно чистий, енергоефективний і відповідає принципам циркулярної економіки [65, 66]. Дослідження спрямовані на пошук мікроорганізмів, здатних ефективно розкласти ПВХ, і раціоналізацію умов процесу (температура, рН, доступ кисню) [67, 68]. Цей напрям залишається експериментальним, але має значний потенціал для екологічно безпечної утилізації пластикових відходів.

Хімічний апсайклінг перспективний підхід, що передбачає розкладання ПВХ на мономери та їх повторне використання для створення матеріалів із покращеними властивостями [69, 70]. Основні процеси включають гідроліз, гліколіз і метаноліз [71, 72]. На відміну від механічної переробки, цей метод

забезпечує отримання полімерів, рівних або кращих за первинний матеріал, навіть із забруднених потоків [73]. Це підтримує принципи замкненого циклу та зменшує залежність від викопної сировини, хоча поки що обмежується високими енерговитратами й необхідністю розробки ефективних каталізаторів [74, 75].

## **1.2. Вплив добавок на переробку ПВХ**

Незважаючи на широке використання та численні переваги, ПВХ створює значні екологічні проблеми [76, 77]. Як і інші пластмаси, утворення відходів ПВХ сприяє створенню екологічних ризиків. Трансформація ПВХ утворює два типи відходів: відходи, що вийшли з ладу, що охоплюють автомобільну промисловість та будівельного сміття, а також відходів переробки [78, 79]. Для вирішення цих проблем та пом'якшення впливу на навколишнє середовище ефективні методи переробки ПВХ є важливими та актуальними.

**1.2.1. Вплив пластифікаторів при переробці.** Пластифікатори є невід'ємними компонентами в рецептурах з полівінілхлориду (ПВХ), які служать для підвищення гнучкості, оброблюваності, розтяжності та довговічності матеріалу [29, 33]. Вони охоплюють різні хімічні сімейства (фталати, адипати, триметилати, фосфати, цитрати та ін.) [16, 34], і додаються до ПВХ в концентраціях від 30% до 50% по масі [80]. Ці сполуки відіграють ключову роль у адаптації ПВХ до конкретних вимог застосування, що робить ПВХ універсальним і широко використовуваним матеріалом [16]. Однак наявність пластифікаторів має значні наслідки для переробки ПВХ [81]. Вони руйнують міжмолекулярні сили всередині ПВХ-матриці, ефективно знижуючи температуру її склування ( $T_g$ ) і роблячи матеріал більш підатливим [82]. Хоча така гнучкість є вигідною в контексті початкового використання ПВХ, вона створює проблеми під час процесів переробки [83, 81]. Примітно, що пластифікатори знижують температуру плавлення ПВХ, ускладнюючи рівномірне плавлення і гомогенізацію [84]. Крім того, пластифікатори впливають на реологічну поведінку ПВХ, впливаючи на його в'язкість і характеристики текучості [22]. Ці зміни вимагають ретельного розгляду при

розробці методів переробки ПВХ-матеріалів, включаючи вибір відповідних методів переробки і потенційних стратегій для пом'якшення проблем, пов'язаних з пластифікаторами, забезпечуючи ефективну і стійку переробку ПВХ [38].

Пластифікатори мають значний вплив на можливість переробки полівінілхлориду (ПВХ), представляючи ряд проблем, які необхідно ретельно враховувати в процесах переробки [83, 81]. Ці проблеми охоплюють такі питання, як відділення пластифікаторів [34, 23].

Одна з основних проблем виникає через необхідність відділення ПВХ від його пластифікаторів під час переробки. Міжмолекулярні взаємодії між ПВХ і пластифікаторами можуть бути стійкими, що ускладнює ефективне виділення цих компонентів [82, 57]. Ця проблема особливо помітна в процесах механічної переробки, де важливо підтримувати чистоту переробленого ПВХ. Забруднення залишками пластифікаторів може негативно вплинути на якість і експлуатаційні характеристики переробленого матеріалу [35].

Крім того, пластифікатори з часом можуть мігрувати з ПВХ-матеріалів, особливо під впливом тепла та сонячного світла. Така міграція може призвести до забруднення переробленого ПВХ-матеріалу залишками пластифікатора. Забруднений ПВХ може не відповідати бажаним стандартам чистоти та якості для перероблених матеріалів [18, 19, 24]. Вирішення цих проблем вимагає інноваційних підходів та постійних досліджень. Потенційні рішення можуть включати розробку спеціалізованих методів розділення, адаптованих до конкретних взаємодій між ПВХ і пластифікаторами, а також раціоналізацію процесів переробки для мінімізації забруднення [85–87]. Крім того, поточні дослідження спрямовані на створення композицій ПВХ, які підлягають переробці та містять нижчий рівень пластифікаторів, або на вивчення альтернативних пластифікаторів, які можна ефективніше відокремити від ПВХ. Ці зусилля мають потенціал для підвищення стійкості методів переробки ПВХ. Одночасно існують також дослідження, присвячені просуванню екологічно чистих «зелених» пластифікаторів у цьому контексті [17, 88–89].

### **1.2.2. Проблеми переробки термостабілізаторів ПВХ.** Проблеми

переробки, пов'язані з термостабілізаторами, що містять такі сполуки, як свинець, олово, барій, кальцій або цинк, які історично використовувалися для підвищення стабільності матеріалів на основі ПВХ, в першу чергу пов'язані з екологічними проблемами та проблемами охорони здоров'я [90, 91]. Хоча ці сполуки служать для покращення стабільності обробки та нанесення ПВХ, їх присутність у потоках відходів ПВХ викликає значні проблеми під час переробки. Вплив на навколишнє середовище є ключовою проблемою, оскільки вивільнення важких металів, таких як свинець і барій, у навколишнє середовище може призвести до утворення ґрунту та вод забруднення, що вимагає дотримання жорстких норм щодо впливу важких металів [92, 93]. Крім того, ризики для здоров'я, пов'язані з впливом свинцю, роблять його критично важливим фактором, потенційно створюючи небезпеку для працівників і споживачів з переробки [94–96]. Дотримання правил, що регулюють небезпечні сполуки в різних регіонах, має важливе значення, але може обмежити практичність і законність певних процесів переробки [97, 98]. Для вирішення цих проблем такі стратегії, як заміна небезпечних стабілізаторів більш безпечними альтернативами, вдосконалення методів сортування та розділення, вивчення методів хімічної переробки для детоксикації та забезпечення суворого дотримання нормативних вимог, стали життєво важливими компонентами сталих зусиль з переробки ПВХ [99, 100].

### **1.2.3. Проблеми, пов'язані з іншими добавками при переробці ПВХ.**

Добавки, включаючи мастила, антиоксиданти, полімерні модифікатори, наповнювачі та барвники, які зазвичай включають у формули ПВХ для покращення їх властивостей та продуктивності, створюють багатогранні проблеми при переробці ПВХ [57, 101]. Ці добавки можуть бути тісно інтегровані в матрицю ПВХ, що ускладнює відділення чистого ПВХ під час процесів переробки та призводить до забруднення перероблених матеріалів. Крім того, наявність добавок може змінити фізичні та хімічні властивості переробленого ПВХ, потенційно впливаючи на його придатність для конкретних застосувань [57]. Хімічна сумісність добавок із методами переробки є критично важливим фактором, оскільки деякі добавки можуть

реагувати з переробними агентами або перешкоджати ефективності процесу переробки. Сортування та сепарація, важливі етапи переробки, ще більше ускладнюються різноманітним спектром добавок, присутніх у рецептурах ПВХ, кожна з яких має унікальні характеристики, які можуть вимагати спеціалізованих методів розділення [83].

У відповідь на раніше згадані труднощі, пов'язані з добавками з ПВХ, комплексне дослідження, проведене Sibel Ügdüler et al. (2021), вивчає ініціативи з досліджень і розробок, пов'язаних з добавками в пластмасах [102]. Крім того, у дослідженні розглядаються різні методи екстракції добавок на основі розчинників у контексті переробки пластику [57]. Отримані дані вказують на те, що протягом тривалого періоду переробка матеріалів дає сприятливі результати, навіть у світлі потенційних ризиків, пов'язаних з добавками, присутніми в пластмасах [20].

**1.2.4. Інші проблеми, пов'язані з процесом переробки ПВХ.** Полівінілхлорид (ПВХ) і поліетилентерефталат (ПЕТ) мають подібну щільність ( $>1 \text{ г/см}^3$ ), що ускладнює їхнє розділення звичайними методами. Під час переробки ПЕТ залишки ПВХ спричиняють дефекти матеріалу та викиди хлорованих сполук (HCl, діоксини), які є токсичними [103, 104]. Для їх ідентифікації нині застосовують спектроскопію ближнього інфрачервоного діапазону (NIR) та гіперспектральні системи, що визначають унікальні спектральні сигнатури полімерів і забезпечують автоматизоване сортування [105, 106]. Альтернативою є селективне розчинення використання розчинників, які вибірково розчиняють ПВХ, залишаючи ПЕТ неушкодженим, причому активно розробляються екологічно безпечні розчинники [107]. Поєднання сучасного обладнання зі штучним інтелектом підвищує точність розділення та чистоту фракцій [108].

Бар'єрні шари ПВХ та ПВДХ у пакувальних плівках. Полівініліденхлорид (ПВДХ) та ПВХ широко використовуються у плівковій упаковці завдяки високим бар'єрним властивостям щодо вологи та газів [109]. Проте їхня наявність у багатошарових плівках ускладнює переробку, особливо при механічній обробці, через виділення хлору та корозійну дію HCl [110]. Для

зменшення вмісту хлору запропоновано застосування торрефікації термічної обробки при  $\approx 400$  °С, що знижує органічно зв'язаний хлор до 30 % при збереженні до 90 % енергії матеріалу [111]. Комбінування торрефікації з екструзією дозволяє отримувати паливні гранули з високою теплотворною здатністю та мінімальним впливом на довкілля [112].

Переробка пакувальних плівок із бар'єрними шарами. Більшість харчових плівок з ПВХ та ПВДХ не придатні до звичайної механічної переробки [113]. Перспективними вважаються методи розділення шарів на основі розчинників і хімічна переробка (піроліз, газифікація), які дозволяють відновлювати полімерні компоненти [114]. Наприклад, у дослідженні Феррарі отримано до 23 % ароматичних сполук (ВТХ) із п'ятишарових плівок, що містять ПВДХ [109]. Водночас промислові експерименти підтверджують, що при впровадженні передових технологій рівень переробки може зрости з нинішніх 18 % до  $\approx 49$  % до 2030 р., а із залученням хімічних процесів до 80 % [115].

Таким чином, удосконалення технологій сортування, селективного розчинення та хімічної переробки є ключовими напрямками подолання проблем розділення та утилізації галогеновмісних полімерів у сучасній системі поводження з ПВХ-відходами.

**1.2.5. Виклики та можливості для повторної переробки ПВХ.** Незважаючи на прогрес у методах і технологіях переробки ПВХ, існує кілька проблем і обмежень, які необхідно вирішити, щоб максимізувати ефективність і стійкість процесу. Ось деякі з ключових проблем: Будь ласка, виділіть цю коротку частину

Однією з основних проблем у сучасних методах переробки ПВХ є досягнення високих показників збору відходів. Складний характер ПВХ, включаючи його різноманітні добавки та змішування з іншими матеріалами, може ускладнити повне розділення та відновлення. Як наслідок, вихід переробленого ПВХ часто нижчий за бажаний, що знижує загальну ефективність процесу переробки [116].

Багато методів переробки ПВХ вимагають значних витрат енергії,



особливо ті, що включають механічні процеси, термічну обробку або хімічні реакції. Високе споживання енергії не тільки збільшує експлуатаційні витрати, але й збільшує вплив процесу переробки на навколишнє середовище. Пошук енергоефективних альтернатив має вирішальне значення для підвищення сталості переробки ПВХ [117].

Забруднення іншими матеріалами, такими як різні типи пластику або відходи, що не підлягають переробці, створює проблему при переробці ПВХ. Забруднення може вплинути на якість і властивості переробленого ПВХ, обмежуючи його потенційне застосування та ринкову вартість. Розробка ефективних технологій сортування та сепарації має важливе значення для мінімізації забруднення та підвищення якості переробленого ПВХ [118].

ПВХ є складним полімером, який часто змішують з різними добавками і наповнювачами для досягнення потрібних характеристик. Ці добавки можуть ускладнити процес переробки, перешкоджаючи відділенню та розкладанню ПВХ. Вирішення технічної складності, пов'язаної з різноманітними рецептурами ПВХ, має вирішальне значення для розробки ефективних методів переробки [119].

Створення надійної інфраструктури для збору та переробки відходів ПВХ є серйозним викликом. Відходи ПВХ утворюються з різних джерел, включаючи будівництво, упаковку та споживчі товари, що робить їх збір та сортування складним завданням. Створення ефективних систем збору та пропаганда належних практик утилізації необхідні для забезпечення стабільного постачання відходів ПВХ для переробки [120]. Незважаючи на ці проблеми, існують можливості для вдосконалення та прогресу в переробці ПВХ:

Подальші дослідження та розробки можуть призвести до відкриття інноваційних технологій та методів, які долають обмеження поточної переробки ПВХ. Це включає вивчення нових процесів, таких як хімічна або біологічна переробка, для підвищення продуктивності, зниження споживання енергії та підвищення загальної ефективності переробки ПВХ [121].

Співпраця між зацікавленими сторонами, включаючи виробників,

переробників, політиків і споживачів, має вирішальне значення для досягнення прогресу в переробці ПВХ. Працюючи разом, зацікавлені сторони можуть обмінюватися знаннями, ресурсами та найкращими практиками, сприяючи більш сталому та циркулярному підходу до поводження з відходами ПВХ [122].

Підвищення обізнаності громадськості про важливість переробки ПВХ та пропаганда відповідальних практик споживання та утилізації можуть значно сприяти покращенню темпів переробки. Освіта споживачів і промисловості про вплив відходів ПВХ на навколишнє середовище та переваги переробки може стимулювати зміни в поведінці та підтримувати зростання ініціатив з переробки ПВХ [123].

Впровадження підтримуючої політики та нормативних актів може стимулювати переробку ПВХ та створити сприятливе середовище для інвестицій в інфраструктуру переробки. Політичні заходи, такі як розширена відповідальність виробника та маркування продукції, можуть заохотити виробників використовувати матеріали, що підлягають переробці, та підтримати розробку ефективних схем переробки [124].

Незважаючи на те, що методи та технології переробки ПВХ досягли значного прогресу, проблеми та обмеження залишаються. Низька продуктивність, високе споживання енергії, забруднення, технічна складність, а також неадекватна інфраструктура та системи збору є одними з ключових проблем, які необхідно вирішити. Однак завдяки технологічним інноваціям, співпраці, освіті та політиці підтримки є можливості подолати ці проблеми та підвищити ефективність і стійкість переробки ПВХ. Таким чином, вплив відходів ПВХ на навколишнє середовище буде зведений до мінімуму, що сприятиме переходу до економіки замкненого циклу.

### **1.3. Способи модифікації ПВХ**

Модифікація полівінілхлориду (ПВХ) проводиться з метою покращення його технологічних і експлуатаційних властивостей, зокрема термостабільності, ударної в'язкості, гнучкості, прозорості, вогнестійкості, хімічної стійкості та довговічності[125]. Існує кілька основних підходів до

модифікації ПВХ, які умовно поділяють на фізичні, хімічні, полімерні, фізико-хімічні та нанотехнологічні[126].

Фізична модифікація полягає у введенні до складу ПВХ різноманітних добавок без зміни хімічної структури полімерного ланцюга. Найпоширенішим прикладом є пластифікація додавання пластифікаторів (наприклад, фталатів або адипатів), які надають матеріалу еластичності[127]. Наповнювачі, зокрема карбонат кальцію, тальк або слюда, використовуються для зниження вартості матеріалу, підвищення жорсткості та термічної стабільності[128]. Також застосовують мастила, антипірени, барвники, оптичні відбілювачі та спінювачі кожна з цих груп добавок виконує специфічну функцію: зменшення тертя, підвищення вогнестійкості, покращення зовнішнього вигляду або створення пінних структур[125].

Хімічна модифікація передбачає зміну макромолекулярної структури ПВХ[129]. Наприклад, зшивання полімерних ланцюгів дозволяє підвищити термічну та хімічну стійкість, а співполімеризація з іншими мономерами (акрилатами, етиленом тощо) може покращити ударну в'язкість і оброблюваність. Окремим прикладом хімічної модифікації є хлорування ПВХ, в результаті чого утворюється хлорований ПВХ із підвищеною теплостійкістю[130].

Полімерна модифікація полягає в додаванні до ПВХ спеціальних полімерних добавок, які покращують певні властивості матеріалу. Найчастіше застосовують акрилові та MBS-модифікатори, які істотно підвищують ударостійкість жорсткого ПВХ, особливо в умовах низьких температур[131]. Також полімерні добавки можуть покращувати стійкість до старіння, прозорість та погодостійкість[132].

Нанотехнологічна модифікація передбачає введення нанорозмірних наповнювачів наноглини, нанотальку, нанокарбонату кальцію або вуглецевих нанотрубок. Такі добавки покращують механічну міцність, газо- та водонепроникність, електропровідність і термостабільність без істотного впливу на гнучкість матеріалу[133].

Фізико-хімічна модифікація поєднує в собі як зміну рецептури за

рахунок введення добавок, так і структурну перебудову полімерної матриці. Прикладом є виготовлення ПВХ-композитів або пластизолів. Пластизоль є колоїдними дисперсіями ПВХ у пластифікаторі, що після термообробки утворюють однорідне покриття з високою еластичністю[134].

У практиці модифікації ПВХ часто застосовують поєднання кількох методів. Наприклад, рецептура жорсткого віконного профілю може містити наповнювач, стабілізатор, акриловий модифікатор ударної міцності та поліетиленові мастила[135]. Модифікація ПВХ це складний, багатокомпонентний процес, що дозволяє адаптувати матеріал до конкретних умов експлуатації та забезпечити раціональне поєднання властивостей.

### **Висновки до розділу 1**

Традиційні методи переробки ПВХ, включаючи механічну, термічну та хімічну переробку, мають обмеження щодо якості, вартості та впливу на навколишнє середовище. Інноваційні технології переробки ПВХ, такі як біологічна переробка, переробка за допомогою плазми та на основі розчинників, пропонують перспективні альтернативи поводженню з відходами ПВХ.

Однак ці нові технології все ще потребують подальших досліджень і розробок для підвищення їх ефективності, масштабованості та економічної життєздатності. Крім того, відсутність інфраструктури та правил щодо переробки ПВХ створює значні проблеми для ефективного впровадження цих технологій.

Незважаючи на ці проблеми, переробка ПВХ має значні екологічні та економічні переваги порівняно зі звичайними методами утилізації. Переробка відходів зменшує викиди парникових газів, зберігає ресурси та зменшує захоронення та спалювання відходів ПВХ. Крім того, переробка відходів сприяє циклічній економіці та сталому розвитку, створюючи можливості для створення робочих місць та місцевого економічного зростання.

Щоб покращити інфраструктуру та технологію переробки ПВХ, необхідні подальші дослідження та розробки в таких сферах, як синтез та характеристика матеріалів, раціоналізація процесів, аналіз витрат та оцінка

життєвого циклу. Крім того, уряди та галузі промисловості повинні підтримувати розробка нормативно-правових актів та політики, які сприяють переробці ПВХ та стимулюють інвестиції в інфраструктуру переробки.

Переробка ПВХ є важливою стратегією для зменшення впливу відходів ПВХ на навколишнє середовище та сприяння сталому розвитку. Проблеми та можливості переробки ПВХ вимагають міждисциплінарних досліджень та співпраці між науковими колами, промисловістю та урядами.

## **РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

У розділі наведено детальний опис вихідних матеріалів та методів, що були застосовані для дослідження властивостей ПВХ-композитів у процесі багаторазової переробки. Охарактеризовано базовий полімер - полівінілхлорид, його види, фізико-хімічні властивості та марку, використану в роботі. Значну увагу приділено функціональним добавкам: стабілізаторам, пластифікаторам, наповнювачам та лубрикантам, які забезпечують збереження термостабільності, механічної міцності та технологічної оброблюваності композицій[1].

Описано методику приготування зразків, що включала змішування компонентів, екструзію у гранулят, формування стрічки, її подрібнення та повторну переробку протягом п'яти циклів. Це дозволило змоделювати процес старіння матеріалу та оцінити зміну його властивостей при багаторазовій обробці. Також подано комплекс методів дослідження від реометричного аналізу та визначення показника течії розплаву до випробувань механічних, оптичних характеристик і статистичної обробки даних, що забезпечує достовірність отриманих результатів[136].

### **2.1. Вихідні матеріали для досліджень**

У дослідженні для створення модельних зразків використовували суспензійний ПВХ, який є базовим полімером завдяки поєднанню високої міцності, стійкості до зовнішніх факторів та широкого спектра промислового застосування. Метою було вивчення впливу фізичної модифікації на властивості матеріалу в умовах багаторазового перероблення, тому склад композитів доповнювався різними функціональними добавками. Зокрема, для забезпечення термостабільності використовували кальцій-цинкові, барій-цинкові та оловоорганічні стабілізатори, а для покращення механічних характеристик та зниження собівартості композицій карбонат кальцію, як наповнювач[15].

Гнучкість і еластичність та додаткову термостабільність композитів забезпечували пластифікатори, серед яких діоктиладипінат і

діоктилтерфталат, що дозволяли зберегти необхідні експлуатаційні властивості при циклічній переробці. Для раціоналізації процесів екструзії та покращення оброблюваності композицій у рецептуру вводили також лубриканти, як поліетиленовий, ефірний та амідний воски, які сприяли стабільності технологічного процесу та формуванню якісної структури готових виробів[137].

**2.1.1. Полівінілхлорид.** ПВХ є третім у світі найбільш поширеним синтетичним полімером після поліетилену та поліпропілену. На зовнішній вигляд ПВХ це біла крихка тверда речовина (Рис. 2.1), матеріал з обмеженими комерційними можливостями. ПВХ розчинний у кетонах, хлорованих розчинниках, диметилформаміді, тетрагідрофурані і диметилацетаміді[1, 138].



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд ПВХ порошку

Полівінілхлорид отримують шляхом полімеризації мономеру вінілхлориду (Рис.2.2).

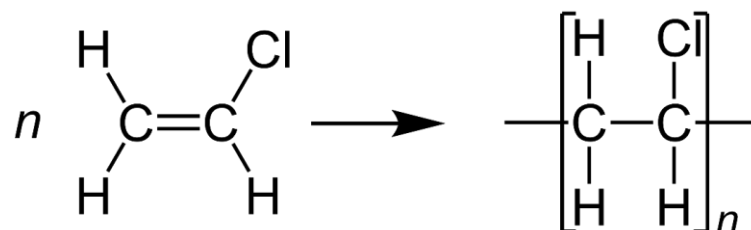


Рисунок 2.2 – Полімеризація полівінілхлориду з вінілхлориду

ПВХ виготовляється за двома методами полімеризації: суспензійний ПВХ і емульсійний ПВХ. ПВХ загального призначення включає смоли, вироблені для загального застосування за допомогою суспензійної технології,

і становить найбільшу частку світових обсягів виробництва. Спеціальний ПВХ містить смоли, отримані за допомогою емульсійної полімеризації (включаючи мікросуспензію, мініемульсію, емульсію з затравками, латекс і наноемульсію)[9].

Перед використанням ПВХ обробляють добавками: термостабілізатори та мастила, наповнювачі, допоміжні речовини для обробки, модифікатори ударної міцності, пігменти та пластифікатори[14].

Існує два типи ПВХ - жорсткий та гнучкий. Жорсткий ПВХ це тип ПВХ, який не містить пластифікаторів і використовується в будівництві. Гнучкий тип виготовляється шляхом додавання пластифікаторів до жорсткої форми та може замінити гуму. Гнучкий ПВХ може використовуватися у сантехніки, ізоляції електричних кабелів, штучній шкірі та підлогових покриттях[60].

Жорсткий ПВХ є дуже важливим типом ПВХ, оскільки його використовують у будівництві, трубопроводах, вивісках, покрівельних матеріалах та інших виробках.

ПВХ має тривалий термін служби та хороші механічні, електричні, хімічні та термічні властивості.

У роботі використовували ПВХ марки VYNOVA S6706, виробник компанія Vynova Group, Бельгія. Основні властивості наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Основні властивості полівінілхлориду марки VYNOVA S6706

Параметр	Стандарт вимірювання	Одиниці вимірювання	Значення
Значення К	ISO 1628-2	-	66
Уявна густина	ISO 60	kg/m <sup>3</sup>	575
Вміст фракції	ISO 4610	%	> 63 мкм
			> 250 мкм
Леткі речовини	ISO 1269	%	< 0.3
Поглинання пластифікатора	ISO 4608	%	20



ПВХ марки VYNOVA™ S6706 це гомополімер вінілхлориду із середньою молекулярною масою та середньою пористістю, отриманий методом суспензії. Після змішування з відповідними добавками VYNOVA™ S6706 зазвичай рекомендується та підходить для екструзії виробів з ПВХ, що вимагають відмінних механічних властивостей, таких як віконні профілі, жорсткі профілі, труби.

**2.1.2. Добавки.** Роль добавок у складі ПВХ-композитів полягає у цілеспрямованій модифікації їхніх експлуатаційних характеристик. Введення стабілізаторів, пластифікаторів, наповнювачів та лубрикантів дозволяє регулювати механічні, електричні, теплові й оптичні властивості матеріалу. Саме завдяки цим компонентам ПВХ набуває необхідної ударної в'язкості, стійкості до термічних навантажень, стабільності кольору та прозорості, що значно розширює сфери його промислового використання.

Процес введення добавок здійснюється шляхом компаундування, яке забезпечує рівномірне диспергування функціональних компонентів у полімерній матриці. Такий технологічний підхід дозволяє досягти однорідності структури, що є критичним для збереження стабільності властивостей матеріалу під час первинної та повторної переробки. Завдяки правильно підбраному комплексу добавок ПВХ-композити можуть зберігати експлуатаційні характеристики навіть після багаторазових циклів перероблення.

**2.1.2.1. Термостабілізатори.** Молекули ПВХ нестабільні за високих температур. Нагрівання ПВХ призводить до розриву полімерних ланцюгів та вивільнення токсичного газоподібного хлороводню. Вивільнений хлороводню викликає деградацію ПВХ. ПВХ необхідно термічно стабілізувати під час його обробки за високої температури. Більшість термостабілізаторів містять метали, які взаємодіють з хлороводнем та запобігають деградації ПВХ. Найпоширенішими термостабілізаторами є солі металів та мила.

**Кальцій/цинковий стабілізатор.** Кальцій/цинкові стабілізатори, як правило, базуються на карбоксилатах металів і іноді включають інші елементи для підвищення продуктивності, такі як алюміній або магній.

Оскільки термостабільність у деяких застосуваннях може потребувати деякого покращення при використанні кальцію/цинку, часто додаються органічні співстабілізатори. Ці матеріали включають поліоли, епоксидовану соєву олію, антиоксиданти та органічні фосфіти.

Кальцій/цинкові стабілізатори широко використовуються в багатьох гнучких і жорстких ПВХ. Цей тип стабілізуючої системи може давати продукти з високим ступенем прозорості, хорошими механічними та електричними властивостями, чудовими органолептичними властивостями та хорошою стійкістю до погодних умов на відкритому повітрі. Також системи стабілізаторів кальцію/цинку, що включають перевірений ряд співстабілізаторів, мають низьку токсичність або вважаються нетоксичними.

Стабілізатори кальцію/цинку застосовуються у виготовленні іграшок, продуктів охорони здоров'я, як пакети для крові, напівжорстка та гнучка фольга для упаковки харчових продуктів, пляшки для питної води, а також для труб для питної води.

У роботі використано кальцій/цинковий стабілізатор марки ВАЕРОПАН МС 91424 FP/1, виробник Baerlocher GmbH, Німеччина у вигляді порошку. ВАЕРОПАН МС 91424 FP/1 це вискоефективний однокомпонентний стабілізатор/мастило на основі Ca/Zn для екструзії віконних профілів. ВАЕРОПАН МС 91424 FP/1 забезпечує ПВХ чудову термо- та світлостабільність.

Завдяки добре збалансованому балансу зовнішнього та внутрішнього змащення, ВАЕРОПАН МС 91424 FP/1 можна використовувати в широкому діапазоні умов обробки.

Дозування ВАЕРОПАН МС 91424 FP/1 залежить від рецептури та конкретних вимог процесу. Рекомендоване дозування становить приблизно 3–4 масові частини від ПВХ рецептури.

**Барій цинковий стабілізатор.** Більшість барій цинковий стабілізаторів є рідкими, змішаними металевими милами, які мають подібність до деяких кальцієвих/цинкових стабілізаторів і зазвичай використовуються у формі

карбоксилату. Однак також виготовляються тверді форми, які використовуються для надання певних властивостей ПВХ.

Як і у випадку кальцієвих/цинкових термостабілізаторів, усі ці продукти вимагають додавання співстабілізаторів для забезпечення раціональної ефективності. Це ті ж типи продуктів, які використовуються зі стабілізаторами кальцію/цинку.

Сполуки барію класифікуються як «шкідливі», і цей тип продукту не схвалений для використання в харчових продуктах, іграшках або в медицині.

У роботі використано барій/цинковий стабілізатор марки Baerostab UBZ 780 X RF, виробник Baerlocher Spa, Італія. Baerostab® UBZ 780 X RF це високоефективний рідкий стабілізатор на основі барію та цинку (BaZn), розроблений компанією Baerlocher для застосування в гнучких ПВХ-композиціях, особливо в процесах каландрування та екструзії. Стабілізатор володіє хорошою динамічною термостійкістю. Стабілізатор дуже самозмащується, містить низький вміст фенолу, не містить 2-етилгексилакрилата, нонілфенолу та пара-трет-бутилбензойної кислоти. Сфери застосування: гнучкі ПВХ-плівки та листи; ПВХ-компаунди для автомобільної промисловості; виробництво підлогових покриттів; прозорі та пігментовані ПВХ-вироби.

**Олово органічний стабілізатор.** Оловоорганічні сполуки, що використовуються як стабілізатори ПВХ, базуються на чотиривалентному олові. Фізичні та хімічні властивості залежать від природи та співвідношення хімічних груп, пов'язаних з атомом олова. У зв'язку з цим органічні замісники можуть бути приєднані до центрального олова через атом вуглецю, і в цьому випадку ми говоримо про алкіл-олово або, особливо в нашому випадку, про бутильні та октильні похідні олова. Цей вуглець-оловоподібний зв'язок мало впливає на стабілізуючу здатність кінцевої сполуки, але визначає токсикологічні характеристики кінцевої молекули.

Інші органічні групи зв'язані з оловом через атоми сірки (оловомеркаптиди) або кисню (оловокарбоксилати). Ця частина молекули ефективно відповідає за механізм стабілізації ПВХ і визначає поведінку самого

стабілізатора під час обробки та його подальшу активність протягом терміну служби готової продукції.

Усі оловоорганічні стабілізатори дуже ефективні, і тому можуть використовуватися в досить низьких дозах, зазвичай нижче двох частин на сто частин смоли .

Олово органічні стабілізатори забезпечують високий ступінь прозорості у виробках з ПВХ, що представляє особливий інтерес для упаковки та деяких будівельних застосувань. Оловоорганічні сполуки ефективні у всіх типах ПВХ суспензійні, емульсійні та масові полімеризовані марки, включаючи багато сумішей співполімерів. Це вигідно для переробників, яким доводиться мати справу з багатьма типами ПВХ з різних джерел.

Олово органічні стабілізатори умовно можна розділити на три основні групи меркаптиди, карбоксилати та меркаптиди/карбоксилати, кожна з яких поділяється на бутил-олово та октил-олово.

У роботі використано олово органічний стабілізатор марки Ваerostab OM 720 N, виробник Ваerlocher Spa, Італія. Ваerostab OM 720 N це меркаптид октильного олова, який особливо підходить для використання з масовими типами ПВХ, а також для застосувань, де потрібна довгострокова динамічна термостабільність. Він використовується для роздувного формування порожнистих корпусів і пляшок, а також для лиття під тиском фітінгів для труб для питної води. Це стандартний продукт для фармацевтичних блистерних упаковок.

**2.1.2.2. Наповнювачі.** Наповнювачі це неорганічні, неактивні матеріали, їхня основна роль полягає у зниженні вартості обробки ПВХ та покращенні механічних властивостей ПВХ, таких як міцність на розрив та ударостійкість. Вони можуть використовуватися як пігмент та покращувати хімічну стійкість ПВХ. Найпоширенішим типом наповнювача є карбонат кальцію, діоксид титану, тальк, скло та кальцинована глина. У роботі було використано карбонат кальції без обробки поверхні та з стеариновою обробкою поверхні.

**Карбонат кальцію.** Карбонат кальцію є хімічною сполукою з хімічною формулою  $\text{CaCO}_3$  Карбонат кальцію виглядає як білий порошок або безбарвні

кристали без запаху. Практично нерозчинний у воді. У природі він зустрічається у вигляді мінералів кальциту, арагоніту й ватеріту, а також є основною складовою частиною вапняку, мармуру та крейди. Мелений карбонат кальцію отримують безпосередньо в результаті видобутку вапняку. Процес екстракції зберігає карбонат дуже близько до його початкового стану чистоти та забезпечує дрібно подрібнений продукт у сухому або суспензійному вигляді.

У роботі використано карбонат кальцію марки Omyacarb 2-КА та гідрофобізований карбонат кальцію марки Omyacarb 2Т-КА виробник KARABIGA, Турція. Основні властивості карбонату кальцію даних марок наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Основні властивості карбонату кальцію різних марок

Марка	Omyacarb 2Т-КА	Omyacarb 2-КА
Хімічний склад, %		
CaCO <sub>3</sub>	98	98
MgCO <sub>3</sub>	1.5	1.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.2
HCl нерозчинний вміст	0.2	0.15
Залишок на ситі 45 мкм, % (ISO 787-7)	0.1	0.1
Верхній зріз (d98%), мкм	12,5	12
Середній розмір частинок (d50%), мкм	2,8	2,6
Частинки < 2 мкм, %	35	39
Яскравість R <sub>y</sub> (C/2°, DIN 53163), %	95	95
Індекс жовтизни (DIN 6167)	98.2/ 0.12 / 1.1	98.2/ 0.12 / 1.1
Поглинання олії (ISO 787/5)	15 г/100 г	15 г/100 г
Поглинання ДОФ (ISO 787/5)	18 г/100 г	18 г/100 г
pH (ISO 787/9)	9.5	9.5
Насипна густина (ISO 787/11)	1.05 г/мл	1.05 г/мл
Вологість (ISO 787/2)	0.2%	0.2%

Omycarb 2-КА високочистий, дрібний, сухого помелу натуральний карбонат кальцію, що застосовується у виробництві пластмас, таких як жорсткий ПВХ, гнучкий ПВХ та поліолефіни. Також застосовується у фарбах, таких як порошкові покриття на водній основі, на основі розчинників та високоглянцеві порошкові покриття.

Omycarb 2Т-КА високоякісний, натуральний, поверхнево оброблений, тонкомолотий, карбонат кальцію, що легко диспергується, виготовлений з білого мармуру високої чистоти. Поверхнева обробка забезпечує відмінні диспергуючі властивості та повну гідрофобність продукту.

Важливо зазначити, що Omycarb 2Т-КА має дуже низький вміст домішок, що забезпечує відмінну термічну та оптичну стабільність матеріалів навіть за умов багаторазової переробки. Основні сфери застосування Omycarb 2Т-КА це ПВХ жорсткий та пластифікований, ПВХ покриття і піни, поліолефіни а також фарби та гума. Omycarb® 2Т-КА широко використовується як наповнювач у виробництві ПВХ-компаундів завдяки своїм властивостям. Omycarb® 2Т-КА покращує механічні властивості підвищує жорсткість та міцність виробів, забезпечує стабільність розмірів готових виробів, сприяє підвищенню термостійкості матеріалів, дозволяє зменшити витрати на сировину без втрати якості.

**2.1.2.3. Пластифікатори.** Пластифікатори це спеціальні добавки, які вводяться в полімерні матеріали для надання їм еластичності, гнучкості та м'якості. Чистий полівінілхлорид є твердим і крихким матеріалом, який без додавання пластифікаторів не може використовуватися в багатьох сферах, де потрібні гнучкість, еластичність або ударна в'язкість. Завдяки введенню пластифікаторів ПВХ набуває здатності деформуватися без руйнування, що розширює його можливості застосування від виготовлення плівок і кабельної ізоляції до виробництва штучної шкіри, труб і підлогових покриттів.

Механізм дії пластифікаторів полягає у зменшенні взаємодії між ланцюгами полімеру, що призводить до зниження температури склування і підвищення гнучкості матеріалу. Чим більше пластифікатора міститься у композиції, тим м'якшим і еластичнішим стає ПВХ-виріб.

Найбільш поширеними типами пластифікаторів для ПВХ є фталати, зокрема діоктилфталат (DOP), діізонанілфталат (DINP) і діізодецилфталат (DIDP). Однак через екологічні та токсикологічні обмеження останнім часом активно розробляються альтернативні пластифікатори, серед яких особливо виділяються епоксидовані масла, поліефірні сполуки, а також похідні янтарної кислоти та цитрати. Наприклад, епоксидована соєва олія (ESBO) не тільки пластифікує ПВХ, а й додатково виконує роль вторинного термостабілізатора.

Вибір типу пластифікатора залежить від вимог до кінцевого виробу: температурного режиму експлуатації, стійкості до ультрафіолетового випромінювання, взаємодії з іншими речовинами, а також чинників екологічної безпеки. У виробництві дитячих і медичних виробів, наприклад, застосовуються пластифікатори з низьким рівнем міграції та безпечні для здоров'я людини.

**Діоктиладипінат.** Діоктиладипінат (інша назва дидецил адипат, скорочено DOA від англ. Dioctyl Adipate) є ефіром адипінової кислоти та октанолу, який використовується переважно як ефективний низькотемпературний пластифікатор для полівінілхлориду (ПВХ). Завдяки своїй молекулярній будові діоктиладипінат забезпечує дуже високу гнучкість ПВХ навіть при низьких температурах, зберігаючи еластичність виробів у морозних умовах.

Порівняно з класичними фталатними пластифікаторами, такими як DOP або DINP, діоктиладипінат має меншу в'язкість, кращу морозостійкість і вищу міграційну стійкість у деяких середовищах. Він також характеризується хорошою сумісністю з багатьма полімерами та іншими добавками, що дозволяє легко інтегрувати його у різні рецептури без погіршення фізико-механічних властивостей.

Основними сферами застосування діоктиладипінату є виробництво кабельної ізоляції, плівкових матеріалів, покриттів для підлог, штучної шкіри та герметиків, які мають експлуатуватися в умовах низьких температур. Також його часто використовують у харчовій промисловості для пакувальних матеріалів через відносно низьку токсичність і стабільність.

Хоча діоктиладипінат забезпечує чудову морозостійкість, слід враховувати, що його термічна стабільність і стійкість до ультрафіолетового випромінювання дещо нижчі, ніж у деяких інших пластифікаторів. Тому для підвищення довговічності матеріалів його часто комбінують із антиоксидантами та UV-стабілізаторами.

У роботі використали діоктиладипінат LG Chem DOA, виробник LG Chem, Південна Корея. Основні характеристики діоктиладипінату наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Фізичні характеристики діоктиладипінат LG Chem DOA

Параметр	Значення
Густина (25 °С)	~0,924 г/см <sup>3</sup>
Кислотне число	≤ 0,07 мг КОН/г
В'язкість (25 °С)	~17–20 мПа·с
Температура застигання	близько -67 °С
Чистота	≥ 99,5%

Діоктиладипінат (DOA), вироблений компанією LG Chem, є ефіром адипінової кислоти та 2-етилгексанолу. Структурно він складається з шести атомів карбону в основному ланцюгу (адипінова кислота) і двох довгих гілок на кінцях (від 2-етилгексанолу). Його молекулярна формула: C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>. Пластифікатор характеризується низькою температурою експлуатації, матеріал залишається гнучким при температурах до -60 °С, відмінною стійкістю до старіння, збереженням прозорості та гнучкості, сумісністю з ПВХ та іншими полярними полімерами, низькою в'язкістю, що полегшує обробку композицій.

Діоктиладипінат LG Chem DOA застосовується для виготовлення гнучких кабельних оболонок, морозостійких плівок для теплиць і упаковки, морозостійких рукавичок та штучної шкіри, герметиків й мастик, що працюють на відкритому повітрі.



**Діоктилтерафталат.** Діоктилтерафталат (скорочено DOTP, англійською Diocetyl Terephthalate) є сучасним пластифікатором, що належить до класу терефталатів. Він утворюється шляхом естерифікації терефталевої кислоти (пара-ізомеру бензолдикарбонової кислоти) із 2-етилгексанолом. Молекулярна формула речовини  $C_{24}H_{38}O_4$ .

DOTP розроблений як екологічно безпечна альтернатива класичним фталатним пластифікаторам, таким як DOP (діоктилфталат). Він не містить шкідливих ізомерів ортоположення (як у фталатах) і відзначається нижчим рівнем міграції, меншою токсичністю та кращою термостійкістю. Тому DOTP все частіше обирають для застосувань, де потрібна підвищена безпека для здоров'я та навколишнього середовища.

Основні переваги діоктилтерафталату включають високу стійкість до старіння, збереження еластичності при тривалому тепловому навантаженні, добру морозостійкість, низьку летючість і відмінну сумісність з полівінілхлоридом (ПВХ) та іншими полярними полімерами. Також DOTP має дуже добру стійкість до екстрагування маслами, паливом і водою.

Основні сфери застосування діоктилтерафталату охоплюють виробництво гнучких ПВХ-плівок, кабельної ізоляції, штучної шкіри, підлогових покриттів, медичних виробів, іграшок та пакувальних матеріалів. Завдяки гарній термостабільності DOTP також застосовується у виробках, які експлуатуються в умовах підвищеної температури або тривалого навантаження.

Діоктилтерафталат є універсальним і безпечним пластифікатором, що поєднує хороші експлуатаційні властивості з екологічною безпекою, поступово витісняючи традиційні фталатні аналоги у багатьох галузях.

У роботі було використано діоктилтерафталат DOTP, виробник DEZA, Чехія. Діоктилтерафталат (DOTP), який випускає компанія DEZA, є високоочищеним пластифікатором, отриманим естерифікацією терефталевої кислоти та 2-етилгексанолу. Його хімічна формула  $C_{24}H_{38}O_4$ , а структура складається з ароматичного кільця (бензольного ядра) з двома карбоксильними групами в положеннях 1,4, кожна з яких утворює ефірний зв'язок із 2-

етилгексаноільним фрагментом. Основні характеристики DOTP DEZA наведені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Основні характеристики діоктилфталат DOTP DEZA

Параметр	Значення
Густина (20 °C)	~0,983 г/см <sup>3</sup>
Температура застигання	близько -48 °C
В'язкість (20 °C)	~65 мПа·с
Кислотне число	≤ 0,07 мг КОН/г
Чистота	≥ 99,5%
Колір (за Платтс-Гарднером)	≤ 50

DOTP від DEZA широко застосовується у виробництві гнучких ПВХ-плівок, кабельної ізоляції, штучної шкіри, підлогових покриттів, медичних виробів, іграшок та пакувальних матеріалів. Його універсальність та екологічність роблять його ефективною заміною традиційних фталатних пластифікаторів у багатьох галузях промисловості.

**Полімерний пластифікатор.** Полімерний пластифікатор це тип пластифікуючої добавки, що має високу молекулярну масу і, на відміну від класичних низькомолекулярних пластифікаторів (наприклад, фталатів), має більш стабільну структуру, знижену летючість і високу стійкість до міграції. Основне призначення полімерного пластифікатора полягає в тому, щоб забезпечити матеріалу еластичність, гнучкість і стійкість до зовнішніх впливів без зменшення його довговічності.

Такі пластифікатори зазвичай виготовляються на основі поліестерів, поліалкілгліколів або інших поліефірних сполук. Завдяки довгим ланцюгам, вони менш схильні до випаровування, вимивання або міграції до поверхні виробу, що особливо важливо для виробів, які експлуатуються в умовах високих температур, під дією хімічних речовин або в медичних та харчових застосуваннях.

Полімерні пластифікатори часто використовуються як часткова або повна заміна фталатів у гнучких ПВХ-композиціях, зокрема в кабельній ізоляції, штучній шкірі, плівках, герметиках, ущільнювачах та технічних виробках. Вони підвищують термічну стабільність, знижують ризик зміни кольору, зменшують усадку та забезпечують стабільність властивостей протягом тривалого часу експлуатації.

У роботі використовували полімерний пластифікатор Palamol 638, виробник BASF, Німеччина. Palamol® 638 це високов'язкий полімерний пластифікатор, який належить до класу поліестерів на основі адипінової кислоти. Palamol® 638 являє собою злегка жовтувату, практично безводну рідину з м'яким ефірним запахом. Цей пластифікатор характеризується високою термічною стабільністю, низькою летючістю та відмінною стійкістю до міграції, що робить його ідеальним для застосування в умовах високих температур та при контакті з жирами та маслами. Palamol® 638 схвалений для використання у виробках з ПВХ, що контактують з харчовими продуктами. Основні характеристики пластифікатору наведені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Характеристики полімерного пластифікатору Palamol 638

Параметр	Значення
Номенклатурна назва	Полімер гександіової кислоти з 1,2-пропандіолом та октиловим ефіром
CAS-номер	82904-80-1
Густина (20 °C)	1,110–1,130 г/см <sup>3</sup>
В'язкість (20 °C)	7 000–9 500 мПа·с
Точка спалаху	238 °C
Температура застигання	-9 °C
Розчинність у воді	Дуже низька
Самозаймання	430 °C

Palamol® 638 широко використовується як пластифікатор у виробництві гнучких ПВХ-виробів, таких як плівки, кабельна ізоляція, штучна шкіра,

підлогові покриття, а також у виробках, що контактують з харчовими продуктами. Завдяки своїм властивостям, він забезпечує високу еластичність та довговічність готової продукції.

**2.1.2.4. Лубриканти.** Лубриканти це спеціальні допоміжні добавки, які покращують процес переробки матеріалу шляхом зниження тертя між частинками полімеру, між полімером і обладнанням, а також регулюють плинність розплаву. Їхня основна функція полягає не в модифікації кінцевих властивостей ПВХ, а у забезпеченні стабільного та контрольованого технологічного процесу формування (екструзія, каландрування тощо).

Лубриканти для ПВХ поділяються на дві основні групи: зовнішні та внутрішні. Зовнішні лубриканти зменшують адгезію розплаву ПВХ до металевих поверхонь обладнання (наприклад, стінок екструдера). Найчастіше вони мають низьку полярність та погану сумісність із ПВХ. До зовнішніх лубрикантів можна віднести парафіни, поліетиленові воски, стеарати металів (наприклад, стеарат кальцію або стеарат цинку), оксиди вищих жирних кислот.

Внутрішні лубриканти це полярні речовини, які взаємодіють з полімерною матрицею, знижують тертя між макромолекулами ПВХ, покращуючи плинність розплаву. До них відносяться складні ефіри, епоксидовані масла, поліолефіни з функціональними групами.

**Поліетиленовий віск.** Поліетиленовий віск це низькомолекулярний продукт на основі поліетилену, який використовується як лубрикант, диспергатор або модифікатор в полімерній промисловості. У ПВХ-композиціях він виконує функцію зовнішнього лубриканта, сприяючи полегшенню переробки, покращенню ковзання матеріалу по обладнанню та формуванню гладкої поверхні готових виробів.

У ПВХ-композиціях поліетиленовий віск виконує низку важливих функцій, що сприяють ефективній переробці матеріалу. По-перше, він зменшує адгезію розплаву ПВХ до металевих поверхонь екструдера або прес-форми, що дозволяє уникати налипання та перегріву. Крім того, введення воску сприяє зниженню внутрішнього тиску в шнекових зонах, полегшуючи транспортування матеріалу по обладнанню. Під час каландрування або

пресування він покращує розшарування розплаву, забезпечуючи рівномірний розподіл і стабільну товщину. Завдяки цьому поверхня готового виробу стає більш гладкою, блискучою та однорідною. Також поліетиленовий віск допомагає зменшити кількість внутрішніх дефектів у виробках, зокрема таких, як перегріті точки чи включення.

Поліетиленовий віск не взаємодіє з ПВХ на молекулярному рівні, але значно впливає на технологічну стабільність процесу переробки, особливо в рецептурах з високим вмістом наповнювачів, таких як карбонат кальцію.

У роботі використовували поліетиленовий віск FW1100, виробник FAER WAX, Китай. Основні характеристики поліетиленового воску FW1100 наведені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 – Основні характеристики поліетиленового воску FW1100

Параметр	Значення
Форма	Гранули або порошок
Температура плавлення	~110 °C
Густина	~0,92–0,94 г/см <sup>3</sup>
В'язкість (при 140 °C)	~10–20 мПа·с
Кислотне число	≤ 1,0 мг КОН/г
Колір	Білий або злегка жовтуватий

Поліетиленовий віск FW1100 є високоякісним зовнішнім лубрикантом, спеціально розробленим для поліпшення переробки та експлуатаційних характеристик ПВХ та інших термопластів. Цей продукт широко використовується в полімерній промисловості завдяки своїм стабільним фізико-хімічним властивостям та високій ефективності в різних технологічних процесах.

У ПВХ-композиціях поліетиленовий віск FW1100 застосовується як ефективний лубрикант для виробництва труб, профілів, плівок та інших виробів. Крім того, він ефективний у кабельній промисловості, де застосовується як лубрикант при виготовленні ізоляційних оболонок.

**Ефірний віск.** Ефірний віск це спеціальний тип функціонального лубриканта, який складається переважно з високомолекулярних складних ефірів, зазвичай утворених шляхом реакції вищих жирних кислот з одно- або багатоатомними спиртами. На відміну від поліетиленових або парафінових восків, ефірні воски мають високу полярність і часто використовуються як внутрішні лубриканти в термопластичних системах, зокрема у ПВХ. Ефірні воски особливо цінні там, де необхідна висока сумісність з полярною полімерною матрицею та одночасне забезпечення плавного технологічного процесу без зниження якості готового виробу.

У роботі використовували ефірний віск Ваerolub L-TP, виробник Ваerlocher GMBH, Німеччина. Ваerolub L-TP це ефірний віск, який виконує функцію внутрішнього лубриканта в жорстких ПВХ-композиціях. Його основна роль полягає в зниженні тертя між макромолекулами ПВХ, що сприяє зменшенню в'язкості розплаву та покращенню текучості під час переробки. Основні характеристики ефірного воску Ваerolub L-TP наведені в таблиці 2.7.

Таблиця 2.7 – Основні характеристики ефірного воску Ваerolub L-TP

Параметр	Значення
Тип	Складний ефір (фталатний ефір, <i>phthalate ester</i> )
Зовнішній вигляд	Порошок
Температура краплі (Drop point)	44–47 °C
Кислотне число	Максимальне 2 мг КОН/г
Число омилення	164–176 мг КОН/г
Застосування	Внутрішній лубрикант для жорсткого ПВХ
Дозвіл на контакт з харчовими продуктами	До 3 % (1,5 % для олова-стабілізованих систем)

Навіть при високих дозуваннях, Ваerolub L-TP не знижує прозорість виробів, що є важливим для певних застосувань.

Ваerolub L-TP широко використовується в жорстких ПВХ-композиціях, зокрема, екструзія профілів, виробництво труб, каландрування плівок, та жорсткі ПВХ-композиції, де необхідна висока термостабільність та якість поверхні.

**Амідний віск.** Амідний віск це тип функціонального лубриканта, який належить до хімічного класу вищих жирних амідів. Його основою є сполуки, утворені внаслідок реакції жирних кислот (зазвичай стеаринової) з амінами, зокрема етаноламіном, метиламіном або діетаноламіном. Найвідомішим представником цієї групи є олеамід або стеарамід.

Амідні воски мають полярну будову з амідною групою ( $-\text{CONH}-$ ), що забезпечує високу сумісність із полярними полімерами, зокрема ПВХ, поліамідами, поліестерами тощо. Це внутрішні лубриканти, які знижують внутрішнє тертя між макромолекулами полімеру.

Амідні воски у складі ПВХ-композицій виконують низку важливих технологічних функцій. Вони сприяють зниженню в'язкості розплаву, що полегшує його переробку під час екструзії або пресування. Завдяки своїй полярній структурі, амідні воски покращують гомогенність полімерної суміші, особливо при наявності неорганічних наповнювачів. Крім того, вони зменшують зчеплення розплаву з металевими поверхнями обладнання, запобігаючи налипанню та забезпечуючи стабільний хід технологічного процесу. При переробці за високих температур амідні воски підвищують термічну стабільність системи. Деякі з них, зокрема олеамід, можуть також виконувати роль антистатичних добавок або чинити ефект ковзання, що є корисним у виробництві плівок і пакувальних матеріалів.

У роботі використовували амідний віск Ваerolub L-AS, виробник Ваerlocher GmbH, Німеччина. Ваerolub L-AS це амідний віск, який використовується як внутрішній лубрикант у різних полімерних системах, включаючи жорсткий ПВХ, поліпропілен, акрилонітрил-бутадієн-стирол, поліаміди, поліоксиметилен та полібутилентерефталат. Основні характеристики амідного воску Ваerolub L-AS наведені в таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – Основні характеристики амідного воску Baerolub L-AS

Параметр	Значення
Тип	Амідний віск (N,N'-етиленбістеарамід)
Хімічна структура	Амід вищої жирної кислоти
Полярність	Висока
Температура плавлення	140–150 °C
Форма	Порошок
Сумісність з ПВХ	Висока
Вплив на прозорість	Мінімальний або відсутній
Стійкість до виділення	Не виділяється на поверхню при правильному дозуванні
Вплив на властивості	Не знижує ударну в'язкість або стабільність

Використовується як внутрішній лубрикант у виробництві труб, профілів, плівок та інших виробів з ПВХ.

## 2.2. Приготування зразків ПВХ-композитів та їх циклічна переробка

Процес приготування та циклічної переробки зразків ПВХ-композитів здійснювався за наступною схемою. На першому етапі вихідні компоненти згідно з рецептурою змішували у високошвидкісному міксері Hurakan HKN-SG400 (Hurakan, Китай). Отриману порошкоподібну суміш переробляли на екструдері SJ25 (Nantong Bogda Machinery Technology Co., Ltd., Китай) для виробництва грануляту (Рис. 2.3). Далі з грануляту виготовляли стрічку методом екструзії. Стрічку досліджували, після чого подрібнювали та повторно переробляли у стрічку на екструдері. Цикл подрібнення та переробки стрічки проводили п'ять разів, кожного разу досліджуючи властивості стрічки. Такий підхід дозволив не лише відтворити реальні умови технологічного циклу переробки, а й простежити накопичувальні зміни у структурі та властивостях ПВХ-композитів на кожному етапі повторного плавлення.



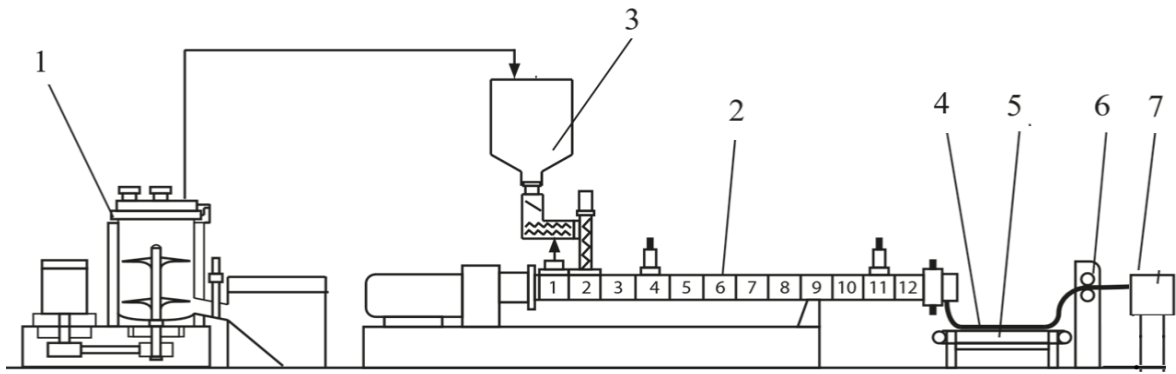


Рисунок 2.3 – Лабораторна схема виготовлення зразків ПВХ композитів, де: 1 – високошвидкісний міксер Nuare HNS-50EA; 2 – одношнековий екструдер; 3 – бункер з дозатором; 4 – ПВХ стренга або стрічка; 5 – ПВХ стрічковий транспортер; 6 – тягнучий пристрій; 7 – накопичувач для стрічки ПВХ [136].

*Виробництво грануляту ПВХ-композитів.* Спочатку порошок ПВХ та стабілізатор завантажували у високошвидкісний міксер Hurakan HKN-SG400, де їх змішували протягом трьох хвилин при швидкості 10–15 тисяч обертів на хвилину. Після цього додавали інші компоненти рецептури та змішували ще дві хвилини. Після змішування порошкову масу витримували при кімнатній температурі протягом двох годин перед подальшою переробкою. Для отримання грануляту використовували екструдер зі шнеком діаметром 25 мм та співвідношенням  $L/d = 16$ , обладнаний пазованою зоною завантаження та фільєрою діаметром 3 мм. Температурний режим екструзії становив: зона завантаження – 165 °С, зона плавлення – 185 °С, зона дозування – 180 °С. Отриману стренгу охолоджували у повітряному середовищі, після чого за допомогою тягнучого пристрою подавали у стренгогранулятор для подрібнення на гранули розміром приблизно  $2 \times 2$  мм.

*Виробництво стрічки з ПВХ-композитів.* Отриманий гранулят висушували при температурі 75 °С впродовж п'яти годин. Після сушіння гранулят переробляли на екструдері з плоскощілинною головкою для формування стрічки. Температурні налаштування екструдера залишалися такими самими: зона завантаження – 165 °С, зона плавлення – 185 °С, зона дозування – 180 °С. Після виходу з головки екструдера стрічку охолоджували

у водяній ванні та намотували на котушку. В результаті отримували стрічку товщиною 4 мм та шириною 18 мм.

*Багаторазова переробка стрічки з ПВХ-композиту.* Для циклічної переробки ПВХ композитів отриману стрічку, після дослідження її властивостей, подрібнювали на роторній ножовій дробарці, обладнаній калібрувальною сіткою з діаметром отворів 4 мм. Подрібнену масу висушували при 75 °С протягом п'яти годин. Після цього її знову переробляли на екструдері у стрічку. Температурні налаштування екструдера залишалися такими самими: зона завантаження – 165 °С, зона плавлення – 185 °С, зона дозування – 180 °С. Цикл подрібнення, сушіння та екструзії повторювали п'ять разів.

### **2.3.Методи досліджень**

У даному підрозділі описано комплекс методів, що застосовувалися для вивчення властивостей ПВХ-композитів після їх багаторазової циклічної переробки. Для визначення технологічних параметрів матеріалів використовувався реометричний аналіз, який дозволяє оцінити стадії переробки, термостабільність та поведінку композицій під навантаженням. Додатково визначали показник течії розплаву (ПТР), що характеризує плинність полімеру при стандартних умовах і є важливим критерієм для вибору раціональних режимів екструзії та лиття.

Фізико-механічні характеристики оцінювали за допомогою випробувань на розтяг відповідно до міжнародних стандартів, що дозволяло визначати міцність та відносне подовження при розриві. Для аналізу опору ударному руйнуванню проводили випробування на ударну в'язкість за методом Шарпі. Також вимірювали густину зразків методом гідростатичного зважування, що забезпечувало точну оцінку структурних змін матеріалу після повторних циклів переробки.

Крім того, здійснювався спектрофотометричний аналіз кольору, ступеня білизни та жовтизни, що дозволяє простежити зміни оптичних властивостей композицій у процесі їхнього старіння. Для забезпечення достовірності результатів усі експериментальні дані піддавалися статистичній обробці з

розрахунком середніх значень, дисперсій та стандартних відхилень. Застосування комплексного підходу дало змогу отримати повну картину впливу рецептурних компонентів і багаторазового перероблення на експлуатаційні властивості ПВХ-композитів

**2.3.1. Реометричний аналіз.** Отримані ПВХ композити у вигляді грануляту або подрібненої стрічки змішували в камері реометру RM-200C (Рис. 2.4), виробництва компанії Harbin University of Science and Technology Harbin Harpro electric technology, Китай.



Рисунок 2.4 – Загальний вигляд Реометр RM-200C

Реометр прилад, що імітує умови процесів переробки ПВХ. У закритій нагрітій камері суміш переміщувалась двома горизонтальними профільованими роторами типу валик. Під час випробування реєструвалися такі параметри: фактична температура змішуваної суміші та крутний момент роторів як функція часу у вигляді діаграми, яка називається пластограмою.

Пластограма дозволяє оцінити загальні технологічні характеристики ПВХ-компаунду та підібрати раціональні параметри переробки. Типова пластограма для жосткого ПВХ компаунду із зазначеними критичними точками зображена на рисунку 2.5.

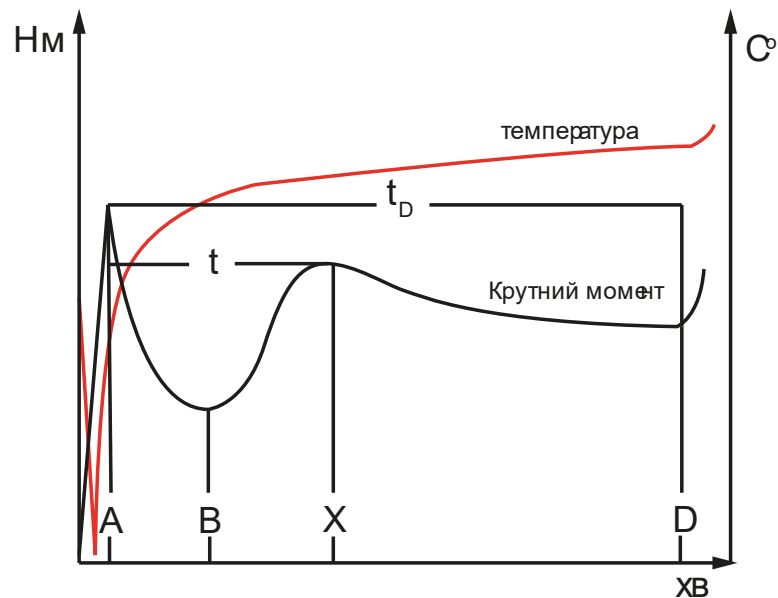


Рисунок 2.5 – Типова пластограма для жорстких композицій полівінілхлориду: де А – пік завантаження, В – мінімум, Х – максимум, D – розкладання,  $t$  – час синтезу,  $t_D$  – час розкладання

Точка А – пік завантаження або синтезу. Точка на графіку, де в'язкість або опір деформації матеріалу досягає свого максимального значення при початковому завантаженні (або на початковому етапі обробки). Вона вказує на високий опір матеріалу до деформації при низьких температурах. Високий пік на початку пластограми означає, що матеріал знаходиться в твердому стані, і для подальшої обробки потрібно досягти температури, при якій ПВХ почне м'якшати. Ця точка часто є індикатором для контролю стартових параметрів екструзії. На зварювання ПВХ в першу чергу впливають мастила та технологічні добавки. Зовнішнє мастило збільшить час зварювання та зменшить крутний момент і температуру навпаки для внутрішніх мастил та технологічних добавок.

Точка В – мінімум навантаження на пластограмі відповідає точці, де в'язкість досягає найнижчого значення, тобто, коли полімер розм'якшується та стає пластичним. Це найкраща момент для формування матеріалу з ПВХ (екструзія, лиття, розтягування), оскільки матеріал набуває найбільш підходящих властивостей для обробки. Це відбувається в температурному діапазоні, коли молекули ПВХ достатньо рухливі, щоб текти, але ще не досягли перегріву чи деградації. Крутий момент і температура перебувають у рівновазі. На умови рівноваги може вплинути майже будь-що в рецептурі.

Точка Х – максимум на пластограмі може вказувати на точку, де матеріал досягає своєї максимальної текучості перед початком розкладу або деградації. Це точка, де матеріал найбільш текучий і готовий до подальшої обробки. Максимум зазвичай вказує на раціональний стан для подальшої обробки (наприклад, для екструзії або формування) і є критичним для досягнення високої якості виробів. Зазвичай цей максимум відповідає температурі м'якшення або плавлення матеріалу.

Точка D – точка початку деградації матеріалу. ПВХ починає розкладатися або деградувати через перегрів або тривале перебування при високих температурах. Якщо температура продовжує зростати після точки Х і досягає точки D, в'язкість матеріалу почне знову збільшуватися через деградацію полімеру. Це призводить до погіршення якості матеріалу, і він більше не піддається нормальній обробці. У процесі екструзії або іншої обробки досягнення точки деградації веде до утворення дефектів у виробах і зниження механічних властивостей.

$t$  – Час синтезу (або час обробки) вказує на тривалість процесу обробки ПВХ при певних умовах температури. Час синтезу дозволяє зрозуміти, скільки часу ПВХ потребує, щоб пройти через всі етапи нагріву та досягти потрібної пластичності. Надмірно довгий час може призвести до деградації матеріалу, що вплине на кінцеву якість виробу.

$t_D$  – Час розкладання визначає, як довго матеріал здатен залишатися при високій температурі до того, як він почне деградувати.

Стабільність сполуки під час переробки визначається ефективністю добавок (термостабілізаторів) та/або температурою вихідної речовини.

**Визначення енергії активації в'язкої течії.** Енергію активації в'язкої течії ( $E_a$ ) можна розрахувати, з використанням даних пластографа Брабендера, тим же Арреніусівським методом, що і для будь-якого іншого ротаційного віскозиметра.

Пластограф Брабендера вимірює крутний момент ( $M$ ), необхідний для обертання роторів у камері, який є прямо пропорційним в'язкості розплаву ( $\eta$ ):

$$M \propto \eta$$

Отже, у рівнянні Арреніуса можна замінити в'язкість ( $\eta$ ) на крутний момент ( $M$ ).

Залежність крутного моменту від температури описується рівнянням, аналогічним Арреніусу:

$$M = M_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (1)$$

де  $M$  — крутний момент (обертальний момент, що вимірюється пластографом, Н·м або м·г);  $M_0$  — константа, що залежить від геометрії роторів, швидкості обертання та матеріалу;  $E_a$  — енергія активації в'язкої течії (Дж/моль);  $R$  — універсальна газова стала (8.314 Дж/(моль · К));  $T$  — абсолютна температура (К).

Для розрахунку  $E_a$  необхідно провести пластографічні випробування при сталій швидкості обертання роторів (що відповідає сталій швидкості зсуву) та мінімум двох різних температурах.

Крок 1: Проведення Вимірювань

Проводять два або більше окремих випробувань:

Тест 1: Встановлюють температуру  $T_1$  (наприклад, 180°C). Проводять вимірювання до досягнення стабільного крутного моменту ( $M_{\text{стаб,1}}$ ).

Тест 2: Повторюють випробування з тією ж кількістю матеріалу і тією ж швидкістю обертання, але при іншій температурі  $T_2$  (наприклад, 190°C).

Фіксують стабільний крутний момент ( $M_{\text{стаб,2}}$ ).

Важливо: Необхідно дочекатися фази стабілізації крутного моменту, щоб уникнути впливу процесів плавлення та реакцій.

Крок 2: Розрахунок  $E_a$

Використовуючи отримані стабілізовані значення крутного моменту ( $M_1$  та  $M_2$ ) при відповідних абсолютних температурах ( $T_1$  та  $T_2$ ), застосовуємо лінеаризоване рівняння Арреніуса:

$$\ln M = \ln M_0 + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2)$$

Енергія активації  $E_a$  розраховується за формулою:

$$E_a = R \cdot \frac{\ln(M_1/M_2)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (3)$$

де  $M_1, M_2$  — стабілізований крутний момент при  $T_1$  та  $T_2$  відповідно,  $T_1, T_2$  — абсолютні температури вимірювання (К),  $R$  — універсальна газова стала (8.314 Дж/(моль · К)).

Крок 3: Графічний Метод (для більшої точності)

Якщо вимірювання проведені при трьох і більше температурах, будується графік по осі  $Y$  відкладаємо  $\ln M$ , по осі  $X$  відкладаємо  $1/T$ .

Через отримані точки проводимо лінію регресії. Тангенс кута нахилу ( $m$ ) цієї лінії дорівнює  $E_a/R$ .

$$E_a = m \cdot R, \quad (4)$$

Метод Брабендера має низку обмежень, які необхідно враховувати під час інтерпретації результатів. По-перше, вимірювання є непрямыми, оскільки пласмограф реєструє не в'язкість розплаву, а крутний момент, який лише пропорційно відображає її зміну; тому коректніше говорити про енергію активації зміни крутного моменту. По-друге, метод є чутливим до термоокиснювальної деструкції матеріалів, зокрема термочутливих полімерів, таких як ПВХ, у яких зниження крутного моменту може бути пов'язане не лише зі зменшенням в'язкості через підвищення температури, але й з руйнуванням макромолекулярних ланцюгів. По-третє, значення енергії

активації залежить від швидкості зсуву, тому для забезпечення коректності порівняння результатів швидкість обертання роторів повинна залишатися сталою в усіх експериментальних випробуваннях.

**2.3.2. Визначення показника течії розплаву.** Показник течії розплаву (ПТР) – швидкість витікання розплаву полімеру через стандартизований капіляр при визначеній температурі. Процес вимірювання ПТР проводився згідно стандарту ASTM D1238 або ISO R1133. Для визначення ПТР у роботі використовували капілярний віскозиметр постійних тисків типу ИИРТ-АМ (ТОВ ВТП «АСМА-Прилад», Україна). ПТР полімеру визначається за наступною формулою:

$$ПТР = \frac{600 \cdot \sigma}{t} \text{ (г/10 хв)}, \quad (5)$$

де  $\sigma$  – маса зразка;  $t$  – інтервал часу між послідовними зрізами, с.

Визначення ПТР проводили на капілярному віскозиметрі постійного тиску при температурі  $(170 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  та масі вантажу 5,0 кг.

**2.3.3. Визначення густини ПВХ композитів.** Густину зразків ПВХ композитів визначали відповідно до стандарту ISO 1183-1:2019 методом гідростатичного зважування. Цей метод базується на застосуванні закону Архімеда і дозволяє точно виміряти об'єм твердого тіла шляхом його зважування у повітрі та в рідині.

Процедура вимірювання включала такі етапи:

Зразок ПВХ-композиту зважували у повітрі з використанням аналітичних терезів, фіксуючи масу  $m_1$ . Далі зразок занурювали у рідину з відомою густиною (зазвичай дистильовану воду при температурі  $23^\circ\text{C}$ ) і визначали його масу у рідині  $m_2$ . При проведенні вимірювань забезпечували повне занурення зразка у воду без наявності бульбашок повітря на його поверхні. Температура рідини контролювалася для забезпечення відповідності стандарту.

Густину  $\rho$  зразка розраховували за формулою:



$$\rho = \frac{m^1}{(m^1 - m^2)} \cdot \rho_{\text{рідини}} \quad (6)$$

де,  $m_1$  - маса зразка у повітрі, г;  $m_2$  - маса зразка у рідині, г;  $\rho_{\text{рідини}}$  - густина рідини при відповідній температурі, г/см<sup>3</sup>.

Метод гідростатичного зважування дозволяє з високою точністю визначити густину полімерних матеріалів і використовується для контролю якості композицій після первинної та багаторазової переробки.

**2.3.4. Визначення механічних властивостей при розтязі.** Визначення механічних властивостей при розтязі проводили згідно ISO 527-2:2012 на розривній машині ZD-10t/91M (ТОВ ВТП «АСМА-Прилад», Україна).

Значення міцності при розриві  $\sigma_{pp}$  у МПа (Н/м<sup>2</sup>) обчислюють за формулою:

$$\sigma_{pp} = \frac{F_{pp}}{A_0}, \quad (7)$$

де  $F_{pp}$  – навантаження, при якому зразок зруйнувався;  $A_0$  – площу початкового поперечного перетину зразка, мм<sup>2</sup>.

За результат приймають середнє арифметичне не менше 5 визначень. Значення відносного подовження при розриві ( $\varepsilon_p$ , %) обчислюють по формулі:

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_0} \cdot 100, \quad (8)$$

де  $\Delta l_p$  – збільшення розрахункової довжини зразка в момент розриву, мм;  $l_0$  – початкова розрахункова довжина зразка, мм.

Отримані результати дозволяють кількісно оцінити деформаційно-міцнісні характеристики зразків та встановити вплив технологічних параметрів переробки на поведінку матеріалу під дією навантаження.

**2.3.5. Ударна в'язкість.** Ударна міцність за Шарпі визначали згідно стандарту ISO 179 та ASTM D256. За допомогою маятничого копра МК-30 (ТОВ ВТП «АСМА-Прилад», Україна).

Метод полягає у вимірюванні енергії, необхідної для руйнування зразка стандартної форми внаслідок удару маятника. Зразки виготовляли з прямокутним поперечним перерізом і спеціально нанесеним концентратором надрізу для створення контрольованого місця руйнування.

Під час випробування зразок закріплювали горизонтально на опорах у маятничому копрі. Вільно підвішений маятник піднімали на фіксовану висоту, що відповідала певній початковій потенційній енергії, після чого його відпускали без початкової швидкості. Маятник вдаряв по зразку в області надрізу, і частина початкової енергії витрачалася на руйнування матеріалу.

Енергію, поглинену під час руйнування зразка, визначали за різницею висот маятника до і після удару або безпосередньо за показаннями приладу.

Розрахунок ударної міцності проводили за формулою:

$$a = \frac{E}{(b \times h)}, \quad (9)$$

де  $a$  - ударна міцність, кДж/м<sup>2</sup>;  $E$  - поглинута енергія, Дж;  $b$  - ширина зразка в місці надрізу, мм;  $h$  - товщина зразка, мм.

Випробування проводили при кімнатній температурі. Для кожної серії зразків визначали середнє значення ударної міцності на основі результатів не менше п'яти вимірювань.

Цей метод дозволяє оцінити опір матеріалу до ударного руйнування і є важливим показником механічної довговічності ПВХ-композитів.

**2.3.6. Визначення кольору, ступеню білизни та жовтизни ПВХ.** Визначення кольору ПВХ-композитів здійснювали відповідно до стандарту ASTM E1164, який регламентує вимоги до вимірювання кольору за допомогою спектрофотометричних методів. У дослідженні застосовували спектрофотометр Konica Minolta FD-7 виробника Konica Minolta, Inc., Японія,

що дозволяє точно вимірювати колір у координатах CIE Lab\*, а також визначати індекс білизни та жовтизни.

Метод базується на вимірюванні відбитого світла від поверхні зразка в межах видимого спектра. Прилад здійснює аналіз спектральної характеристики відбиття в діапазоні довжин хвиль від 360 до 740 нм.

Перед вимірюванням зразки піддавали попередній підготовці: очищення поверхні від пилу, висушування та стабілізація при кімнатній температурі. Калібрування спектрофотометра здійснювали за допомогою білого еталонного тіла, наданого виробником. Вимірювання проводили у стандартних умовах освітлення D65 з геометрією 0°/45° або d/8°, залежно від конфігурації приладу. Для кожного зразка виконували не менше трьох вимірювань у різних точках поверхні, після чого розраховували середні значення кольорових координат L\* (світлість), a\* (червоність/зеленість), b\* (жовтизна/синява). За необхідності обчислювали колірну різницю ΔE порівняно з еталонним зразком або початковою рецептурою. Отримані значення дозволяють оцінити стабільність кольору зразків після переробки, вивчити зміну тону, ступінь жовтизни або втрату білизни.

Формула індекса жовтизни (YI) за ASTM E313:

$$YI = 100 \cdot \frac{1.301X - 1.149Z}{Y}, \quad (10)$$

де X, Y, Z - триколіриметричні координати системи CIE XYZ, отримані зі спектрофотометричного вимірювання; YI - індекс жовтизни.

Інтенсивність жовтизни підвищується зі зростанням координати b\* або зі зміною співвідношень X/Z. Формула ASTM E313 спеціально розроблена для відбілених та світлих матеріалів, що жовтіють через термоокиснювальну деструкцію типову для ПВХ процесу.

**2.3.7. Статистична обробка даних.** Для забезпечення достовірності результатів експериментальних досліджень важливо не лише отримати числові значення, але й оцінити ступінь варіації та точність вимірювань. Статистичні методи дозволяють узагальнити експериментальні дані, виявити відхилення та оцінити вплив факторів на результат. Зокрема, вибіркове середнє характеризує центральну тенденцію даних, дисперсія відображає ступінь розсіювання

значень навколо середнього, а стандартне відхилення надає змогу оцінити похибку окремих вимірювань. Застосування програмного забезпечення дозволяє автоматизувати обчислення та побудову графіків, що підвищує точність аналізу. Також, в процесі обробки проводилась перевірка нормальності розподілу даних, що є необхідним етапом перед використанням параметричних методів аналізу. Це забезпечує обґрунтованість статистичних висновків щодо надійності та повторюваності отриманих результатів.

Статистична обробка експериментальних даних виконувалась за допомогою програми STATISTIKA 6.0. Проводили розрахунки вибіркового середнього значення, вибіркової дисперсії випадкової величини та величини орієнтовного стандартного відхилення для окремих значень за наведеними нижче формулами.

Розрахунок вибіркового середнього значення проводиться за формулою:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (11)$$

де  $\bar{x}$  - вибіркве середнє значення;  $x_i$  -  $i$ -те значення у вибірці;  $n$  - кількість вимірювань (розмір вибірки).

Вираз для вибіркової дисперсії випадкової величини має такий вигляд:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (12)$$

де:  $s^2$  - вибіркова дисперсія;  $n$  - кількість елементів вибірки;  $x_i$  -  $i$ -те значення у вибірці;  $\bar{x}$  - середнє арифметичне вибірки.

Величина орієнтовного стандартного відхилення для окремих значень у вибірці (тобто вибіркве стандартне відхилення) обчислюється за формулою:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (13)$$

де:  $s$  - вибіркове стандартне відхилення;  $n$  - кількість елементів вибірки;  $x_i$  -  $i$ -те значення у вибірці;  $\bar{x}$  - середнє арифметичне вибірки.

## Висновки до розділу 2

У другому розділі дисертаційної роботи здійснено підбір вихідних матеріалів і методів досліджень, необхідних для реалізації поставленої мети - розроблення технології фізичної модифікації полівінілхлориду (ПВХ) у процесі циклічної переробки. На основі аналізу технічних характеристик та реологічних властивостей було обґрунтовано вибір базового полівінілхлориду суспензійного типу з раціональним ступенем полімеризації, а також функціональних добавок - стабілізаторів, лубрикантів, пластифікаторів і мінеральних наповнювачів, які забезпечують баланс між перероблюваністю, термостабільністю та механічною міцністю композицій.

Було розроблено методику приготування зразків ПВХ-композитів, що включала високошвидкісне змішування компонентів, грануляцію, сушіння та екструзію. Для оцінювання стабільності властивостей матеріалу в умовах багаторазового термомеханічного навантаження передбачено проведення п'яти послідовних циклів переплавлення з контролем параметрів процесу. Реометричні випробування дозволили визначити характер зміни моменту опору та часу до початку деструкції, тоді як визначення показника течії розплаву, густини, міцності при розтязі, ударної в'язкості та кольорометричних параметрів забезпечило комплексну оцінку перероблюваності та стабільності композицій.

У межах даного розділу систематизовано стандартизовані методики випробувань (ISO, ASTM), що забезпечують відтворюваність результатів і їх коректне порівняння з даними інших досліджень. Для обробки експериментальних даних застосовано статистичні методи аналізу, що дозволило підвищити достовірність отриманих висновків.

Отримані результати підтвердили коректність обраної експериментальної схеми, зокрема послідовної циклічної переробки (ПЦП) та змішаної циклічної переробки (ПЗЦП), які забезпечують можливість вивчення

впливу фізичних модифікаторів на реологічну поведінку та структурну стабільність ПВХ при повторному термічному навантаженні.

Таким чином, проведена в межах другого розділу робота заклала методичну та матеріальну основу для подальших експериментальних досліджень, наведених у розділах 3 і 4, спрямованих на встановлення закономірностей впливу стабілізаторів, лубрикантів, пластифікаторів і наповнювачів на здатність ПВХ до багаторазової переробки та збереження його функціональних властивостей.

### **РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СТАБІЛІЗАТОРУ, ЛУБРИКАНТУ ТА НАПОВНЮВАЧА НА ЗДАТНІСТЬ ПВХ ДО ЦИКЛІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ**

У роботі було використано два підходи до циклічної переробки ПВХ-композицій, а саме послідовна циклічна переробка (ПЦП) та послідовна змішана циклічна переробка (ПЗЦП). ПЦП передбачає, що можливість багаторазової переробки ПВХ композицій закладається ще на етапі розробки рецептури та формування виробів з первинної сировини. У процесі проєктування враховується стабільність полімеру до термоокиснювальної деструкції, підбираються відповідні стабілізатори та функціональні добавки, які забезпечують збереження властивостей матеріалу при багаторазовому переплавленні[16].

У ПЗЦП підході частину вихідної рецептури (до 20 мас. ч..) складають модифіковані ПВХ відходи. Такі відходи піддають стабілізації або змішують з первинною сировиною, що дозволяє частково компенсувати деградацію полімеру та повернути його до виробничого циклу з прийнятними характеристиками. Обидва варіанти спрямовані на реалізацію принципів циркулярної економіки у виробництві та зменшення залежності від первинного ресурсу. У розділі досліджували вплив різних типів модифікуючих добавок стабілізаторів, лубрикантів, наповнювачів використовуючи підхід послідовної циклічної переробки (ПЦП) [136, 139, 140] та змішаної циклічної переробки (ПЗЦП).

У роботі було використано два базові ПВХ композити: один призначений для виготовлення віконного профілю, а інший для виробництва труб. Рецептурний склад базових ПВХ-композицій наведено в таблицях 3.1 та 3.2. Додатково проаналізовано вплив кожного типу модифікації на стабільність показника течії розплаву, міцність при розтязі та колірні характеристики композицій після багаторазової переробки. Встановлено, що ефективність збереження властивостей залежить не лише від типу добавки, а й від послідовності її введення у процесі компаундування. Для обох підходів експериментально визначено раціональні співвідношення компонентів, що

забезпечують мінімальні втрати термостабільності та збереження механічних властивостей на рівні не нижче 90 % від вихідних після п'яти циклів переплавлення.

Таблиця 3.1 – Рецептатура базового ПВХ композиту для виготовлення віконного профілю

Компонент	Марка	Вміст, мас. частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Omyacarb 2Т - КА	5
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	3
Поліетиленовий віск	Licowax PE 520	0,5

Таблиця 3.2 – Рецептатура базового ПВХ композиту для виготовлення труб

Компонент	Марка	Вміст, мас. частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Omyacarb 2Т - КА	5
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	3,5
Модифікатор переробки, акрил	DL 125	0.5

### 3.1. Вплив термостабілізатору

Стабілізація полівінілхлориду (ПВХ) під час його переробки є ключовим чинником, що визначає якість і стабільність кінцевого продукту. За недостатнього рівня стабілізації полімер зазнає термічної деструкції, що не лише погіршує експлуатаційні властивості матеріалу, але й прискорює



зношування технологічного обладнання. У свою чергу, надмірне внесення стабілізаторів призводить до необґрунтованих економічних витрат та ускладнює формування готового виробу через надмірне змащення ПВХ-порошку під час його обробки[136].

Більшість виробників полімерної продукції прагнуть мінімізувати вміст стабілізаційних компонентів у рецептурі, що дозволяє забезпечити виготовлення виробів із первинної сировини, але унеможлиблює ефективну багаторазову переробку. З огляду на це в межах роботи було проаналізовано вплив кількості стабілізатора, що вводиться на етапі виробництва первинного ПВХ, на здатність матеріалу до повторного використання - так звана первинна стабілізація[61].

За умов належної термічної обробки відходів ПВХ не повинно спостерігатися процесів деструкції чи фотолізу полімеру. Дія термостабілізатора зводиться до нейтралізації активних радикалів, гідропероксидів і поглинання виділеного хлороводню. Під час першого циклу переробки використовується лише частина стабілізатора, тоді як решта може забезпечити захист матеріалу в наступних циклах. Проте, якщо його кількість була розрахована лише для одноразового використання, подальше переплавлення без додаткового стабілізування може призвести до деструкції[66].

Для досягнення раціонального балансу під час переробки жорстких ПВХ-відходів доцільним є використання спеціальних дрібнодисперсних сумішей стабілізаторів, які поєднують термостабілізуючу та змазувальну функцію, що сприяє збереженню якості матеріалу і продовженню його життєвого циклу[70].

В роботі досліджували вплив типу та кількості стабілізатора на можливість циклічної переробки ПВХ композиту.

**3.1.1. Вплив стабілізатору в процесі ПЦП.** Стабілізатори є одними з ключових функціональних добавок у рецептурах ПВХ-композитів, оскільки саме вони визначають рівень термостабільності матеріалу та його здатність зберігати властивості у процесі багаторазового переплавлення. Відомо, що

ПВХ схильний до дегідрохлорування вже при температурах, близьких до робочих режимів його переробки. Це призводить до деструкції макромолекул, втрати механічних і оптичних характеристик та обмежує можливість повторного використання полімеру. Використання стабілізаторів у процесі ПЦП дозволяє уповільнити ці небажані процеси, забезпечити контроль над термічною деструкцією та подовжити життєвий цикл матеріалу[75].

У ході досліджень було оцінено вплив типу та концентрації стабілізаторів на властивості ПВХ-композитів під час циклічної переробки. Зокрема, розглядалися кальцій-цинкові, барій-цинкові та органоолов'яні системи, які відрізняються за ефективністю термозахисту, прозорістю, екологічною безпекою та взаємодією з іншими компонентами рецептури. Правильно підібраний стабілізатор у раціональній кількості дозволяє мінімізувати втрату механічних властивостей у перших, найбільш критичних циклах переробки та забезпечує стабільність матеріалу у подальших циклах. Таким чином, дослідження ролі стабілізаторів є важливим етапом у створенні технологій ресурсозберігаючої та екологічно безпечної переробки ПВХ[82].

**3.1.1.1. Вплив типу стабілізатору.** На початковому етапі важливим є вибір типу стабілізатору для ПВХ композиту в процесі циклічної переробки. Оцінка ефективності термостабілізаторів залежить від типу стабілізації одноразова переробка чи циклічна, а також від їх термічної стабільності в процесі багаторазової переробки, токсичності, прозорості, та взаємодії з іншими добавками.

Для визначення раціонального типу було обрано та протестовано наступні варіанти: кальцій цинковий стабілізатор (К/Ц), барій цинковий стабілізатор (Б/Ц) та метил олово меркаптид (М/О). Дослідження проводили на рецептурі базового ПВХ композиту для віконного профілю(табл. 3.2) з концентрацією 2, 4, 6 мас. частин.

В результаті реометричного аналізу, було визначено початок деструктивних процесів у ПВХ композиті в залежності від типу та в місту стабілізатора (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Залежність початку деструкції для ПВХ композитів від типу та вмісту стабілізатора

Вміст стабілізатору, мас. частин	Марка стабілізатору	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
		1	2	3	4	5
2	К/Ц	0:03:25	0:03:15	0:03:03	0:02:59	0:02:50
	Б/Ц	0:03:30	0:03:25	0:03:23	0:03:15	0:03:12
	М/О	0:04:01	0:03:40	0:03:17	0:03:04	0:02:40
4	К/Ц	0:05:05	0:05:02	0:04:58	0:04:57	0:04:55
	Б/Ц	0:05:03	0:04:56	0:04:50	0:04:37	0:04:12
	М/О	0:04:50	0:04:30	0:03:43	0:03:06	0:02:30
6	К/Ц	0:07:05	0:07:03	0:07:01	0:07:00	0:06:58
	Б/Ц	0:07:01	0:06:50	0:06:40	0:06:07	0:05:49
	М/О	0:06:54	0:06:40	0:05:10	0:04:21	0:02:14

Отже з результатів таблиці випливає, що найефективнішим стабілізатором на першому циклі переробки є олово органічний стабілізатор - метил олово меркапид при концентрації до 2 мас. частин. Проте стабілізатор втрачає свою ефективність при наступних циклах переробки, що пов'язано з частковою деструкцією при повторних нагріваннях метил олово меркаптиду. Найбільш ефективним стабілізатором при багаторазовій переробці виявився кальцій цинковий стабілізатор. Кальцій цинковий стабілізатор, протягом 5 циклів повторної переробки з вмістом 4-6 мас. частини достатньо ефективно термостабілізує ПВХ композит. Кальцій цинковий стабілізатор стійкий до деградації, безпечний, а також легко комбінується з лубрикантами, що робить його привабливим варіантом для використання. Барій цинковий стабілізатор порівняно з кальцій цинковим стабілізатором менш безпечний і має нижчу термостабільність стабільність в процесі багаторазової переробки.

**Енергія активації в'язкої течії.** Енергія активації в'язкої течії ( $E_a$ ) є інтегральним показником, чутливим до змін структурного стану полімерного

розплаву та перебігу термодеструктивних процесів. Оскільки пластограф Брабендера вимірює крутний момент (М), пропорційний в'язкості розплаву, для визначення  $E_a$  було використано Арреніусівський підхід, описаний у розділі 2.

Для кожної рецептури ПВХ-композиту з різними типами стабілізаторів (К/Ц, Б/Ц, М/О) та їх вмістом 2, 4 і 6 мас. ч. проводили пластографічні випробування при фіксованій швидкості обертання роторів у температурному діапазоні 170–190 °С. Із пластограм визначали стабілізовані значення крутного моменту (М)(табл 3.4), після чого будували залежність  $\ln M$  від  $1/T$  та знаходили кутовий коефіцієнт лінійної апроксимації, що дозволяло розрахувати  $E_a$  за рівнянням:

$$\ln M = \ln M_0 + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

де  $R = 8.314$  Дж/(моль·К),  $T$  – абсолютна температура,  $M_0$  – передекспоненційний множник.

Таблиця 3.4 – Стабілізований крутний момент ПВХ-композитів із різними типами та вмістом стабілізаторів при 170–190 °С

Вміст стабілізатора, мас. ч.	Тип стабілізатора	(Т), °С	(М), ум. од.
2	К/Ц	170	44,5
		180	32,0
		190	23,3
	Б/Ц	170	43,0
		180	30,0
		190	21,3
	М/О	170	49,3
		180	34,0
		190	23,8
4	К/Ц	170	47,2
		180	35,0
		190	26,3

Вміст стабілізатора, мас. ч.	Тип стабілізатора	(Т), °С	(М), ум. од.
	Б/Ц	170	45,3
		180	32,0
		190	23,0
	М/О	170	49,6
		180	33,0
		190	22,3
6	К/Ц	170	48,0
		180	36,0
		190	27,3
	Б/Ц	170	46,2
		180	33,0
		190	23,9
	М/О	170	49,3
		180	32,0
		190	21,2

### Розрахунок енергії активації.

Для кожної системи залежність  $\ln M$  від  $1/T$  апроксимували прямою:

$$\ln M = a + b \cdot \frac{1}{T},$$

де

$$b = \frac{E_a}{R}.$$

Відповідно, енергію активації визначали за формулою:

$$E_a = b \cdot R.$$

Приклад розрахунку для композиції з 4 мас. ч. К/Ц

Вихідні дані:  $M_{170} = 47.2, M_{190} = 26.3, T_{170} = 443.15 \text{ К}, T_{190} = 463.15 \text{ К}$

Двотемпературна форма рівняння Арреніуса:

$$E_a = R \cdot \frac{\ln\left(\frac{M_{170}}{M_{190}}\right)}{\frac{1}{T_{170}} - \frac{1}{T_{190}}}$$

Підставимо числові значення:

$$E_a = 8.314 \cdot \frac{\ln\left(\frac{47.2}{26.3}\right)}{\frac{1}{443.15} - \frac{1}{463.15}} \approx 50 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогічним чином були розраховані значення енергії активації  $E_a$  для всіх типів стабілізаторів і всіх досліджуваних концентрацій (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  для ПВХ-композитів із різними стабілізаторами

Вміст стабілізатора, мас. ч.	Тип стабілізатора	$E_a$ , кДж/моль
2	К/Ц	55
	Б/Ц	60
	М/О	62
4	К/Ц	50
	Б/Ц	58
	М/О	68
6	К/Ц	48
	Б/Ц	56
	М/О	72

Для порівняння, значення енергії активації в'язкої течії для базового ПВХ-композиту без стабілізатора становить близько 75 кДж/моль.

Отримані результати свідчать, що введення стабілізаторів суттєво впливає на енергію активації в'язкої течії ПВХ-композитів, а отже і на інтенсивність термодеструктивних процесів у розплаві:

Для кальцій-цинкового стабілізатора (К/Ц) спостерігається найбільше

зниження  $E_a$  відносно базового ПВХ з  $\sim 75$  кДж/моль (без стабілізатора) до 55 кДж/моль при 2 мас. ч. і до 48–50 кДж/моль при 4–6 мас. ч. Така тенденція узгоджується з даними часу початку деструкції та тенденцією зміни механічних властивостей при циклічній переробці. Зменшення  $E_a$  у цьому випадку інтерпретується як прояв більш «м'якого» терморегульованого механізму течії з пригніченням термоокиснювальної деструкції.

Для барій-цинкового стабілізатора (Б/Ц) значення  $E_a$  залишаються вищими (56–60 кДж/моль), що вказує на більшу температурну чутливість в'язкої течії та менш ефективно пригнічення термодеструктивних процесів у порівнянні з К/Ц. Це корелює з більшим падінням часу до початку деструкції та більш помітним зниженням фізико-механічних характеристик при багаторазовій переробці.

Для метилоловомеркаптидного стабілізатора (М/О) енергія активації має найвищі значення (62–72 кДж/моль), причому при підвищенні вмісту стабілізатора  $E_a$  зростає. Це свідчить про високу температурну чутливість системи та інтенсифікацію термодеструктивних процесів при повторних циклах переробки, що добре узгоджується з різким погіршенням реологічних і механічних властивостей, особливо при 4–6 мас. ч. М/О.

Таким чином, комплексний аналіз часу до початку деструкції, реологічних та механічних характеристик, а також енергії активації в'язкої течії підтверджує, що кальцій-цинковий стабілізатор у кількості 4–6 мас. частин є оптимальним для забезпечення високої термостабільності ПВХ-композитів у процесі багаторазової циклічної переробки. Значення  $E_a$  для таких композицій є суттєво нижчими, ніж для базового ПВХ та систем із Б/Ц та М/О стабілізаторами, що відображає ефективніше пригнічення термодеструктивних процесів у розплаві.

В процесі переробки ПВХ композитів було визначено також їх реологічні та фізико механічні властивості, наведені у таблицях 3.6-3.8.

Таблиця 3.6 – Реологічні та фізико-механічні характеристики базового ПВХ композиту з вмістом стабілізатору 2 мас. частини в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	Тип стабілізатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	К/Ц	1,5	31	19	27
	Б/Ц	1,6	32	19,8	28
	М/О	1,7	33,5	19,5	28,3
2	К/Ц	1,8	30	18	26
	Б/Ц	1,9	27	17	25
	М/О	2	26	15	21
3	К/Ц	2,4	28	15	24
	Б/Ц	2,3	24	10	23
	М/О	2,9	25	11	18
4	К/Ц	3,1	24	9	20
	Б/Ц	3,5	23	7	19
	М/О	3,8	21	5	15
5	К/Ц	4,2	21	4	15
	Б/Ц	4,8	22	5	14
	М/О	4,9	20	2	10

Аналіз отриманих даних свідчить, що навіть за мінімального вмісту стабілізатора (2 мас. ч.) ПВХ композит зберігає задовільні реологічні та механічні характеристики після кількох циклів переробки, що підтверджує ефективність обраної рецептури.



Таблиця 3.7 – Реологічні та фізико-механічні характеристики базового ПВХ композиту з вмістом стабілізатору 4 мас. частини в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	Тип стабілізатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	К/Ц	1,5	31	19	27,5
	Б/Ц	1,6	32	19,8	28
	М/О	1,7	33,5	19,5	28,3
2	К/Ц	1,6	30	18	27
	Б/Ц	1,7	29	17	27
	М/О	2,5	26	15	21
3	К/Ц	1,65	29	18	27
	Б/Ц	1,8	28	16	25
	М/О	2,9	25	11	18
4	К/Ц	1,7	28	17	26
	Б/Ц	2,3	26	14	24
	М/О	4,1	21	7	15
5	К/Ц	1,75	28	18	25
	Б/Ц	2,8	25	15	23
	М/О	4,6	20	4	10

Збільшення вмісту стабілізатора до 4 мас. ч. забезпечує покращення термостійкості та збереження фізико-механічних властивостей ПВХ-композиту на рівні понад 90 % від початкових значень після п'яти циклів переробки, що свідчить про ефективність стабілізаційної системи у запобіганні деструктивним процесам під час багаторазового термічного навантаження.

Таблиця 3.8 – Реологічні та фізико-механічні характеристики базового ПВХ композиту з вмістом стабілізатору 6 мас. частини в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	Тип стабілізатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	К/Ц	1,5	31	19	27,5
	Б/Ц	1,6	32	19,8	28
	М/О	1,8	30	19,5	28,3
2	К/Ц	1,5	30	19	27
	Б/Ц	1,7	29	17	27
	М/О	3,0	24	15	21
3	К/Ц	1,55	29,5	19	27
	Б/Ц	1,8	28	16	25
	М/О	3,2	23	11	18
4	К/Ц	1,6	29	18	26
	Б/Ц	2,3	26	14	24
	М/О	4,5	20	6	15
5	К/Ц	1,6	29	17	25
	Б/Ц	2,8	25	15	23
	М/О	4,9	18	2	10

Аналіз таблиці показує, що незалежно від типу стабілізатора після п'яти циклів повторної переробки відбувається підвищення ПТР а відповідно зниження молекулярної маси та основних фізико-механічних характеристик, що є типовим результатом для багаторазового термічного навантаження на полімер. Проте ступінь зниження властивостей суттєво залежить від природи стабілізатора.

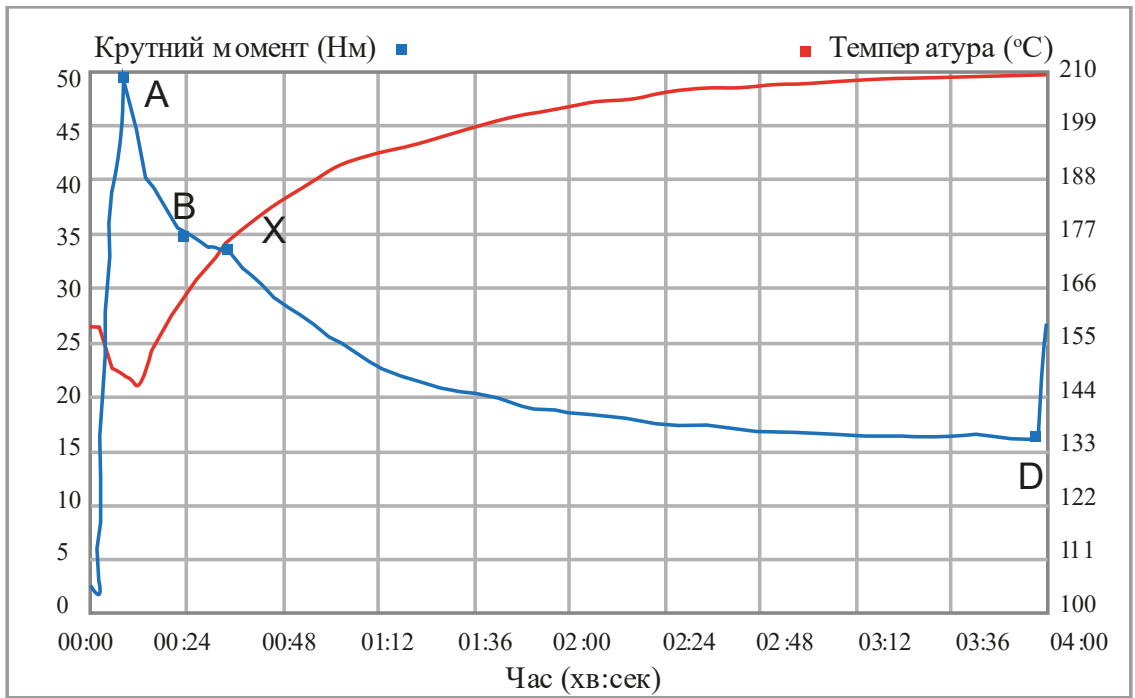
У таблиці 3.6 показано, що при концентрації 2 мас. частин для всіх типів стабілізаторів відбувається суттєва деградація властивостей уже з другого

циклу переробки. ПТР різко зростає з 1.5 до 4.9 г/10 хв, що свідчить про зниження молекулярної маси. Міцність при розриві знижується з 31-33,5 МПа до 20-22 МПа, відносне видовження - з 19-19,8 % до 2-5 %, а ударна в'язкість падає з 27-28,3 до 10-15 кДж/м<sup>2</sup>. Найменш стійким виявився М/О стабілізатор, тоді як БЦ мав дещо вищу термостабільність. І найкраще себе продемонстрував КЦ стабілізатор.

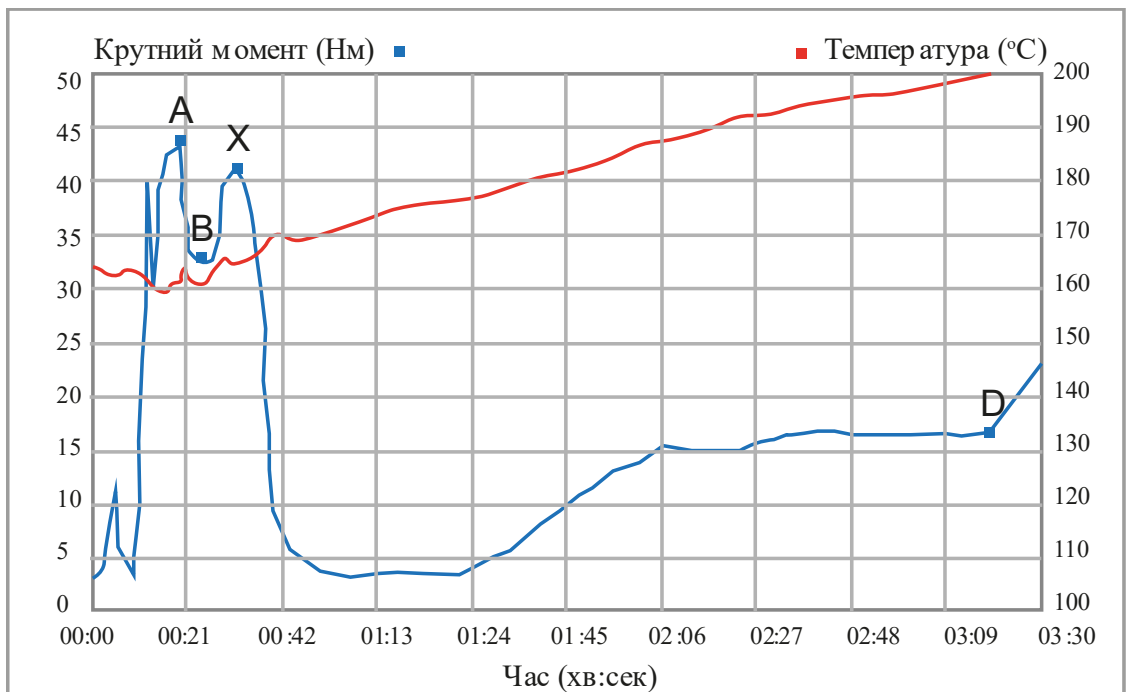
При 4 мас. ч.х стабілізатору (табл. 3.7) властивості ПВХ композицій залишаються значно стабільнішими. ПТР зростає повільніше (до 4.6 г/10 хв), міцність залишається на рівні 28-29 МПа до 3-го циклу. Відносне видовження тримається в межах 17-18 %, а ударна в'язкість - 25-27 кДж/м<sup>2</sup>. У цьому випадку КЦ стабілізатор показав найвищу стійкість до багаторазової переробки.

У таблиці 3.8, де вміст стабілізаторів збільшено до 6 мас. частин, всі композиції демонструють найкращі результати. ПТР практично не змінюється (1.5-1.6 г/10 хв) упродовж п'яти циклів. Міцність при розриві становить 29-31 МПа, видовження - 17-19 %, ударна в'язкість - 25-27 кДж/м<sup>2</sup>. Найбільш стабільні результати показав КЦ стабілізатор та забезпечив достатній захист від деструкції.

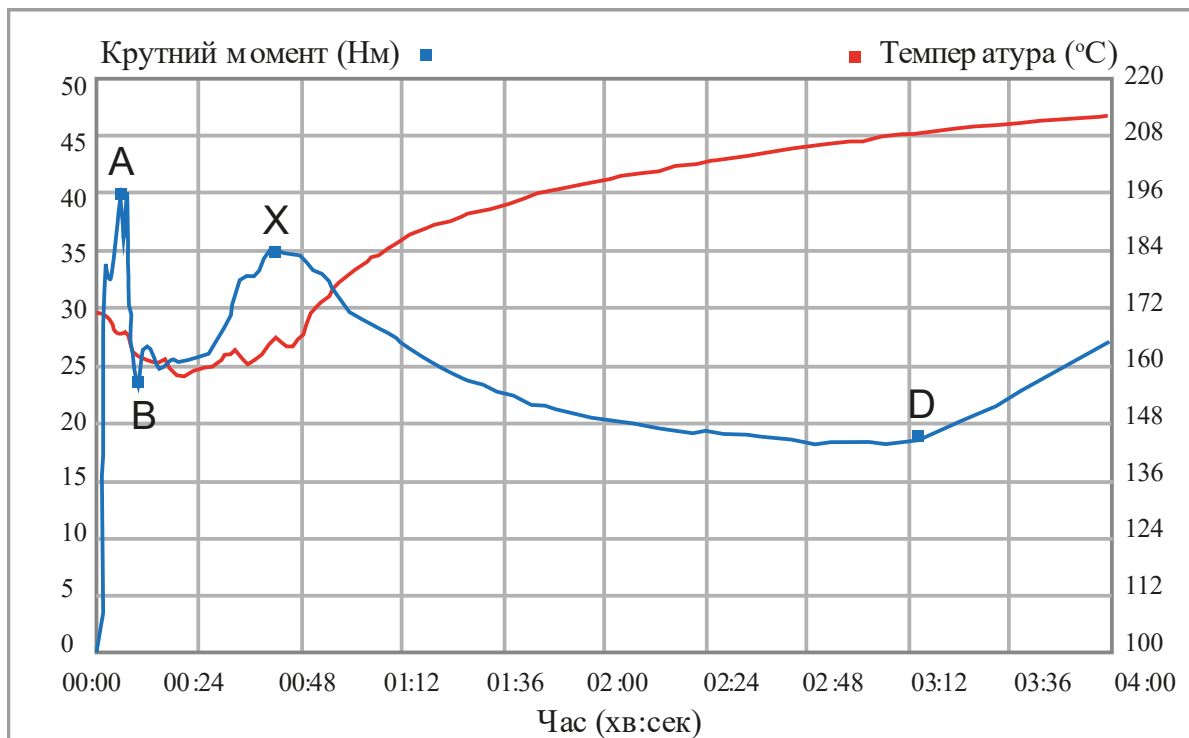
**3.1.1.2. Вплив кальцій цинкового стабілізатору.** У базовій рецептурі ПВХ-композиту для віконного профілю варіювали вміст кальцій-цинкового стабілізатора BAEROPAN MC 91424 FP/1; згідно з попереднім дослідженням, його концентрацію змінювали в діапазоні від 2 до 5 масових частин із кроком 1 мас. частину [136]. Кожен отриманий ПВХ-композит піддавали випробуванням у реометрі протягом чотирьох циклів переробки. Результати досліджень наведені на пластограмах (рис. 3.7–3.10). Пластограми демонструють динаміку зміни крутного моменту (синя лінія) та температури (червона лінія) під час переробки базового ПВХ-композиту з різним вмістом стабілізатора впродовж чотирьох циклів повторної переробки, що дозволяє оцінити вплив стабілізаційної системи на перебіг термомеханічного навантаження та ступінь деструкції матеріалу між циклами.



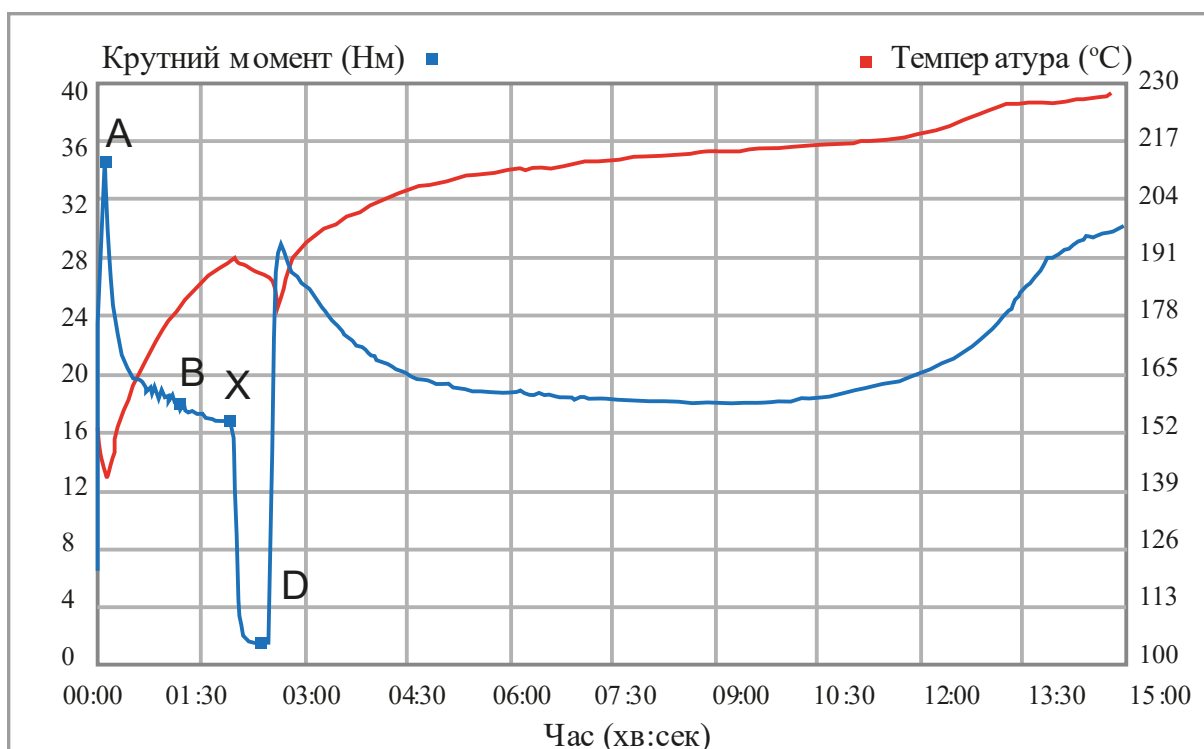
*a*



*б*



а

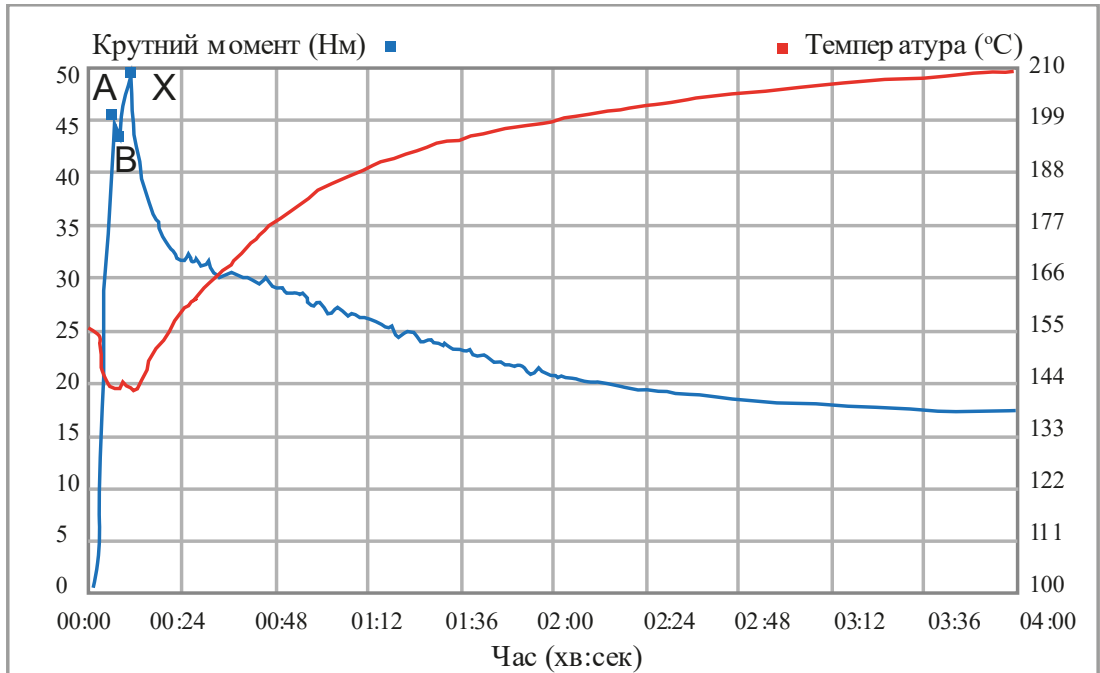


б

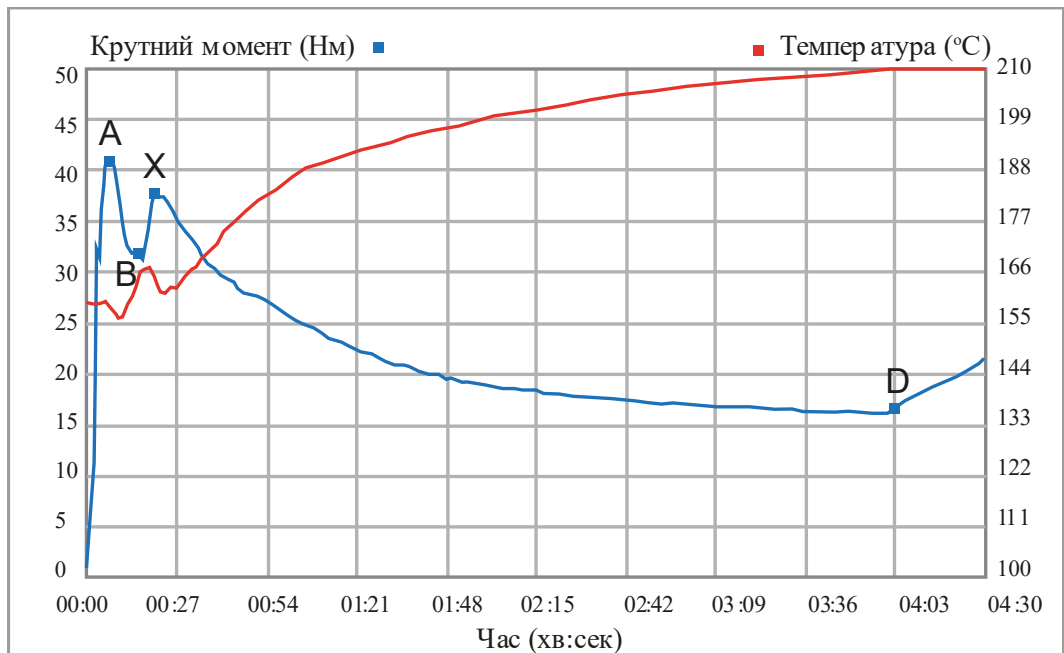
Рисунок 3.7 – Пластограма базового композиту полівінілхлориду з вмістом стабілізатору 2 мас. частини: а - 1 цикл; б - 2 цикл; в - 3 цикл; г - 4 цикл.

Червона лінія - температура, синя лінія - крутний момент

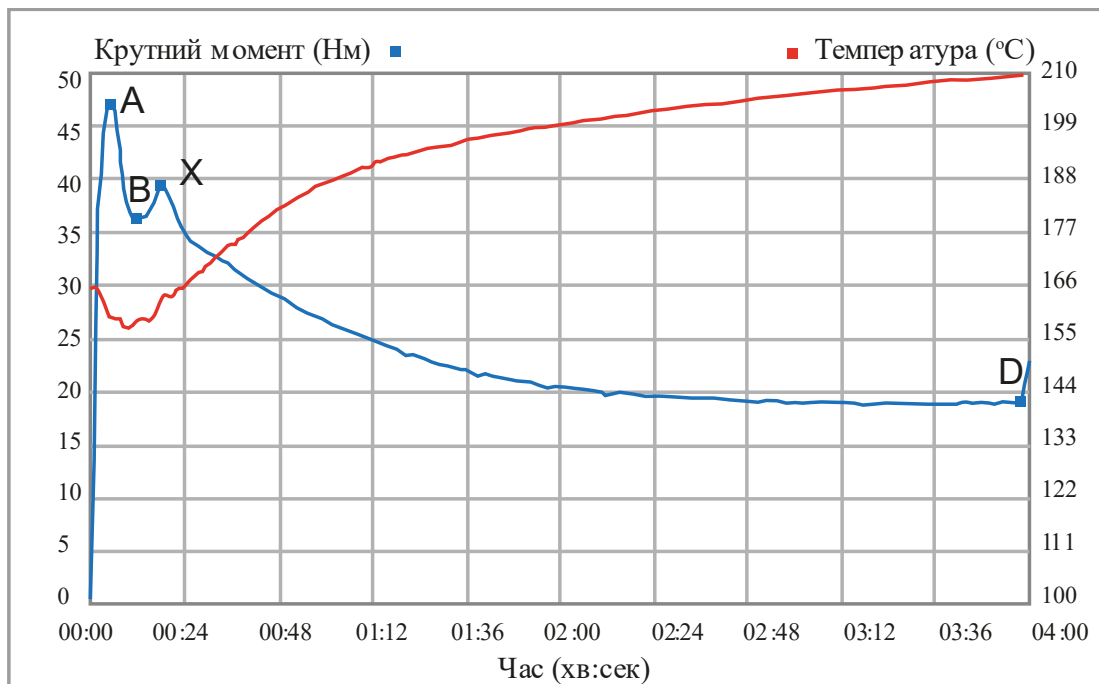
Пластограма (Рис. 3.1) демонструє швидке зростання крутного моменту вже на 3-4 хвилині обробки, що свідчить про початок термодеструкції. У наступних циклах ці зміни стають ще інтенсивнішими, що вказує на вичерпання стабілізувального ресурсу і непридатність матеріалу до багаторазової переробки при такій концентрації стабілізатора.



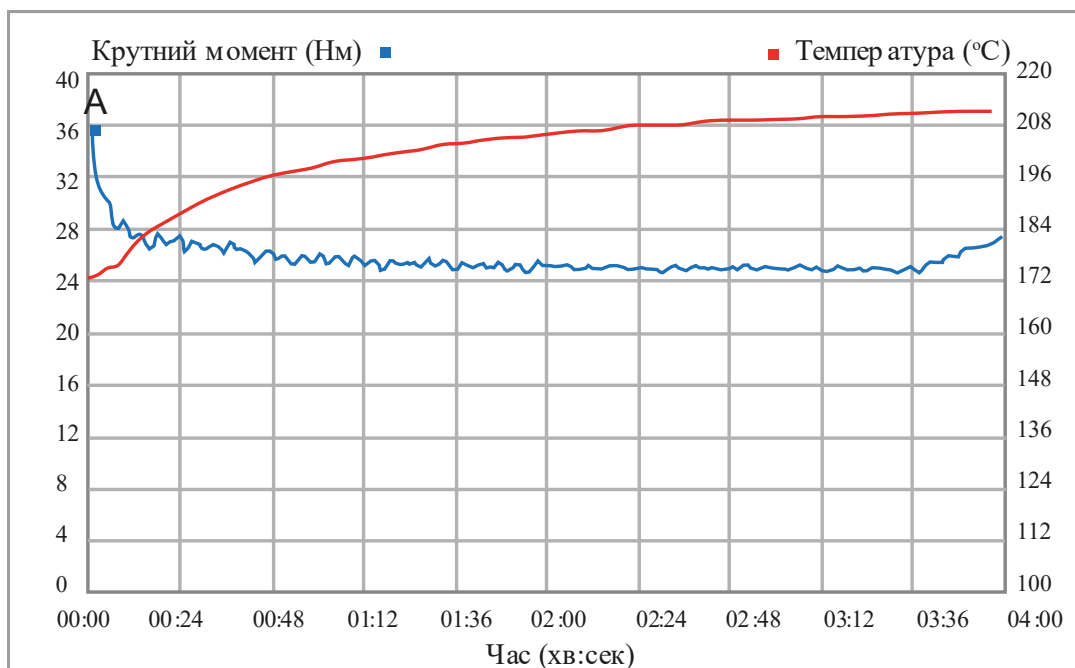
*a*



*б*



а



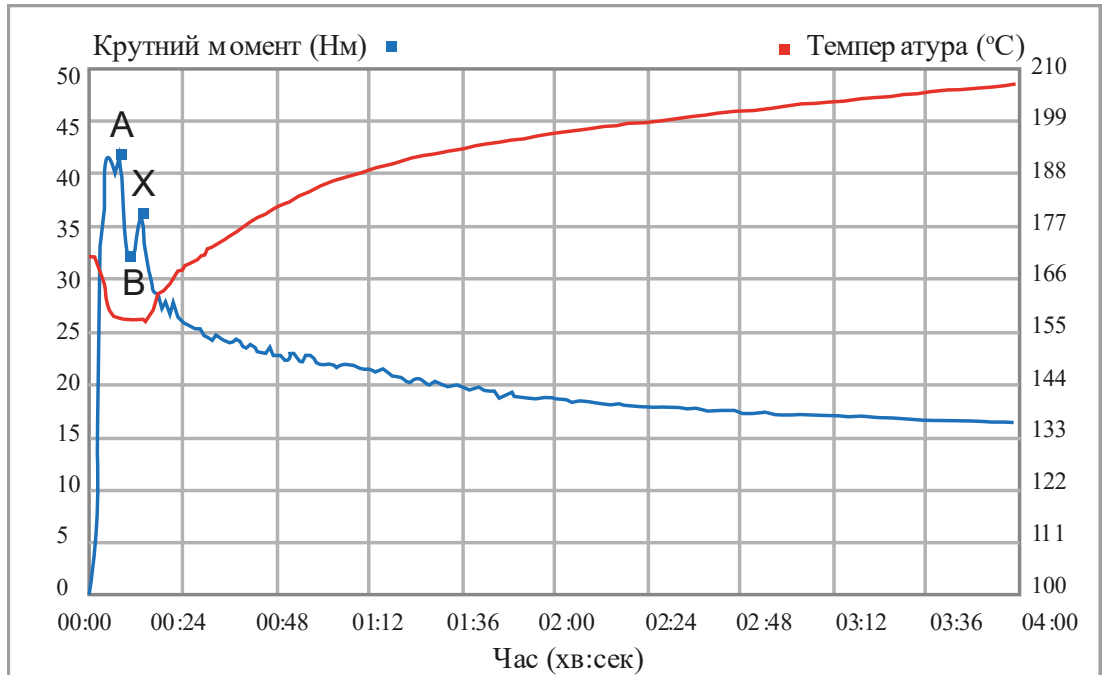
б

Рисунок 3.8 – Пластограма базового композиту полівінілхлориду з вмістом стабілізатору 3 мас. частини: а - 1 цикл; б - 2 цикл; в - 3 цикл; г - 4 цикл.

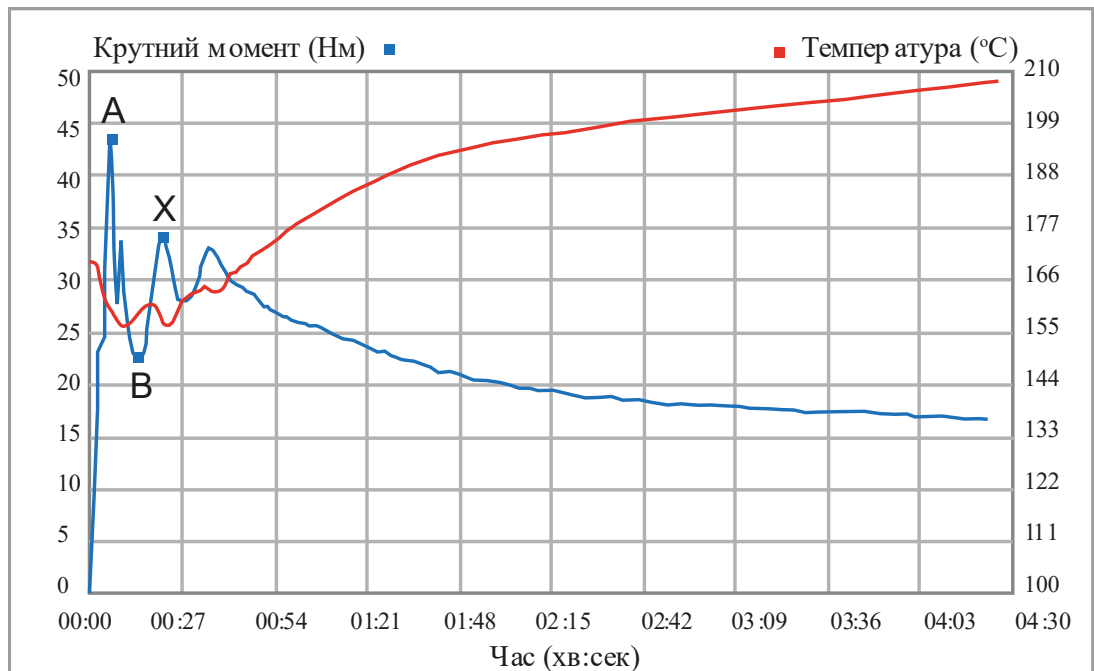
Червона лінія - температура, синя лінія - крутний момент

Результати даних пластограм показує дещо кращу стабільність: пікове навантаження виникає пізніше, однак уже в другому циклі спостерігається поступове зменшення інтервалу стабільності. Це свідчить про те, що вміст 3

мас. частин стабілізатора є граничним для повторної переробки без суттєвих втрат властивостей.

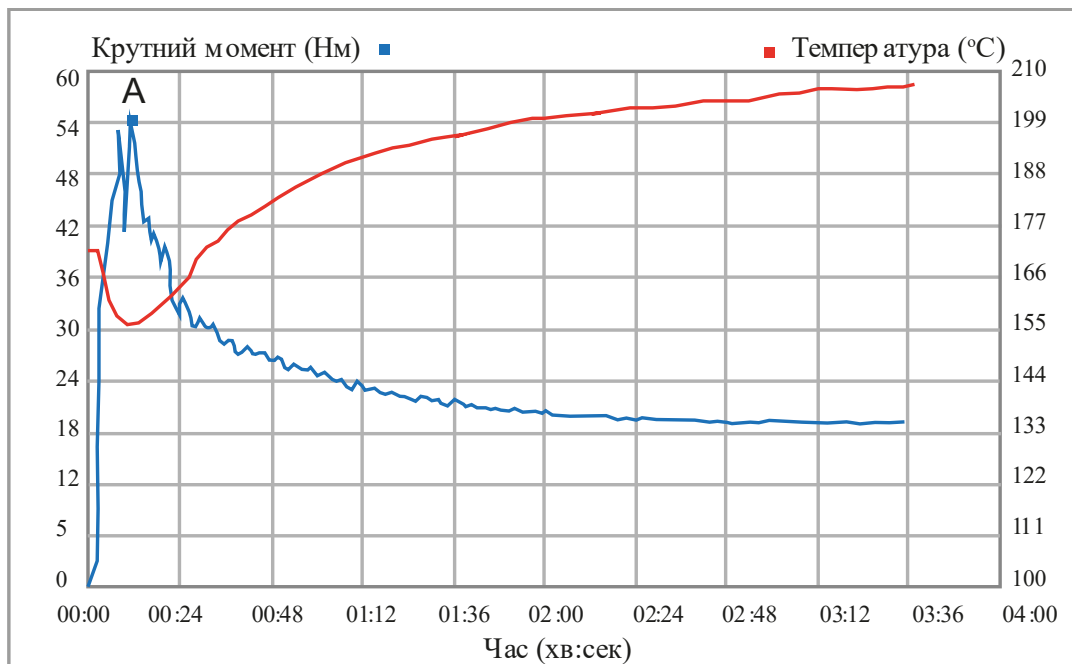


*a*

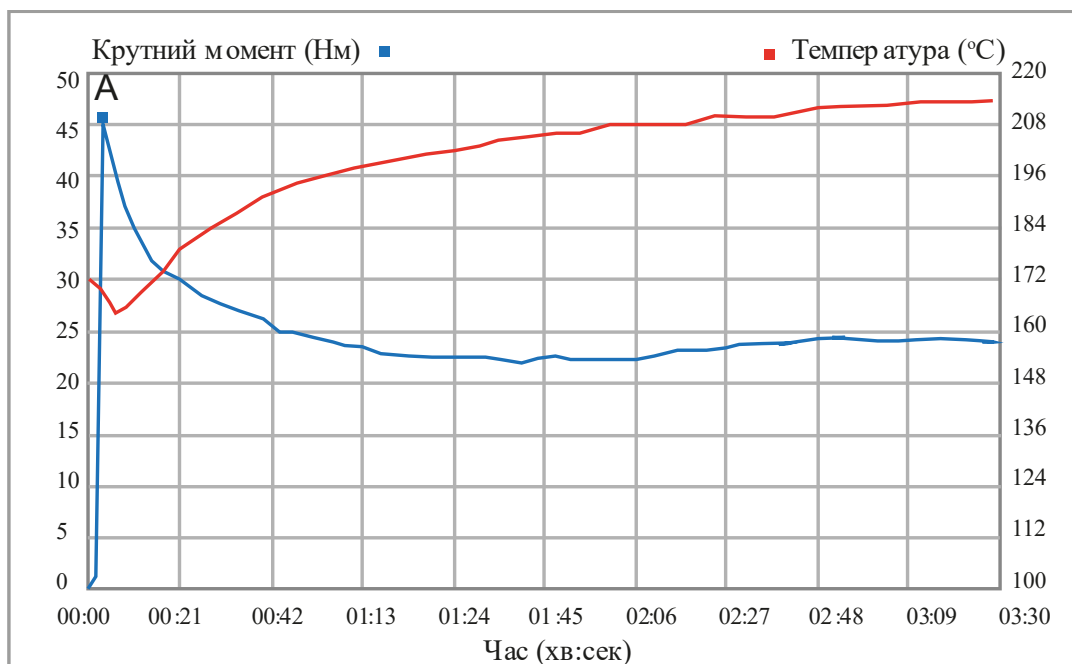


*б*





*б*



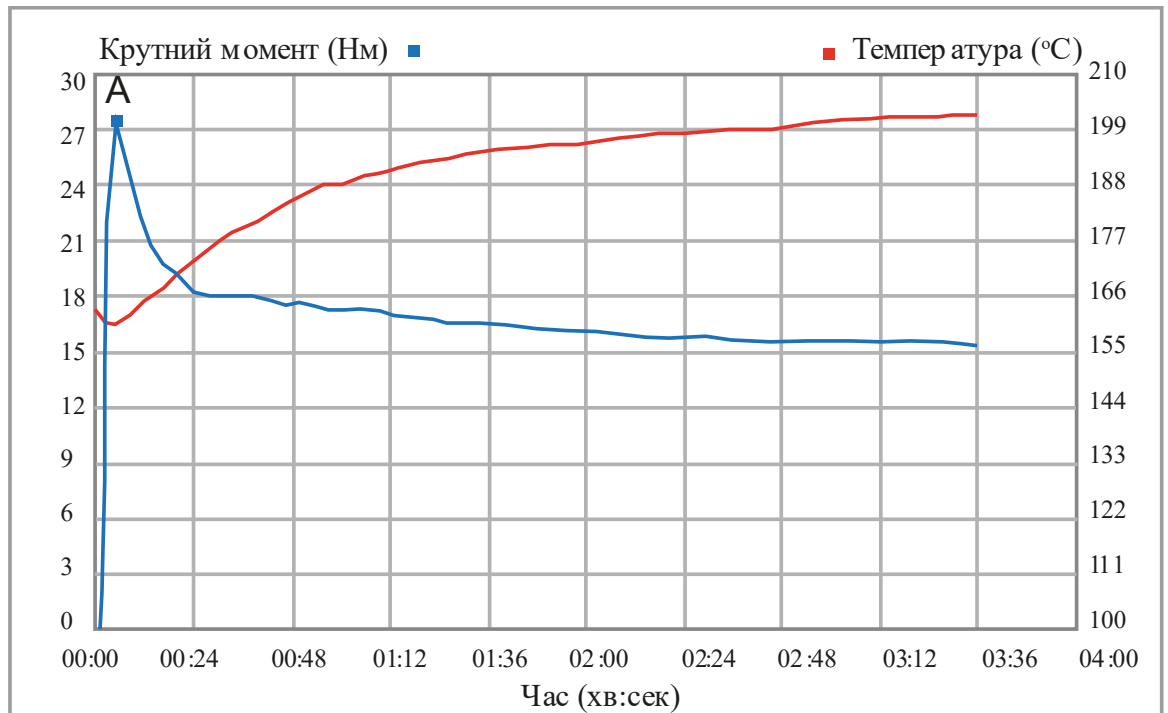
*z*

Рисунок 3.9 – Пластограма базового композиту полівінілхлориду з вмістом стабілізатору 4 мас. частини: *а* - 1 цикл; *б* - 2 цикл; *в* - 3 цикл; *z* - 4 цикл.

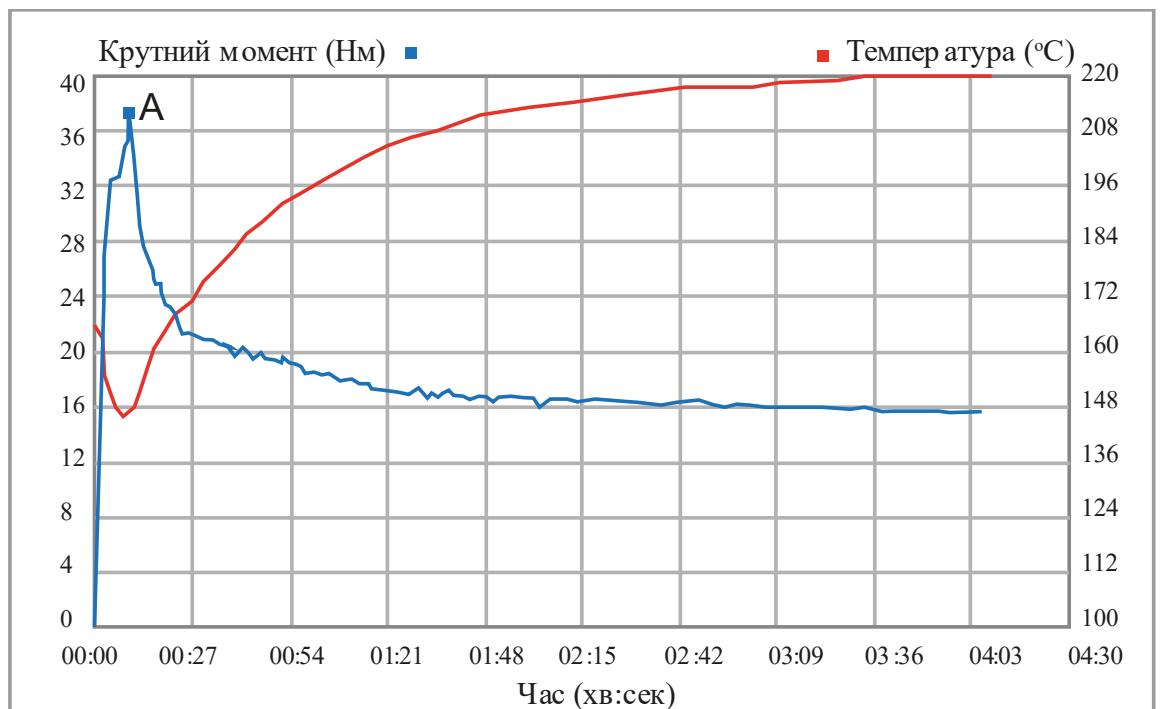
Червона лінія - температура, синя лінія - крутний момент

Композит з вмістом стабілізатору 4 мас. частини характеризується значно плавнішими змінами крутного моменту протягом усього циклу. Термостабільність зберігається до 6-7 хвилини, при цьому зміни у наступних циклах не мають критичного характеру. Такий рівень стабілізації дозволяє

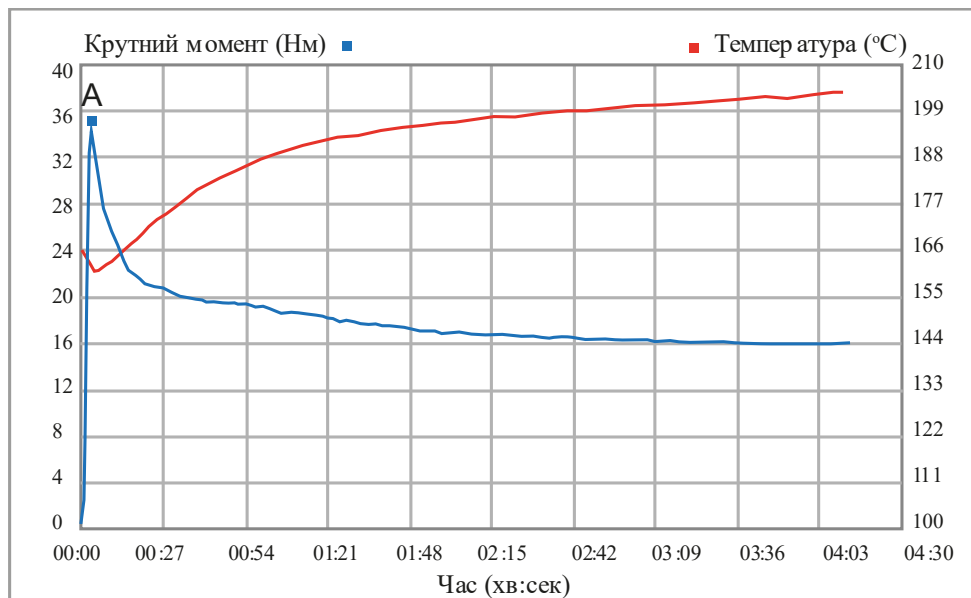
успішно переробляти ПВХ кілька разів без значного погіршення його характеристик.



*a*



*б*



б

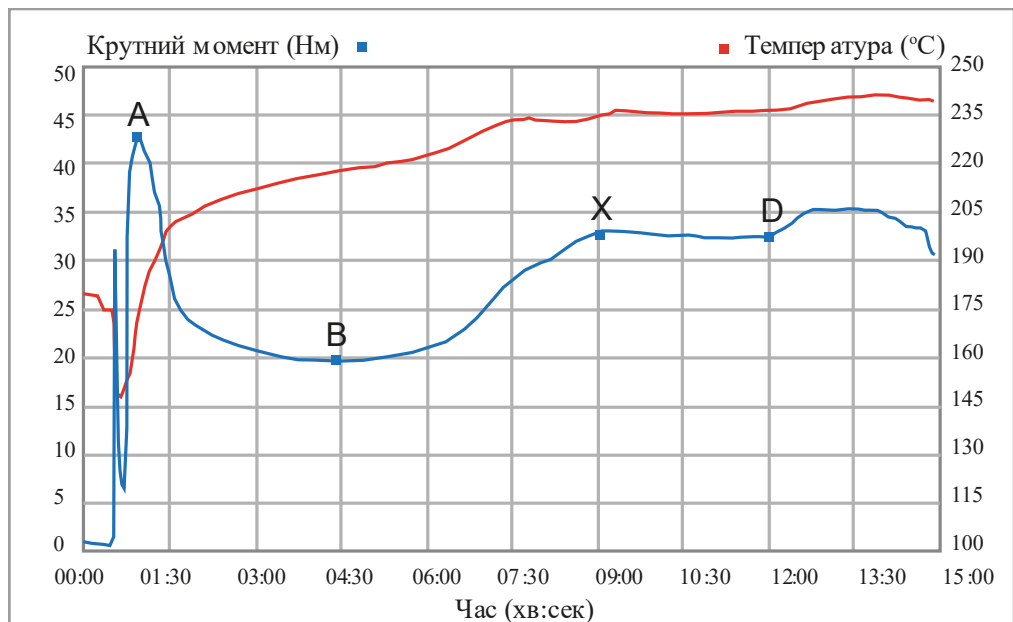


Рисунок 3.10 – Пластограма базового композиту полівінілхлориду з вмістом стабілізатору 5 мас. частини: *a* - 1 цикл; *б* - 2 цикл; *в* - 3 цикл; *г* - 4 цикл.

Червона лінія - температура, синя лінія - крутний момент

Введення 5 мас. частин стабілізатору демонструє найкращі результати: крутний момент стабільний у всіх циклах, ознак термодеструкції не спостерігається. Така композиція має потенціал для багаторазової переробки без додаткового стабілізування на кожному етапі.

Аналіз отриманих пластограм (рис. 3.1-3.4) свідчить про те, що підвищення термостабільності базового ПВХ-композиту та збільшення його "часу життя" до 6-7 хвилин досягається за умови підвищення вмісту

стабілізатора до рівня 4-5 мас. частин., та закладає можливість повторної переробки ПВХ. При меншому дозуванні спостерігається інтенсивна термодеструкція, яка проявляється вже на 3-4 хвилині переробки[136]. Слід зазначити, що стабілізація на рівні 4-5 мас. частин забезпечує збереження фізико-механічних властивостей композиції практично без змін навіть після багаторазового циклу переробки (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Фізико-механічні характеристики базового ПВХ композиту з вмістом стабілізатору 3-5 мас. частини в залежності від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Вміст стабілізатору, мас. ч.	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	3	1,5	31	18	26
	4	1,5	31	19	27,5
	5	1,5	30	19	28
2	3	1,7	27	16	25
	4	1,6	29	17	27
	5	1,5	29	17	27
3	3	1,75	26	14	25
	4	1,65	27	16	27
	5	1,55	28	17	27
4	3	1,8	26	13	25
	4	1,7	26	15	26
	5	1,6	28	16	26
5	3	1,8	26	12	24
	4	1,75	27	14	24
	5	1,61	28	15	26

Згідно з даними, наведеними в таблиці 3.9, можна відзначити, що показник ПТР упродовж п'яти циклів переробки демонструє тенденцію до поступового зростання. Це свідчить про певне зниження молекулярної маси полімеру внаслідок термічної деструкції, однак ці зміни не є критичними. Значення ПТР залишаються в межах, які свідчать про збереження гарної текучості матеріалу, що є важливим для подальшого формування виробів екструзійним методом.

Міцність при розриві знижується поступово з кожним наступним циклом переробки. Так, у композиті зі стабілізатором 4 мас. ч. значення знижуються з 31 МПа до 26 МПа, а у варіанті з 5 мас. ч. - з 30 до 28 МПа. Це зменшення пов'язане з частковою деградацією макромолекул, однак темп втрати міцності є помірним, що вказує на ефективну дію стабілізатора навіть після кількох циклів термічного навантаження.

Відносне подовження також демонструє поступове зниження - від 19-18 % у першому циклі до 15-12 % після п'ятої переробки. Це типова поведінка для жорстких композицій ПВХ, у яких навіть незначна деструкція макроланцюгів проявляється у втраті еластичності. Проте збереження відносного подовження вище 10 % після 5 циклів свідчить про наявність залишкової гнучкості матеріалу та про достатній рівень стабілізації.

Загалом, найменше зниження ударної в'язкості спостерігається у композиціях з 5 мас. ч.ми стабілізатора, що робить таку концентрацію раціональною для забезпечення стабільності при багаторазовій переробці.

Для комплексної оцінки стабільності ПВХ-композицій у процесі багаторазового переплавлення, окрім механічних та реологічних параметрів, було проведено дослідження кольориметричних характеристик зразків. Зміна кольору є чутливим індикатором термоокиснювальної деструкції, оскільки навіть незначні структурні перетворення в макромолекулах ПВХ призводять до утворення хромофорних груп, що змінюють оптичні властивості матеріалу. Особливу увагу приділено впливу вмісту кальцій-цинкового стабілізатора на швидкість потемніння та зміну блиску зразків при послідовних циклах

переробки. Отримані результати дозволили кількісно оцінити ступінь деструкції композицій та ефективність стабілізуючих систем (табл. 3.10).

Таблиця 3.10 – Динаміка зміни кольору зразків ПВХ композиту з різним вмістом кальцій цинкового стабілізатору в процесі циклічної переробки

Вміст стабілізатору, мас. ч.	Цикл переробки	L	a	b	G
3	1	85	-1	0,3	15
	2	81	2	10	14
	3	77	9,4	21	12
	4	71	11	22,5	9,6
	5	61	12,4	24,9	7,3
4	1	87	0,1	0,3	21
	2	84	1,3	5,5	19
	3	82	7,5	13	15
	4	77	9,4	17	11
	5	73	11,8	20,1	8,9
5	1	89	-0,5	0,4	25
	2	85	1,2	5,0	21
	3	82	7,5	13	15
	4	78	9,1	18	13
	5	75	12,6	19,4	10

Аналіз проводився за стандартною колірною системою CIELab, де L відповідає за світлість, a - за червоно-зелену складову, b - за жовто-синю, а G - за блиск.

У всіх композиціях відзначається поступове зменшення світлості (L), що свідчить про потемніння зразків унаслідок термічного та окислювального старіння. Зокрема, у композиції з 3 мас. ч.ми стабілізатора L знижується з 85 до 61 одиниць, що вказує на істотну деструкцію ПВХ.

Паралельно зменшенню  $L$ , значення параметрів  $a$  та  $b$  зростають із кожним циклом, що вказує на появу червонувато-жовтого відтінку у зразків. Таке забарвлення типове для процесів деструкції ПВХ, пов'язаних із формуванням полієнових структур та вивільненням хлороводню.

Також простежується закономірне зменшення блиску. Якщо на початковому етапі зразки мали блиск на рівні 15-25, то після п'яти циклів цей показник зменшується до 7-10. Це свідчить про втрату поверхневої гладкості, що може бути спричинено мікротріщинами та поверхневими дефектами внаслідок повторного нагрівання.

Порівняльний аналіз показує, що композиції з 5 мас. ч.ми стабілізатора демонструють найменші зміни кольору: вони повільніше темніють, зберігають блиск і мають найменше зростання координат  $a$  і  $b$ . Найгірші показники стабільності кольору спостерігаються у композиціях з 3 мас. ч.ми стабілізатора. Таким чином, підвищення концентрації стабілізатора до 5 м.ч. дозволяє суттєво покращити візуальну та естетичну стабільність ПВХ-композитів при багаторазовій переробці.

Узагальнюючи результати, можна зробити висновок, що при вмісті стабілізатора 4-5 мас. частин ПВХ-композит демонструє високу стабільність фізико-механічних властивостей, навіть після п'яти циклів повторної переробки. Це підтверджує доцільність використання такої концентрації стабілізатора для забезпечення ресурсозберігаючої переробки жорстких ПВХ-відходів без істотної втрати експлуатаційних характеристик.

**3.1.2. Вплив стабілізатору в процесі ПЗЦП.** Послідовна змішана циклічна переробка передбачає, що частину вихідної рецептури складають модифіковані ПВХ-відходи. Запропонована технологія передбачає модульну схему повторного використання ПВХ-відходів у кількох циклах переробки, що дозволяє оцінити довготривалі наслідки реінтеграції відходів у виробничий процес. Ключовою особливістю методу є введення регенерату на кожному наступному циклі не як повної заміни, а як частини рецептури на базі первинного ПВХ. На першому циклі до 100 % первинного ПВХ композиту (табл. 3.1) додається 20 мас. ч.. подрібнених відходів ПВХ. До ПВХ відходів

додатково додають 2-6 мас. частин стабілізатору. Суміш переробляється шляхом пластифікації та формування зразків. На другому циклі на основі нової партії первинного ПВХ додається частина матеріалу, отриманого після першого циклу переробки. Таким чином, у кожному наступному циклі знову формується суміш із первинної сировини та попередньо переробленого композиту. На третьому і до п'ятого включно циклу процес повторюється аналогічно: у нову порцію первинного ПВХ щоразу додається частина композиту з попереднього циклу. Відпрацьований матеріал не накопичується, а частково повертається до виробничого процесу, забезпечуючи поступове зменшення впливу регенерату з кожним наступним циклом за рахунок його «розведення» у первинній матриці.

В результаті реометричного аналізу, було визначено початок деструктивних процесів у ПВХ композитах в залежності від вмісту кальцій цинкового стабілізатору у початкових ПВХ відходах (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – Залежність початку деструкції ПВХ композитів від циклу переробки та від вмісту кальцій цинкового стабілізатора у початкових ПВХ відходах

Вміст, мас. частин	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл
2	0:04:30	0:04:10	0:04:15	0:04:25	0:04:27
4	0:04:40	0:04:15	0:04:23	0:04:38	0:04:40
6	0:04:41	0:04:38	0:04:39	0:04:40	0:04:41

З результатів видно, при збільшенні вмісту стабілізатору до 6 мас. частин помітно зменшується термодеструкція на всіх етапах переробки, порівняно з концентрацією 2 або 4 мас. ч.

Для оцінки інтенсивності термодеструктивних процесів під час послідовної змішаної циклічної переробки (ПЗЦП) було визначено енергію активації в'язкої течії  $E_a$  для композицій з різним вмістом кальцій-цинкового



стабілізатора (2, 4 та 6 мас. ч.) (табл. 3.12-3.13).

Оскільки пластограф Брабендера вимірює крутний момент  $M$ , пропорційний в'язкості розплаву, для визначення  $E_a$  застосовано Арреніусівський підхід:

$$\ln M = a + b \cdot \frac{1}{T},$$

де

$$b = \frac{E_a}{R}, \quad R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для практичних розрахунків використано двотемпературну форму рівняння Арреніуса:

$$E_a = R \cdot \frac{\ln(M_{170}/M_{190})}{\frac{1}{T_{170}} - \frac{1}{T_{190}}}.$$

Таблиця. 3.12. Дані стабілізованого крутного моменту для ПВХ композиту з доданим К/Ц стабілізатором в процесі ПЗЦП

Вміст стабілізатора, мас. ч.	170°C	180°C	190°C
2	43.8	32.2	24.0
4	46.0	34.4	26.0
6	47.0	35.4	27.0

Температури в абсолютній шкалі:

$$T_{170} = 443.15 \text{ К}$$

$$T_{190} = 463.15 \text{ К}$$

Приклад обчислення  $E_a$  (4 мас. ч. К/Ц)

$$M_{170} = 46.0, \quad M_{190} = 26.0$$

$$E_a = 8.314 \cdot \frac{\ln\left(\frac{46.0}{26.0}\right)}{\frac{1}{443.15} - \frac{1}{463.15}} \approx 48.7 \text{ кДж/моль.}$$

Отримані розрахунки демонструють зростання енергії активації зі збільшенням вмісту стабілізатора, що вказує на підвищення стійкості ПВХ до

термодеструкції під час ПЗЦП. Оскільки більш високі значення  $E_a$  відображають більшу енергію, необхідну для ініціювання деструктивних процесів, це дозволяє оцінити ефективність стабілізаційної системи кількісно, а не лише за формою пластограм. Таким чином, енергія активації виступає інформативним критерієм порівняння стабілізаційних рецептур і може бути використана для прогнозування поведінки матеріалу під час багаторазових циклів термомеханічної переробки. Далі наведена таблиця, що містить розраховані значення енергії активації для ПВХ-композиту з доданим К/Ц стабілізатором у процесі ПЗЦП, що дозволяє кількісно оцінити вплив його концентрації на термостійкість матеріалу (табл. 3.13).

Таблиця. 3.13. Розраховані значення енергії активації для ПВХ композиту з доданим К/Ц стабілізатором в процесі ПЗЦП

Вміст К/Ц, мас. ч.	$E_a$ , кДж/моль
2	~51
4	~49
6	~47

З отриманих значень видно (табл 3.13), що зі зростанням концентрації К/Ц стабілізатора енергія активації  $E_a$  зменшується, це відповідає зниженню температурної чутливості в'язкої течії, стабільність розплаву підвищується.

Таким чином, підвищення вмісту К/Ц стабілізатора у початкових ПВХ-відходах призводить до зменшення енергії активації на рівні з 51 до 47 кДж/моль, що кількісно підтверджує ефективність стабілізації у процесі ПЗЦП.

Схожу тенденцію можна простежити і для реологічних та фізико-механічних властивостей досліджуваних ПВХ-композицій, результати яких наведено в таблиці 3.14. У цьому випадку аналіз дає змогу оцінити не лише стійкість полімерної матриці до термічних навантажень, але й стабільність її структурно-механічного стану при послідовних циклах переробки. Порівняння отриманих характеристик дозволяє визначити раціональне

співвідношення компонентів композиції, що забезпечує збереження її експлуатаційних властивостей.

Таблиця 3.14 – Фізико-механічні характеристики ПВХ композитів що переробляються ПЗЦП в залежності від циклу повторної переробки та від вмісту кальцій цинкового стабілізатора у початкових ПВХ відходах

Цикл переробки	Вміст стабілізатору, мас. ч.	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	2	1,5	31	18	26
	4	1,5	31	19	27,5
	6	1,5	30	19	28
2	2	1,7	27	16	24
	4	1,6	29	17	26
	6	1,5	29	17	26
3	2	1,6	30	18	26
	4	1,55	30	19	27
	6	1,5	30	19	28
4	2	1,55	30	18	26
	4	1,5	31	18	27
	6	1,5	30	18	28
5	2	1,5	31	18	27
	4	1,5	31	19	27
	6	1,5	30	19	28

Згідно з даними, наведеними в таблиці 3.14, можна відзначити, що показник ПТР упродовж перших двох циклів переробки демонструє тенденцію до поступового зростання, а потім знижується та стабілізується до початкових значень первинного ПВХ композиту. Це свідчить про певне зниження молекулярної маси полімеру внаслідок термічної деструкції, на перших двох

циклах переробки де суттєвий вплив на властивості композиту вносить вторинний ПВХ. Однак з кожним наступним циклом кількість початкової вторинки ПВХ зменшується що значно покращує реологічні властивості ПВХ композиту. Значення ПТР залишаються в межах значень первинного ПВХ, які свідчать про збереження гарної текучості матеріалу, що є важливим для подальшого формування виробів екструзійним методом.

Міцність при розриві знижується поступово до третього циклу переробки. Так, у композиті зі стабілізатором 2 мас. ч. значення знижуються з 26МПа до 24 МПа, а у варіанті з 4 мас. ч. з 27,5 до 26 МПа у композиті з 6 мас. ч. з 28 до 26 МПа Це зменшення пов'язане з частковою деградацією макромолекул, однак темп втрати міцності є помірним, що вказує на ефективну дію стабілізатора навіть після кількох циклів термічного навантаження. Після двох циклів переробки значення міцності повертаються до початкових, за рахунок значного зменшення вторинного ПВХ у композиті.

Відносно подовження та ударна в'язкість, для всіх концентрації кальцій цинкового стабілізатору не значно знижуються на перших циклах а потім значення повертаються до вихідних первинного ПВХ.

Узагальнюючи результати, можна зробити висновок, що при вмісті стабілізатора 2-6 мас., що додається до вторинного ПВХ в першому циклі переробки дозволяє стабілізувати композит на перших найкритичніших циклах переробки, де значний вплив на властивості композиту чинить вторинний ПВХ стабілізатор. З кожним подальшим циклом вміст вторинного ПВХ зменшується шляхом розбавлення в первинній сировині, що призводить до стабілізації реологічних та механічних властивостей ПВХ композиту. Дана методологія підтверджує доцільність використання такої концентрації стабілізатора для забезпечення ресурсозберігаючої переробки жорстких ПВХ-відходів без істотної втрати експлуатаційних характеристик.

### **3.2. Вплив лубриканту**

Лубриканти є невід'ємними компонентами рецептури ПВХ-композитів, що забезпечують стабільність технологічних процесів під час екструзії та лиття. Їхня головна функція полягає у зниженні внутрішнього та зовнішнього

тертя між частинками полімеру, а також між розплавом і поверхнею обладнання. Це дозволяє уникати локального перегріву, нерівномірного перероблення та зношування технічних вузлів, що особливо важливо у процесі багаторазової циклічної переробки (ПЦП), де навантаження на матеріал та обладнання є підвищеними. Використання лубрикантів сприяє однорідності структури композицій, рівномірності грануляції та формуванню якісної поверхні виробів

У дослідженнях розглядалися різні типи лубрикантів — поліетиленовий, ефірний та амідний воски, які відрізняються за хімічною природою та механізмом дії. Поліетиленові воски характеризуються високою термостійкістю та забезпечують ефективне зовнішнє змащення, ефірні воски раціоналізують процес переробки завдяки внутрішньому змащувальному ефекту, тоді як амідні воски поєднують обидві функції та сприяють стабільності властивостей матеріалу. Дослідження раціонального співвідношення та концентрації цих компонентів дозволяє встановити їхній вплив на механічні та реологічні характеристики ПВХ-композитів у процесі ПЦП, а також визначити найбільш доцільні умови їх використання для забезпечення ресурсозберігаючої переробки полімеру

**3.2.1. Вплив лубриканту в процесі ПЦП.** У процесі послідовної циклічної переробки (ПЦП) полівінілхлориду одним із ключових чинників, що визначає стабільність і якість матеріалу, є наявність у рецептурі лубрикантів. Ці добавки виконують подвійну роль з одного боку, вони зменшують тертя між полімером і поверхнями обладнання, а з іншого регулюють міжмолекулярні взаємодії всередині полімерної матриці. Залежно від хімічної природи та полярності, лубриканти можуть діяти як зовнішні (забезпечують ковзання на поверхнях металу), або як внутрішні (зменшують в'язкість розплаву й полегшують його течію). У процесі багаторазового переплавлення ПВХ саме від ефективності цих компонентів залежить рівень тертя, стабільність реологічних властивостей і ступінь термодеструкції полімеру.

З огляду на високу чутливість ПВХ до перегріву, під час ПЦП значну роль відіграє термічна стабільність лубрикантів. Використання

поліетиленових восків, стеаратів або ефірних амідів дає змогу зменшити зношування екструдера та запобігти утворенню гелеутворених частинок. Однак надлишковий вміст лубрикантів може призвести до втрати зчеплення між частинками полімеру, утворення пористої структури та зниження механічної міцності готових виробів. Тому раціоналізація їх кількісного вмісту є одним із головних завдань для забезпечення балансу між технологічною стабільністю та фізико-механічними характеристиками композицій.

Під час досліджень впливу лубрикантів у процесі ПЦП особливу увагу приділяють взаємодії між внутрішніми та зовнішніми агентами змащення. Їхнє правильне поєднання дозволяє забезпечити рівномірне змащення, контрольований перехід тепла та запобігання локальним перегрівам у зоні пластикації. Комплексне вивчення цього впливу дає змогу встановити механізм дії лубрикантів на термостабільність і структурні зміни ПВХ під час багаторазової переробки, що є важливим для формування довговічних матеріалів у межах концепції циклічної економіки.

**3.2.1.1. Вплив типу лубриканту.** Було досліджено три види лубрикантів: поліетиленовий віск Licowax PE 520, ефірний віск Vaerolub L-TP, амідний віск Vaerolub L-AS. Для дослідження було розроблено базову рецептуру ПВХ-композиту, з визначеним раціональким вмістом стабілізатору де лубрикант вводився у кількості 0,2-0,7 мас. частин, при фіксованій концентрації основних компонентів (табл. 3.15).

Таблиця 3.15 – Загальна рецептура ПВХ композиту з різними типами воску

Компонент	Марка	Масові частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Omyacarb 2T - KA	5
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	4
Поліетиленовий або ефірний або амідний віск	Licowax PE 520 або L - TP або L - AS	0.2-0.7

В результаті реометричного аналізу, було отримано час початку деструкції ПВХ композиті в залежності від типу та вмісту лубриканту (табл. 3.16).

Таблиця 3.16 – Залежність початку деструкції для ПВХ композитів від типу та концентрації лубриканту

Вміст лубриканту, мас. частин	Марка лубриканту	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
		1	2	3	4	5
0,2	Licowax PE 520	0:05:07	0:05:05	0:05:00	0:04:59	0:04:55
	Baerolub L-TP	0:05:00	0:04:55	0:04:50	0:04:49	0:04:46
	Baerolub L-AS	0:05:05	0:05:03	0:05:01	0:04:50	0:04:49
0,5	Licowax PE 520	0:05:30	0:05:27	0:05:25	0:05:23	0:05:24
	Baerolub L-TP	0:05:10	0:05:00	0:04:54	0:04:50	0:04:44
	Baerolub L-AS	0:05:08	0:05:03	0:05:01	0:04:50	0:04:49
0,7	Licowax PE 520	0:05:25	0:05:20	0:05:18	0:05:17	0:05:10
	Baerolub L-TP	0:05:07	0:04:53	0:04:43	0:04:38	0:04:30
	Baerolub L-AS	0:05:00	0:04:54	0:04:51	0:04:46	0:04:43

Для всіх типів лубрикантів спостерігається тенденція зниження часу життя ПВХ композитів. Ефірний віск найменш ефективніший серед інших типів лубрикантів, оскільки показує найнижчий час початку деструкції. Найвищий час демонструє поліетиленовий віск при концентрації 0,5 мас. частин. Проте надмірний вміст лубриканту 0,7 мас. частин призводить до погіршення термостабільності. Зазвичай лубриканти мають нижчу термостабільність за основні компоненти ПВХ композиту, але при раціональній концентрації можуть покращити перероблюваність і таким

чином збільшити термостабільність композиту. Отже раціональним лубрикантом є поліетиленовий віск, оскільки він забезпечує раціональну термостабільність ПВХ композиту впродовж 5 циклів переробки.

Енергія активації в'язкої течії ПВХ-композитів із різними типами лубрикантів. Енергію активації в'язкої течії  $E_a$  для ПВХ-композицій із поліетиленовим (Licowax PE 520), ефірним (Ваerolub L-TP) та амідним (Ваerolub L-AS) восками визначали за Арреніусівським підходом, аналогічно до методики, наведеної у розділі 2 та підрозділі 3.1.1.1.

Розрахунок  $E_a$  дозволив кількісно оцінити вплив типу та концентрації лубриканту на інтенсивність термодеструктивних процесів у ПВХ-композитах при багаторазовій переробці (табл. 3.17).

Таблиця 3.17 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  ПВХ-композитів із різними типами лубрикантів

Вміст лубриканту, мас. ч.	Тип лубриканту	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
0,2	Licowax PE 520	51
0,5		50
0,7		54
0,2	Ваerolub L-TP	56
0,5		57
0,7		59
0,2	Ваerolub L-AS	63
0,5		65
0,7		68

Отримані значення свідчать, що поліетиленовий віск Licowax PE 520 забезпечує найнижчу енергію активації в'язкої течії в усьому дослідженому діапазоні концентрацій. При вмісті 0,5 мас. частини  $E_a$  становить близько 50 кДж/моль, що відповідає зниженню температурної чутливості в'язкості розплаву та більш ефективному пригніченню термодеструктивних процесів. Це узгоджується з даними табл. 3.16–3.19, де показано уповільнене зростання ПТР та краще збереження фізико-механічних характеристик при багаторазовій



переробці. Для ефірного воску Vaerolub L-TP значення енергії активації є вищими (56–59 кДж/моль), що вказує на більшу температурну чутливість системи та менш виражений стабілізуючий ефект. Це підтверджується більш інтенсивним погіршенням міцності, відносного видовження та ударної в'язкості після 3–4 циклу переробки.

Найвищі значення  $E_a$  характерні для амідного воску Vaerolub L-AS (63–68 кДж/моль), що свідчить про значну інтенсифікацію термодеструктивних процесів у ПВХ-композитах. Такі результати повністю корелюють із різким зростанням ПТР, падінням міцності при розриві, відносного видовження та ударної в'язкості, зафіксованих у табл. 3.17–3.19, аж до практичної втрати експлуатаційних властивостей матеріалу вже після кількох циклів переробки.

Таким чином, комплексний аналіз реометричних, фізико-механічних характеристик та енергії активації в'язкої течії підтверджує, що поліетиленовий віск Licowax PE 520 при дозуванні близько 0,5 мас. частини є раціональним лубрикантом для багаторазової переробки жорстких ПВХ-композитів, оскільки забезпечує оптимальне поєднання перероблюваності та термостабільності без істотної втрати експлуатаційних властивостей.

В процесі переробки ПВХ композитів було визначено також їх реологічні та фізико механічні властивості (табл. 3.18-3.20).

Таблиця 3.18 – Фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду з вмістом лубриканту 0,2 мас. частини в залежності типу лубриканту та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип лубриканту	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Licowax PE 520	3,5	29,5	18	25,5
	Vaerolub L-TP	3,6	30,5	18,8	26,5
	Vaerolub L-AS	3,7	32	18,5	26,8

Цикл переробки	Тип лубриканту	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
2	Licowax PE 520	3,8	28,5	17	24,5
	Baerolub L-TP	3,9	25,5	16	23,5
	Baerolub L-AS	4	24,5	14	19,5
3	Licowax PE 520	4,4	26,5	14	22,5
	Baerolub L-TP	4,3	22,5	9	21,5
	Baerolub L-AS	4,9	23,5	10	16,5
4	Licowax PE 520	5,1	22,5	8	18,5
	Baerolub L-TP	5,5	21,5	6	17,5
	Baerolub L-AS	5,8	19,5	4	13,5
5	Licowax PE 520	6,2	19,5	3	13,5
	Baerolub L-TP	6,8	20,5	4	12,5
	Baerolub L-AS	6,9	18,5	1	8,5

Усі три типи лубрикантів (Licowax PE 520, Baerolub L-TP, Baerolub L-AS) демонструють зростання ПТР із кожним циклом переробки, що свідчить про деструкцію полімеру. Найменше зниження міцності при розриві та ударної в'язкості спостерігається у системі з Licowax PE 520. Відносне видовження знижується значно швидше у зразках з Baerolub L-AS, що також демонструє найгірші результати ударної в'язкості після п'ятого циклу. Отже, PE 520 забезпечує кращу стабільність при низькому дозуванні.

Таблиця 3.19 – Фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду з вмістом лубриканту 0,5 мас. частини в залежності типу лубриканту та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип лубриканту	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Licowax PE 520	3,5	29,5	18	26
	Baerolub L-TP	3,6	30,5	18,8	26,5
	Baerolub L-AS	3,7	32	18,5	26,8
2	Licowax PE 520	3,6	28,5	17	25,5
	Baerolub L-TP	3,7	27,5	16	25,5
	Baerolub L-AS	4,5	24,5	14	19,5
3	Licowax PE 520	3,65	27,5	17	25,5
	Baerolub L-TP	3,8	26,5	15	23,5
	Baerolub L-AS	4,9	23,5	10	16,5
4	Licowax PE 520	3,7	26,5	16	24,5
	Baerolub L-TP	4,3	24,5	13	22,5
	Baerolub L-AS	6,1	19,5	6	13,5
5	Licowax PE 520	3,75	26,5	17	23,5
	Baerolub L-TP	4,8	23,5	14	21,5
	Baerolub L-AS	6,6	18,5	3	8,5

Збільшення вмісту лубриканту до 0,5 мас. частини позитивно впливає на стабільність властивостей композитів з PE 520: ПТР зростає повільно, що свідчить про зменшення швидкості термомеханічної деструкції полімеру, а механічні властивості зберігаються на стабільному рівні протягом усього досліджуваного циклу переробки. На відміну від цього, застосування Baerolub L-AS супроводжується значно інтенсивнішою деградацією, що проявляється у стрімкому зниженні ударної в'язкості до 8,5 кДж/м<sup>2</sup>, а також у зменшенні енергетичної стійкості матеріалу під дією повторних термічних навантажень. Лубрикант Baerolub L-TP демонструє проміжну ефективність: його стабілізувальна дія зберігається лише на початкових стадіях переробки, проте після 3–4 циклу параметри міцності та в'язкості починають помітно

погіршуватися, що свідчить про вичерпання його функціональної дії та обмежену здатність перешкоджати розвитку деструкційних процесів.

Таблиця 3.20 – Фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду з вмістом лубриканту 0,7 мас. частини в залежності типу лубриканту та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип лубриканту	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Licowax PE 520	3,5	29,5	18	26,5
	Baerolub L-TP	3,6	30,5	18,8	27
	Baerolub L-AS	3,8	28,5	18,5	27,3
2	Licowax PE 520	3,5	27,5	17	24
	Baerolub L-TP	3,7	27,5	16	26
	Baerolub L-AS	5	22,5	14	20
3	Licowax PE 520	3,55	27	15	22
	Baerolub L-TP	3,8	26,5	15	24
	Baerolub L-AS	5,2	21,5	10	17
4	Licowax PE 520	3,6	26,5	13	20
	Baerolub L-TP	4,3	24,5	13	23
	Baerolub L-AS	6,5	18,5	5	14
5	Licowax PE 520	3,6	25,5	10	17
	Baerolub L-TP	4,8	23,5	14	22
	Baerolub L-AS	6,9	16,5	1	9

Licowax PE 520 показує найвищу термічну стабільність серед досліджуваних лубрикантів. Показник текучості розплаву (ПТР) зростає незначно з 3,5 до 3,6 г/10 хв протягом п'яти циклів. Міцність при розриві поступово знижується з 29,5 до 25,5 МПа. Відносне видовження зменшується

з 18 до 10 %, а ударна в'язкість - з 26,5 до 17 кДж/м<sup>2</sup>, що є прийнятним рівнем погіршення.

У випадку Vaerolub L-TP спостерігається помітніше зниження характеристик. ПТР зростає з 3,6 до 4,8 г/10 хв, міцність при розриві зменшується з 30,5 до 23,5 МПа, відносне видовження - з 18,8 до 14 %, а ударна в'язкість - з 27 до 22 кДж/м<sup>2</sup>. Лубрикант демонструє прийнятну стабільність до 3-4 циклу, однак при подальшій переробці властивості погіршуються.

Найгірші результати спостерігаються при використанні Vaerolub L-AS. ПТР стрімко зростає з 3,8 до 6,9 г/10 хв, що свідчить про деструкцію полімеру. Міцність при розриві знижується з 28,5 до 16,5 МПа, відносне видовження - з 18,5 до критичних 1 %, ударна в'язкість - з 27,3 до 9 кДж/м<sup>2</sup>. Ці зміни свідчать про повну втрату властивостей вже після третього циклу переробки.

Отже поліетиленовий віск Licowax PE 520 демонструє найкращу стабільність фізико-механічних властивостей ПВХ-композитів упродовж п'яти циклів переробки при дозуванні 0,5 мас. частини.

**3.2.1.2. Вплив поліетиленового воску.** Поліетиленовий віск виявився найефективнішим для циклічної переробки, тому саме з його використанням було проведено наступні етапи дослідження з вмістом 0,45, 0,5 та 0,55 мас. частин. Реометричний аналіз дозволив оцінити час деструкції ПВХ композитів (табл. 3.21).

Таблиця 3.21 – Час початку деструкції для ПВХ композитів з вмістом лубриканту Licowax PE 520

Вміст лубриканту, мас. частин	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
	1	2	3	4	5
0,45	0:05:15	0:05:11	0:05:09	0:05:06	0:05:00
0,5	0:05:30	0:05:27	0:05:25	0:05:23	0:05:24
0,55	0:05:21	0:05:15	0:05:11	0:05:09	0:05:05

Найкращу термостабільність демонструє концентрація 0,5 мас. частин, де час до початку деструкції становить понад 5 хв на кожному циклі. У зразках з 0,45 та 0,55 мас. ч.ми спостерігається значно коротший час до деструкції - приблизно 5 хв, що свідчить про меншу ефективність стабілізації. Таким чином, концентрація 0,5 мас. частини є раціональною для підвищення термостійкості матеріалу.

Енергію активації в'язкої течії  $E_a$  для ПВХ-композитів із поліетиленовим воском Licowax PE 520 у кількості 0,45; 0,50 та 0,55 мас. частини визначали за Арреніусівським підходом до аналізу температурної залежності стабілізованого крутного моменту, виміряного на пластографі Брабендера. Методика розрахунку  $E_a$  є аналогічною до описаної у розділі 2.

Розраховані значення енергії активації подано в табл. 3.23.

Таблиця 3.22 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  ПВХ-композитів із різним вмістом поліетиленового воску Licowax PE 520

Вміст Licowax PE 520, мас. ч.	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
0,45	51
0,50	49
0,55	53

Отримані значення свідчать, що мінімальна енергія активації в'язкої течії спостерігається для композиції з вмістом поліетиленового воску 0,50 мас. частини. Це вказує на знижену температурну чутливість в'язкості розплаву, більш плавний характер течії та ефективніше пригнічення термодеструктивних процесів у порівнянні з композиціями, що містять 0,45 та 0,55 мас. ч. лубриканту.

Зростання  $E_a$  до  $\approx 51$  кДж/моль при 0,45 мас. ч. Licowax PE 520 корелює з дещо гіршою стабільністю реологічних та механічних характеристик. При підвищенні вмісту лубриканту до 0,55 мас. частини енергія активації зростає до  $\approx 53$  кДж/моль, що узгоджується з інтенсивною деградацією композиту.

Фізико-механічні та реологічні характеристики ПВХ композитів з концентрацією поліетиленового воску 0,45-0,55 мас. частини наведені в таблиці 3.23.

Таблиця 3.23 – Фізико-механічні характеристики базового ПВХ композиту в залежності від вмісту поліетиленового воску та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Вміст лубриканту, мас. частин	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	0,45	5,6	29	17,8	25,5
	0,5	5,5	28	17	25
	0,55	5,7	30,5	17,5	25,8
2	0,45	5,7	26	15	24,5
	0,5	5,6	27	16	24,5
	0,55	6,5	23	13	18,5
3	0,45	5,8	25	14	22,5
	0,5	5,65	26	16	24,5
	0,55	6,9	22	9	15,5
4	0,45	6,3	23	12	21,5
	0,5	5,7	25	15	23,5
	0,55	8,1	18	5	12,5
5	0,45	6,8	22	13	20,5
	0,5	5,75	25	16	22,5
	0,55	8,6	17	2	7,5

У першому циклі всі композиції мають стабільні властивості: ПТР 5,5–5,7 г/10 хв, міцність до 30,5 МПа, ударна в'язкість понад 25 кДж/м<sup>2</sup>. У другому циклі спостерігається зростання ПТР, особливо для зразка з 0,55 мас. частини (6,5 г/10 хв), що супроводжується зниженням міцності та ударної в'язкості.

Зразок з 0,5 мас. частини демонструє найкращу стабільність. На третьому та четвертому циклах значна деградація спостерігається при концентрації 0,55 мас. частини - видовження знижується до 5 %, ударна в'язкість до 12,5 кДж/м<sup>2</sup>. Найстабільніші результати демонструє зразок з 0,5 мас. частини, де властивості погіршуються найменше.

На п'ятому циклі композиція з 0,55 мас. частини втрачає більшість властивостей (видовження 2 %, ударна в'язкість 7,5 кДж/м<sup>2</sup>), тоді як при 0,5 мас. частини зберігається ударна в'язкість 22,5 кДж/м<sup>2</sup> і видовження 16 %.

Отже, раціональною концентрацією лубриканту є 0,5 мас. частини, що забезпечує найкращу стабільність фізико-механічних властивостей ПВХ-композитів при багаторазовій переробці. Зразки з 0,45 мас. частини мають помірні характеристики, а при 0,55 мас. частини спостерігається інтенсивна деструкція полімерної структури.

Також для ПВХ композитів в процесі циклічної переробки визначали зміну кольору, для оцінки деструктивних процесів у ПВХ (табл. 3.24).

Таблиця 3.24 – Динаміка зміни кольору зразків ПВХ композиту з різним вмістом поліетиленового воску в процесі циклічної переробки

Вміст воску, мас. ч.	Цикл переробки	L	a	b	G
0,45	1	85	-1	0,3	15
	2	81	2	10	14
	3	77	9,4	21	12
	4	71	11	22,5	9,6
	5	61	12,4	24,9	7,3
0,5	1	89	-0,5	0,4	25
	2	85	1,2	5,0	21
	3	82	7,5	13	15
	4	78	9,1	18	13
	5	75	12,6	19,4	10
0,55	1	87	0,1	0,3	21



Вміст воску, мас. ч.	Цикл переробки	L	a	b	G
	2	84	1,3	5,5	19
	3	82	7,5	13	15
	4	77	9,4	17	11
	5	73	11,8	20,1	8,9

При збільшенні кількості циклів значення L знижується, що свідчить про потемніння зразків. Значення a та b зростають, вказуючи на червоніння та пожовтіння, характерне для термодеструкції ПВХ. Найкращу стабільність кольору показує композиція з 0,5 мас. частини воску, де після 5 циклів значення L зберігається на рівні 75, а блиск - 10. У зразках з меншим вмістом воску показники кольору погіршуються істотніше.

Таким чином, аналіз енергії активації разом із реологічними, фізико-механічними та кольорометричними даними підтверджує, що концентрація поліетиленового воску Licowax PE 520 на рівні 0,50 мас. частини є раціональною для забезпечення оптимальної термостабільності та збереження експлуатаційних властивостей ПВХ-композитів у процесі багаторазової циклічної переробки.

**3.2.2. Вплив лубриканту в процесі ПЗЦП.** На першому циклі до 100 % первинного ПВХ композиту (табл. 3.1) додається 20 мас. ч.. подрібнених відходів ПВХ. До ПВХ відходів додатково додають 0,2-0,7 мас. частин поліетиленового воску та переробляють екструзійним способом. На другому циклі на основі нової партії первинного ПВХ додається частина матеріалу, отриманого після першого циклу переробки. Таким чином, у кожному наступному циклі знову формується суміш із первинної сировини та попередньо переробленого композиту. На третьому і до п'ятого включно циклу процес повторюється аналогічно: у нову порцію первинного ПВХ щоразу додається частина композиту з попереднього циклу.

В результаті реометричного аналізу було визначено початок деструктивних процесів у ПВХ композитах з різним вмістом поліетиленового воску доданого у вторинний ПВХ (табл. 3.25).

Таблиця 3.25 – Залежність початку деструкції ПВХ композитів від циклу переробки та від вмісту поліетиленового воску у початкових ПВХ відходах

Вміст, мас. частин	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл
0,2	0:04:30	0:04:20	0:04:20	0:04:25	0:04:27
0,5	0:04:30	0:04:25	0:04:32	0:04:35	0:04:39
0,7	0:04:38	0:04:32	0:04:35	0:04:35	0:04:37

Збільшення вмісту лубриканту відтермінує початок деструкції.

Енергію активації в'язкої течії  $E_a$  для ПВХ-композитів, що переробляються в режимі ПЗЦП за участю вторинного ПВХ та поліетиленового воску Licowax PE 520 у кількості 0,2; 0,5 та 0,7 мас. частини, визначали за Арреніусівським підходом до аналізу температурної залежності стабілізованого крутного моменту, виміряного на пластографі Брабендера згідно методики у розділі 2 (табл 3.26).

Таблиця 3.26 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  ПВХ-композитів у процесі ПЗЦП залежно від вмісту поліетиленового воску у вторинному ПВХ

Вміст Licowax PE 520 у вторинному ПВХ, мас. ч.	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
0,2	51
0,5	50
0,7	48

З наведених даних видно, що зі збільшенням вмісту поліетиленового воску у вторинному ПВХ енергія активації в'язкої течії зменшується з  $\approx 51$  до  $\approx 48$  кДж/моль, що відповідає відтермінуванню початку деструкції (табл. 3.25)

та більш плавному характеру течії розплаву при підвищених температурах.

Варто зазначити, кількість відходів вторинного ПВХ з кожним наступним циклом зменшується відповідно, їх вплив стає мінімальним на деструктивні процеси у композиті, це стосується як реологічних так і фізико-механічних властивостей (табл. 3.27).

Таблиця 3.27 – Фізико-механічні характеристики ПВХ композитів що переробляються ПЗЦП в залежності від циклу повторної переробки та від вмісту поліетиленового воску у початкових ПВХ відходах

Цикл переробки	Вміст лубриканту, мас. ч.	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	0,2	1,5	31	18	26
	0,5	1,5	31	19	26
	0,7	1,5	30	17	27
2	0,2	1,7	27	16	24
	0,5	1,6	29	17	24
	0,7	1,5	29	16	25
3	0,2	1,6	30	18	26
	0,5	1,55	30	19	27
	0,7	1,5	30	18	28
4	0,2	1,55	30	18	26
	0,5	1,5	31	18	27
	0,7	1,5	30	17	28
5	0,2	1,5	31	18	27
	0,5	1,5	31	17	28
	0,7	1,5	30	18	27

Згідно з даними таблиці 3.26, можна відзначити, що значення ПТР протягом перших двох циклів переробки поступово збільшується, а потім

знижується і стабілізується на рівні початкових показників для первинного ПВХ композиту. Це свідчить про зниження молекулярної маси полімеру через термічну деструкцію, причому на початкових етапах значну роль відіграє вторинний ПВХ. Однак з кожним наступним циклом кількість вторинного ПВХ зменшується, що сприяє покращенню реологічних властивостей ПВХ композиту. Показники ПТР залишаються на рівні первинного ПВХ, що свідчить про підтримку хороших текучих властивостей матеріалу, що є важливим для подальшого формування виробів методом екструзії.

Міцність на розрив поступово знижується до третього циклу переробки, після чого відновлюється до початкових значень завдяки значному зменшенню частки вторинного ПВХ. Відносно подовження та ударна в'язкість знижуються незначно на перших циклах, а потім повертаються до значень, характерних для первинного ПВХ.

Отримані значення  $E_a$  добре узгоджуються з реологічними та фізико-механічними даними (табл. 3.27): у всьому дослідженому діапазоні додавання 0,2–0,7 мас. ч. Liscowax PE 520 до вторинного ПВХ у першому циклі ПЗЦП забезпечує стабілізацію властивостей композиту на критичних етапах переробки, тоді як подальше «розбавлення» вторинного компонента первинним ПВХ сприяє відновленню та стабілізації реологічних і механічних характеристик матеріалу.

У результаті можна зробити висновок, що додавання поліетиленового воску у кількості 0,2–0,7 мас. ч. до вторинного ПВХ на першому циклі переробки дозволяє стабілізувати властивості композиту на критичних етапах, коли на нього впливає значна частка вторинного ПВХ. З кожним наступним циклом кількість вторинного ПВХ зменшується через його розбавлення первинною сировиною, що сприяє стабільності реологічних та механічних характеристик ПВХ-композиту. Цей підхід підтверджує ефективність використання такої концентрації стабілізатора для забезпечення переробки жорстких ПВХ-відходів без суттєвих втрат їх експлуатаційних властивостей. Крім того, отримані результати свідчать про доцільність оптимізації рецептури саме на початковому етапі переробки, оскільки саме він визначає подальшу

стійкість матеріалу до багаторазового термомеханічного навантаження.

### 3.3. Вплив наповнювача

Наповнювачі є важливими компонентами полівінілхлоридних композицій, які суттєво впливають на їхні реологічні, механічні та термічні властивості. Вони не лише знижують собівартість матеріалу, а й забезпечують підвищення жорсткості, теплостійкості та стабільності розмірів готових виробів. Під час послідовної циклічної переробки (ПЦП) ПВХ роль наповнювачів стає особливо важливою, оскільки вони здатні впливати на інтенсивність термоокиснювальної деструкції, теплоперенесення в розплаві та збереження структурної цілісності полімерної матриці після багаторазового переплавлення.

У промислових рецептурах ПВХ найчастіше застосовують мінеральні наповнювачі - карбонат кальцію, тальк, діоксид титану, каолін, а також різноманітні технічні форми силікатів. Їх поверхня може бути оброблена стеариновою кислотою або іншими поверхнево-активними агентами для покращення адгезії до полімерної фази та зменшення внутрішнього тертя. Такі модифіковані наповнювачі сприяють рівномірнішому розподілу тепла під час екструзії, знижують ризик локального перегріву та стабілізують структуру композиції при повторних циклах переробки.

Водночас наявність твердих частинок наповнювача може виступати каталізатором деструкційних процесів, особливо у випадках, коли поверхня частинок має залишкову вологу або лужну реакцію. Це проявляється у прискореному знебарвленні матеріалу, підвищенні в'язкості розплаву та погіршенні технологічних характеристик після кількох циклів переплавлення. Тому дослідження взаємодії наповнювачів різного типу зі стабілізаційними та змащувальними системами у процесі ПЦП є необхідною умовою для забезпечення стабільності властивостей ПВХ-композицій.

Збалансований підбір типу наповнювача, його дисперсності, кількісного вмісту та поверхневої обробки дозволяє створити композиції, здатні зберігати фізико-механічні характеристики навіть після декількох циклів переробки. Вивчення цих закономірностей дає змогу не лише раціоналізувати рецептури для

промислових процесів, а й сприяє формуванню наукових основ використання фізичної модифікації ПВХ у рамках концепції сталого розвитку та циклічної економіки.

**3.3.1. Вплив наповнювача в процесі ПЦП.** У процесі багаторазової термомеханічної переробки полівінілхлориду (ПВХ) відбуваються зміни як у полімерній матриці, так і на межі поділу фаз між полімером та наповнювачем. Саме наявність наповнювача може відігравати як стабілізуючу, так і деструктивну роль, залежно від його природи, розміру частинок та поверхневої активності. При правильному підборі типу наповнювача можна знизити швидкість деградації ПВХ унаслідок зменшення вільного об'єму та підвищення теплопровідності композиції, що сприяє рівномірнішому розподілу тепла під час переробки.

У межах даного дослідження основну увагу приділено вивченню впливу карбонатних наповнювачів на стабільність властивостей ПВХ-композитів під час послідовних циклів переробки[140]. Карбонат кальцію є одним із найпоширеніших наповнювачів завдяки своїй доступності, термічній стійкості, хімічній інертності та позитивному впливу на механічні характеристики матеріалу. Його застосування дозволяє не лише знизити собівартість композицій, але й поліпшити їх жорсткість та теплостійкість.

Особливе значення має поверхнева модифікація частинок карбонату кальцію стеариновою кислотою. Така обробка покращує сумісність наповнювача з полімерною фазою, зменшує внутрішнє тертя та сприяє більш рівномірному розподілу частинок у розплаві. Крім того, стеаринова плівка на поверхні частинок може відігравати роль додаткового мастила, знижуючи енергію зсуву в зоні екструзії. Це забезпечує меншу інтенсивність термодеструкції в процесі ПЦП та стабільнішу структуру композиції.

**3.3.1.1. Вплив типу наповнювача.** Було досліджено два типи карбонату кальцію: не оброблений - Отуасагб 2-КА та з поверхневою стеариновою модифікацією Отуасагб 2Т-КА. Для дослідження використовували базову рецептуру ПВХ-композиту, (табл. 3.1). У ході експерименту оцінювали вплив поверхневої модифікації наповнювача на реологічні параметри розплаву та

термостабільність композицій. Особливу увагу приділено зміні часу індукції деструкції під час багаторазових циклів переробки, оскільки цей показник відображає ступінь деградації полімерної матриці. Отримані результати свідчать, що саме тип та концентрація наповнювача істотно впливають на стабільність структури матеріалу при підвищених температурах.

В результаті реометричного аналізу, було отримано час початку деструкції ПВХ композитів в залежності від типу та вмісту наповнювача (табл. 3.28).

Таблиця 3.28 – Залежність початку деструкції для ПВХ композитів від типу та концентрації наповнювача

Вміст наповнювача, мас. частин	Марка наповнювача	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
		1	2	3	4	5
5	Омуасарб 2Т-КА	0:05:07	0:05:05	0:05:01	0:04:59	0:04:59
	Омуасарб 2-КА	0:05:00	0:04:58	0:04:57	0:04:56	0:04:56
15	Омуасарб 2Т-КА	0:05:25	0:05:23	0:05:23	0:05:21	0:05:20
	Омуасарб 2-КА	0:05:07	0:05:05	0:05:05	0:05:01	0:05:00
30	Омуасарб 2Т-КА	0:05:30	0:05:28	0:05:27	0:05:27	0:05:26
	Омуасарб 2-КА	0:05:10	0:05:08	0:05:07	0:05:06	0:05:05

Для всіх типів наповнювачів спостерігається незначна тенденція зниження часу життя ПВХ композитів кількістю циклів переробки. Проте збільшення вмісту наповнювача дозволяє знизити рівень деструкції, що пов'язано з термічною стабільністю карбонату кальцію. Збільшення концентрації наповнювача супроводжується збільшенням часу до початку деструкції, особливо для Омуасарб 2Т-КА, де час до деструкції на першому циклі для 30 мас. частин становить 5 хв 30 сек, що більше, ніж для 5 мас. частин (5хв 7 сек). Зразки з Омуасарб 2-КА демонструють дещо швидший початок деструкції, що може свідчити про більшу активність цього наповнювача у процесах деструкції ПВХ композитів. У всіх випадках час до

початку деструкції зменшується з кожним циклом переробки, що свідчить про накопичення деструкційних процесів при багаторазовому використанні матеріалу. Загалом, наповнювачі уповільнюють процеси деструкції, особливо при високих концентраціях, але з кожним наступним циклом їх вплив стає менш ефективним, оскільки матеріал зазнає додаткової деградації.

Енергію активації  $E_a$  для ПВХ-композицій, модифікованих наповнювачами Омуасарб 2-КА та Омуасарб 2Т-КА у кількостях 5, 15 та 30 мас. частин, визначали на основі температурної залежності стабілізованого крутного моменту, виміряного на пласографі Брабендера. Розрахунок здійснювали за Арреніусівським співвідношенням, відповідно до методики, розділу 2.

На основі реометричних даних (табл. 3.29) були отримані усереднені значення енергії активації, що відображають інтенсивність деструктивних процесів при нагріванні та переробці композитів.

Таблиця 3.29 – Енергія активації в'язкої течії ПВХ-композитів залежно від типу та вмісту карбонату кальцію

Вміст наповнювача, мас. ч.	Марка наповнювача	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
5	Омуасарб 2-КА	49
5	Омуасарб 2Т-КА	51
15	Омуасарб 2-КА	50
15	Омуасарб 2Т-КА	52
30	Омуасарб 2-КА	51
30	Омуасарб 2Т-КА	54

Поверхнево модифікований наповнювач Омуасарб 2Т-КА демонструє вищі значення енергії активації у всіх досліджених концентраціях, що свідчить про зниження швидкості термічної деструкції ПВХ та кращу стабільність структури розплаву. Натомість для необробленого карбонату кальцію Омуасарб 2-КА характерні нижчі значення  $E_a$  (49–51 кДж/моль), що узгоджується з експериментальними спостереженнями: швидшим зростанням



ПТР, нижчою ударною в'язкістю після багаторазових циклів та інтенсивнішим спадом відносного видовження. Збільшення концентрації наповнювача від 5 до 30 мас. частин призводить до поступового зростання енергії активації, особливо для модифікованого Омуасарб 2Т-КА, що корелює з результатами реологічних і механічних випробувань: високонаповнені системи краще опираються термодеструкції завдяки тепловій інертності CaCO<sub>3</sub> та стабілізувальному ефекту поверхневої стеаринової модифікації.

В процесі переробки ПВХ композитів було визначено також їх реологічні та фізико механічні властивості (табл. 3.30-3.32).

Таблиця 3.30 – Фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду з вмістом наповнювача 5 мас. частини в залежності типу наповнювача та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип наповнювача	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Омуасарб 2-КА	3,5	31	18	25,5
	Омуасарб 2Т-КА	3,6	30,5	18,8	26,5
2	Омуасарб 2-КА	3,8	30	17	25
	Омуасарб 2Т-КА	3,9	29	18	26
3	Омуасарб 2-КА	4,4	27	14	22,5
	Омуасарб 2Т-КА	4,3	28	9	21,5
4	Омуасарб 2-КА	5,1	26,5	8	18,5
	Омуасарб 2Т-КА	5,5	27	6	17,5
5	Омуасарб 2-КА	6,2	27	3	13,5
	Омуасарб 2Т-КА	6,8	26	4	12,5

У першому циклі для наповнювача Омуасарб 2-КА ПТР становить 3,5 г/10 хв, міцність 31 МПа, відносне видовження 18 %, а ударна в'язкість 25,5 кДж/м<sup>2</sup>. Для наповнювача Омуасарб 2 Т -КА ПТР становить 3,6 г/10 хв,

міцність 30,5 МПа, відносне видовження 18,8 %, ударна в'язкість 26,5 кДж/м<sup>2</sup>. З кожним наступним циклом переробки ПТР зростає, що свідчить про зниження в'язкості матеріалу, а міцність і ударна в'язкість зменшуються, особливо для наповнювача Omycarb 2-КА, де після п'ятого циклу ПТР досягає 6,2 г/10 хв, міцність 27 МПа, відносне видовження знижується до 3%, а ударна в'язкість зменшується до 13,5 кДж/м<sup>2</sup>. Для Omycarb 2Т-КА ПТР на п'ятому циклі становить 6,8 г/10 хв, міцність 26 МПа, відносне видовження 4%, ударна в'язкість 12,5 кДж/м<sup>2</sup>. Загалом, наповнювач Omycarb 2Т-КА забезпечує більш стабільні характеристики з вищими значеннями ударної в'язкості і міцності на розрив протягом усіх циклів переробки, порівняно з Omycarb 2-КА, що підтверджує його кращу ефективність для збереження фізико-механічних властивостей ПВХ композитів при багаторазовій переробці.

Таблиця 3.31 – Фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду з вмістом наповнювача 15 мас. частини в залежності типу наповнювача та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип наповнювача	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Omycarb 2-КА	3,5	29,5	18	26
	Omycarb 2Т-КА	3,6	30,5	18,8	26,5
2	Omycarb 2-КА	3,6	28,5	17	25
	Omycarb 2Т-КА	3,7	27,5	16	25
3	Omycarb 2-КА	3,65	28	16	25
	Omycarb 2Т-КА	3,8	27	15	24
4	Omycarb 2-КА	3,7	28	17	25
	Omycarb 2Т-КА	4,3	27	16	24
5	Omycarb 2-КА	3,75	27	16	25,5
	Omycarb 2Т-КА	4,8	27	15	23,5

З збільшенням вмісту наповнювача до 15 мас. частини, протягом п'яти циклів Omycarb 2Т-КА показує трохи кращі результати за ПТР, але карбонат кальцію Omycarb 2-КА демонструє кращу стабільність механічних властивостей, зберігаючи високі показники міцності та ударної в'язкості навіть після кількох циклів переробки. З кожним циклом спостерігається зниження міцності, видовження та ударної в'язкості, що є типовим для термічної деградації матеріалу. В кінці п'ятого циклу карбонат кальцію Omycarb 2Т-КА зберігає кращі механічні властивості, зокрема ударну в'язкість і видовження, порівняно з Omycarb 2Т-КА, що вказує на його ефективність для стабільності ПВХ композитів при багаторазовій переробці.

Таблиця 3.32 – Фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду з вмістом наповнювача 30 мас. частини в залежності типу наповнювача та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип наповнювача	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Omycarb 2-КА	3,5	29,5	18	26,5
	Omycarb 2Т-КА	3,6	30,5	18,8	27
2	Omycarb 2-КА	3,5	29	17	26
	Omycarb 2Т-КА	3,7	30	18	26
3	Omycarb 2-КА	3,55	29	17	25
	Omycarb 2Т-КА	3,8	30	17	25
4	Omycarb 2-КА	3,6	28	17	25
	Omycarb 2Т-КА	4,3	29	16	25
5	Omycarb 2-КА	3,6	28	16	24
	Omycarb 2Т-КА	4,8	28	16	23

В першому циклі наповнювач Omycarb 2Т-КА має вищі показники ПТР і ударної в'язкості, що пов'язано з поверхневою обробкою наповнювача. однак

з кожним наступним циклом стабілізатор Omycarb 2-КА демонструє кращу стабільність механічних властивостей. Зокрема, після п'яти циклів переробки стабілізатор Omycarb 2Т-КА забезпечує стабільніші показники міцності та ударної в'язкості, а також зберігає низький рівень зниження відносного видовження. В той час як стабілізатор Omycarb 2Т-КА демонструє більше зниження механічних властивостей, зокрема ударної в'язкості, що свідчить про менш ефективну стабільність ПВХ композиту в процесі циклічної переробки. Загалом, вибір стабілізатора має суттєвий вплив на фізико-механічні властивості композитів, де Omycarb 2-КА забезпечує більш стабільні характеристики в умовах багаторазової переробки.

Виходячи з визначених реологічних та фізико-механічних характеристик наповнених ПВХ композитів, необроблений наповнювач має менш ефективну взаємодію з полімерною матрицею. Поверхня карбонату кальцію не модифікована що призводить до реагломерації та у свою чергу знижує механічні властивості композиту, зменшуючи його міцність, жорсткість та ударну в'язкість. В процесі циклічної переробки погана взаємодія з полімером може також сприяти більш інтенсивному процесу деградації, що погіршує стабільність матеріалу.

У свою чергу, оброблений наповнювач має модифіковану поверхню, що дозволяє йому краще взаємодіяти з полімером, покращуючи дисперсність і рівномірний розподіл частинок в матриці ПВХ. Це сприяє покращенню механічних властивостей, таких як міцність на розрив, жорсткість і ударна в'язкість, а також забезпечує кращу термічну стабільність матеріалу під час циклічної переробки.

**3.3.1.2. Вплив обробленого карбонату кальцію.** Дослідження базувалося на базовій рецептурі ПВХ-композиту з урахуванням проведених у розділі 3.4 випробувань, що дозволили визначити раціональну кількість попередньо досліджених добавок для багаторазової переробки (табл. 3.33). Такий підхід забезпечив можливість сформулювати оптимізовану рецептуру, здатну протистояти деструктивним процесам упродовж кількох циклів термомеханічного навантаження, а також дозволив оцінити синергічний вплив

стабілізувальних і мастильних компонентів на збереження експлуатаційних властивостей композиту.

Таблиця 3.33 – Базова рецептура ПВХ композиції

Компонент	Марка	Масові частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Omyacarb 2T-КА	5
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	4
Поліетиленовий віск	Licowax PE 520	0.5
Пластифікатор	Диоктилтерафталат	1.7

Введення карбонату кальцію значно знижує ПТР розплаву ПВХ композиту(табл. 3.34).

Таблиця 3.34 – 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	7	7,1	7,2	7,3	7,5
10	5	5,1	5,2	5,1	5,3
20	3	3	3,1	3,1	3,1
30	0,7	0,75	0,73	0,72	0,74

Введення карбонату кальцію до 10 мас. частин не призводить до значного зниження ПТР, проте подальше збільшення наповнювача до 20 та 30 масових частин значно знижує показник приблизно у 2 та 6 разів відповідно[140].

Карбонат кальцію знижує рухливість молекул ПВХ у розплаві що значно впливає на процес переробки. Проте карбонат кальцію є термостабільним

компонентом ПВХ композиту та дозволяє покращити механічні властивості(Таблиця 3.35).

Таблиця 3.35 – Вплив концентрації карбонату кальцію на механічні властивості базового ПВХ композиту від циклу переробки

Показник	Цикл переробки	Вміст наповнювача, мас. ч.			
		5	10	20	30
Міцність при розриві, МПа	1	31	25	20	15
	2	29	24	19	14
	3	27	23	20	13,5
	4	26,5	23,2	18	13
	5	27	23	18	12
Відносне видовження, %	1	19	15	10	9
	2	17	14	9	8
	3	16	13	9	7
	4	15,5	12	8	7
	5	15	12	7	6
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	1	27	20	13	5
	2	36	19	12	4
	3	39	18	14	3
	4	37	17	13	3
	5	36	18	12	4

Зі збільшенням вмісту карбонату кальцію до 30 мас. частин значно погіршує механічні властивості а саме зменшується в двічі міцність на розрив, відносне видовження та в 5 разів знижується ударна в'язкість порівняно з базовим ПВХ композитом.

В процесі циклічної переробки визначали зміну кольору ПВХ композитів, для оцінки деструктивних процесів у ПВХ (табл. 3.36).

Таблиця 3.36 – Динаміка зміни кольору зразків ПВХ композиту з різним вмістом карбонату кальцію в процесі циклічної переробки

Вміст карбонату кальцію, мас. ч.	Цикл переробки	L	a	b	G
10	1	85	-1	0,3	15
	2	81	2	10	14
	3	77	9,4	21	12
	4	71	11	22,5	9,6
	5	61	12,4	24,9	7,3
20	1	89	-0,5	0,4	25
	2	85	1,2	5,0	21
	3	82	7,5	13	15
	4	78	9,1	18	13
	5	75	12,6	19,4	10
30	1	87	0,1	0,3	21
	2	84	1,3	5,5	19
	3	82	7,5	13	15
	4	77	9,4	17	11
	5	73	11,8	20,1	8,9

Результати свідчать, що при меншому вмісті карбонату кальцію гірша стабільність кольору в процесі циклічної переробки.

Отримані результати дозволяють визначити раціональний склад ПВХ-компаундів для забезпечення стабільних механічних властивостей і мінімізації деградації при багаторазовій переробці. Зокрема, концентрація карбонату кальцію 20 мас. частин забезпечує раціональну текучість розплаву та ударну міцність.

**3.3.2. Вплив наповнювача в процесі ПЗЦП.** На першому циклі до 100 % первинного ПВХ композиту (табл. 3.1) додається 20 мас. ч.. подрібнених

відходів ПВХ. До ПВХ відходів додатково додають 10-30 мас. частин обробленого карбонату кальцію марки Omycarb 2T-КА та переробляють екструзійним способом. На другому циклі на основі нової партії первинного ПВХ додається частина матеріалу, отриманого після першого циклу переробки у кількості 20 мас. ч.. Таким чином, у кожному наступному циклі знову формується суміш із первинної сировини та попередньо переробленого композиту. На третьому і до п'ятого включно циклу процес повторюється аналогічно: у нову порцію первинного ПВХ щоразу додається частина композиту з попереднього циклу.

В результаті реометричного аналізу було визначено початок деструктивних процесів у ПВХ композитах з різним вмістом наповнювача у вторинному ПВХ (табл. 3.37).

Таблиця 3.37 – Залежність початку деструкції ПВХ композитів від циклу переробки та від вмісту карбонату кальцію марки Omycarb 2T-КА у початкових ПВХ відходах

Вміст, мас. частин	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл	5 цикл
10	0:04:30	0:04:22	0:04:23	0:04:27	0:04:28
20	0:04:30	0:04:22	0:04:35	0:04:38	0:04:40
30	0:04:31	0:04:32	0:04:34	0:04:34	0:04:39

Збільшення вмісту наповнювача відкладає початок деструкції.

Для кількісного визначення інтенсивності термодеструктивних процесів у ПВХ-композитах, що містять 10–30 мас. ч. поверхнево модифікованого карбонату кальцію Omycarb 2T-КА у складі вторинного ПВХ, було розраховано енергію активації в'язкої течії  $E_a$ . Методика розрахунку ґрунтується на Арреніусівському аналізі температурної залежності стабілізованого крутного моменту пластограм (див. розділ 2).

Розраховані значення енергії активації наведено в таблиці 3.38.



Таблиця 3.38 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  ПВХ-композитів із різним вмістом карбонату кальцію

Вміст CaCO <sub>3</sub> , мас. ч.	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
10	46
20	50
30	53

Отримані значення свідчать, що збільшення концентрації наповнювача у складі вторинного ПВХ призводить до монотонного зростання енергії активації в'язкої течії, що вказує на підвищення термостабільності композитів. Найнижче значення  $E_a$  ( $\sim 46$  кДж/моль) характерне для системи з 10 мас. ч. CaCO<sub>3</sub>, що корелює з найкоротшим часом до початку деструкції у табл. 3.33. Це свідчить про менш виражений бар'єрний вплив мінеральної фази та більшу рухливість макромолекулярних ланцюгів ПВХ.

Композиції, що містять 20–30 мас. ч. карбонату кальцію, демонструють підвищені значення енергії активації ( $\approx 50$ – $53$  кДж/моль), що узгоджується зі збільшенням часу до початку термодеструкції у всіх циклах переробки. Така поведінка пояснюється тепловою інертністю наповнювача, обмеженням макромолекулярної рухливості, бар'єрним ефектом диспергованих частинок CaCO<sub>3</sub> щодо дифузії продуктів дегідрохлорування, а також стабілізуючим впливом поверхневої обробки наповнювача.

Узагальнюючи, встановлено, що введення 20–30 мас. ч. CaCO<sub>3</sub> до вторинного ПВХ у змішаній послідовній циклічній переробці забезпечує підвищення енергії активації термодеструкції, стабілізацію реологічних характеристик упродовж п'яти циклів, покращення фізико-механічних властивостей порівняно з композиціями, що містять 10 мас. ч. наповнювача, а також зменшення негативного впливу вторинного ПВХ на структуру композиту завдяки бар'єрному та інертному ефектам мінерального наповнювача.

Таким чином, раціональна концентрація карбонату кальцію становить

20–30 мас. ч., що забезпечує оптимальну термостабільність та збереження експлуатаційних властивостей ПВХ-композитів у процесах змішаної послідовної циклічної переробки.

Варто зазначити, кількість відходів вторинного ПВХ з кожним наступним циклом зменшується відповідно, їх вплив стає мінімальним на деструктивні процеси у композиті, це стосується як реологічних так і фізико-механічних властивостей (табл. 3.39).

Таблиця 3.39 – Фізико-механічні характеристики ПВХ композитів що переробляються ПЗЦП в залежності від циклу повторної переробки та від вмісту карбонату кальцію марки Омусарб 2Т-КА у початкових ПВХ відходах

Цикл переробки	Вміст наповнювача, мас. ч.	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	10	1,5	31	18	26
	20	1,3	31	19	26
	30	1,1	30	17	27
2	10	1,6	28	16	24
	20	1,4	29	17	24
	30	1,3	29	16	25
3	10	1,6	30	18	26
	20	1,5	30	19	27
	30	1,4	30	18	28
4	10	1,7	30	18	26
	20	1,6	31	18	27
	30	1,6	30	17	28
5	10	1,7	32	19	27
	20	1,7	32	19	28
	30	1,7	30	19	27

З кожним циклом переробки спостерігається збільшення ПТР, міцності, відносного видовження та ударної в'язкості, що пояснюється зменшенням концентрації вторинної сировини та заміщення вторинного ПВХ первинним. З кожним наступним циклом характеристики матеріалу покращуються, але вищі концентрації наповнювача допомагають зберегти стабільніші властивості. Таким чином, для досягнення найкращих результатів при циклічній переробці раціональним є вміст карбонату кальцію в межах 20-30 мас. частин.

### Висновок до розділу 3

1. У ході дослідження реалізовано два підходи до циклічної переробки ПВХ-композицій послідовну циклічну переробку (ПЦП) та послідовну змішану циклічну переробку (ПЗЦП). При ПЦП досліджувались композиції, які проходили багаторазові цикли переплавлення без додавання вторинної сировини, що дозволило оцінити внутрішню стабільність системи до термомеханічного старіння. При ПЗЦП до рецептури вводили 20–30 мас. ч. регенерату, який попередньо піддавався модифікації стабілізатором та наповнювачем. Цей підхід імітує умови промислової вторинної переробки та дозволяє оцінити вплив повторного введення переробленого матеріалу на структурну цілісність та властивості композицій.
2. Встановлено, що раціональна кількість кальцій-цинкового стабілізатора ВАЕРОPAN MC 91424 FP/1 становить 4–6 мас. ч.. При такому вмісті показник текучості розплаву (ПТР) залишається стабільним на рівні 1,5–1,6 г/10 хв, а міцність при розриві 29–31 МПа навіть після п'яти циклів переробки. При зменшенні вмісту стабілізатора до 2 мас. ч. крутний момент різко зростає вже на 3–4 хв обробки, що свідчить про ранній початок термодеструкції. Зі збільшенням вмісту до 5 мас. ч. час досягнення пікових навантажень зсувається до 6–7 хв, а процес деструкції стає контрольованим. Таким чином, Ca/Zn стабілізатор ефективно пригнічує процеси термодеструкції, запобігає знебарвленню

- матеріалу та забезпечує стабільність властивостей як у ПЦП, так і у ПЗЦП.
3. Застосування амідного лубриканту у кількості 1,5–2 мас. ч. сприяє зменшенню крутного моменту під час переробки на 10–15 %, що вказує на покращення змащувальної дії між частинками ПВХ і зниження внутрішнього тертя. Раціональне співвідношення внутрішнього й зовнішнього мастил забезпечує стабільність розплаву, зниження швидкості перегріву та покращення міжфазної взаємодії стабілізатор–полімер. Надлишкове введення зовнішніх лубрикантів (понад 2,5 мас. ч.) призводить до погіршення адгезії між шарами, зниження ударної в'язкості до –10–12 %, що підтверджує необхідність контролю дозування. У системах ПЗЦП лубриканти додатково компенсують зростання в'язкості, викликане наявністю регенерату, стабілізуючи процес екструзії.
  4. Виявлено, що введення поверхнево модифікованого карбонату кальцію *Omyacarb 2T-CA* позитивно впливає на структурну стабільність композицій. Порівняно з немодифікованим *Omyacarb 2-CA*, він підвищує час до початку деструкції на 8–10 % і покращує текучість розплаву на 0,2–0,3 г/10 хв. Збільшення вмісту наповнювача до 20 мас. ч. забезпечує раціональне співвідношення між жорсткістю (зростання на 12 %) та ударною в'язкістю (збереження на рівні 25–27 кДж/м<sup>2</sup>). Зразки демонструють стабільний колір ( $L = 87–85$ ,  $b = 0,3–5,5$  од.) навіть після п'яти циклів переробки, що підтверджує низьку інтенсивність термоокиснювальної деградації. Наповнювач також сприяє стабілізації в'язкості розплаву при ПЗЦП, оскільки рівномірно розподіляється в матриці й перешкоджає утворенню локальних зон деструкції.
  5. Порівняння підходів ПЦП та ПЗЦП. При ПЦП композиції демонструють стабільність властивостей навіть після 5 циклів переплавлення, тоді як при ПЗЦП, за введення до 30 % регенерату, міцність при розриві зменшується лише на 5–8 %, а ударна в'язкість на 10–12 %. При 60 %

регенерату спостерігається зниження міцності до –18 %, але матеріал залишається придатним до технологічного використання.

6. Комбінація Ca/Zn стабілізатора, амідного лубриканту та модифікованого карбонату кальцію створює синергічний ефект - зниження крутного моменту на 12–15 %, стабілізація ПТР на рівні 1,5 г/10 хв, підвищення часу індукції деструкції на 15–18 % і збереження механічних характеристик після п'яти циклів переробки.
7. Визначено раціональні рецептурні співвідношення для забезпечення технологічної стабільності ПВХ-композицій при багаторазовій переробці: стабілізатор 4–6 мас. ч., лубрикант 1,5–2 мас. ч.,– наповнювач 20 мас. ч.,– частка регенерату при ПЗЦП до 30 мас. ч.. Отримані результати підтверджують можливість створення стабільних ПВХ-композицій, придатних для використання у замкнених технологічних циклах відповідно до принципів сталого розвитку та циклічної економіки.

## РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПЛЕКСНОГО ПОЄДНАННЯ ФІЗИЧНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ЗДАТНІСТЬ ПВХ ДО ЦИКЛІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ

У роботі також досліджували вплив декількох типів пластифікаторів, а саме вплив диоксиладипінату, діоктилтерафталату, та полімерного пластифікатору на можливість циклічної переробки ПВХ композитів.

Дослідження базувалося на розробленій базовій рецептурі ПВХ-композиту з урахуванням проведених досліджень у розділі 3 з раціональною кількістю стабілізатору для багаторазової переробки (табл. 4.1). Такий компаунд можливо використовувати для виготовлення віконного профілю, що допускає багаторазову переробку.

Таблиця 4.1 – 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 концентрацію пластифікатору диоктилфталату до 0,5, 0,8, 1,0 масових частин, для визначення раціональних параметрів добавок в умовах багаторазової переробки. У отриманих ПВХ композитах визначали механічні та реологічні характеристики.

### 4.1. Вплив пластифікатору

Пластифікатори є одними з найважливіших компонентів у рецептурах полівінілхлоридних композицій, оскільки вони забезпечують гнучкість, еластичність та технологічну стабільність матеріалу при переробці [11, 54–59]. Основний механізм їхньої дії полягає у зменшенні міжмолекулярної взаємодії

між ланцюгами ПВХ, що призводить до зниження температури склування ( $T_g$ ) і підвищення рухливості макромолекул [60]. Завдяки цьому пластифіковані композиції легше переробляються, мають вищу ударну в'язкість та знижений рівень внутрішніх напружень у виробках. Проте під час послідовної циклічної переробки (ПЦП) надмірна кількість пластифікатора або його термічна нестабільність можуть призводити до погіршення механічних властивостей і деструкції полімерної матриці [61, 62].

Для підвищення стабільності в процесі ПЦП перспективним є використання пластифікаторів із підвищеною термостійкістю, зокрема ефірів адипінової, себацінової або цитратної кислот, а також композиційних систем на основі епоксидованих рослинних олій [67, 68]. Епоксидовані добавки, як-от епоксидована соєва олія (ЕСО), виконують подвійну функцію — виступають пластифікаторами та одночасно вторинними стабілізаторами, нейтралізуючи сліди НСІ і тим самим сповільнюючи деградацію ПВХ [69]. Таке поєднання дозволяє не лише зберегти механічні властивості після кількох циклів переплавлення, а й підвищити термостабільність і довговічність матеріалу.

У межах процесів фізичної модифікації ПВХ особливу увагу приділяють способу введення пластифікатора. Запропонована технологія введення пластифікатору у вигляді сухого концентрату дає можливість покращити рівномірність розподілу в масі полімеру, зменшити втрати летких компонентів та раціоналізувати дозування в умовах промислової екструзії [70]. Це рішення підтвердило свою ефективність під час апробації на вітчизняних підприємствах, де було досягнуто стабільного збереження реологічних параметрів і кольорових характеристик композицій після п'яти циклів послідовної переробки [71, 72]. Таким чином, використання пластифікаторів із підвищеною термостійкістю та раціоналізованим методом введення є одним із ключових напрямів забезпечення багаторазової переробки ПВХ у межах концепції циркулярної економіки.

**4.1.1. Вплив типу пластифікатору.** У процесі циклічної переробки ПВХ композитів однією з ключових задач є збереження стабільності фізико-механічних властивостей матеріалу після багаторазового термічного впливу.

Вибір пластифікатора відіграє вирішальну роль у забезпеченні довготривалої еластичності, стабільності та технологічної сумісності полімерної системи при повторному переробленні. Дослідження впливу трьох різних типів пластифікаторів діоктиладипінату (DOA), діоктилтерафталату (DOTP) та полімерного пластифікатора (Palamol 638) дозволило виявити особливості їхньої дії на стабільність ПВХ при багаторазовій переробці.

Таблиця 4.2 – Залежність початку деструкції для ПВХ композитів від типу та концентрації пластифікатору

Вміст пластифікатору, мас. частин	Тип пластифікатору	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
		1	2	3	4	5
0,5	Диоктиладипінат	0:05:27	0:05:15	0:05:03	0:04:50	0:04:40
	Діоктилтерафталат	0:05:31	0:05:30	0:05:26	0:05:24	0:05:24
	Полімерний пластифікатор	0:05:23	0:05:20	0:05:19	0:05:17	0:05:14
1	Диоктиладипінат	0:05:20	0:05:14	0:04:50	0:04:23	0:04:01
	Діоктилтерафталат	0:05:30	0:05:29	0:05:27	0:05:26	0:05:26
	Полімерний пластифікатор	0:05:30	0:05:27	0:05:25	0:05:23	0:05:24
2	Диоктиладипінат	0:05:30	0:05:20	0:05:10	0:04:43	0:04:16
	Діоктилтерафталат	0:05:30	0:05:30	0:05:29	0:05:27	0:05:26
	Полімерний пластифікатор	0:05:30	0:05:28	0:05:27	0:05:24	0:05:24

Показано, що при використанні за різних концентрації діоктиладипінату простежується чітка тенденція по пришвидшенню деструкції ПВХ композиту вже з другого циклу, що свідчить про поступову втрату стабілізаційного ефекту. Низька молекулярна маса діоктиладипінату призводить до швидкого



випаровування при нагріванні, що призводить до втрати властивостей та утворення диму при переробці[139].

У випадку з діоктилтерафталатом навіть мінімальна концентрація 0,5 мас. частин забезпечує стабільний час до початку деструкції на рівні 5 хв 30 сек. Це свідчить про високу ефективність діоктилтерафталату як стабілізуючої добавки для ПВХ у багаторазовій переробці.

Полімерний пластифікатор також продемонстрував високу стабільність. Зменшення часу до початку деструкції при концентрації 0,5 мас. частини є незначним 5. При вищих концентраціях значення залишаються стабільними.

Для кількісної оцінки впливу типу та вмісту пластифікатора на термостабільність ПВХ-композитів у процесі багаторазової переробки було визначено енергію активації в'язкої течії  $E_a$ . Розрахунок  $E_a$  здійснювали за Арреніусівським підходом (розділ 2).

Узагальнені значення енергії активації для систем з диоксиладипінатом (DOA), діоктилтерафталатом (DOTP) та полімерним пластифікатором Palamol 638 наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  ПВХ-композитів із різними типами та концентраціями пластифікаторів

Вміст пластифікатора, мас. ч.	Тип пластифікатора	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
0,5	Диоксиладипінат (DOA)	45
1,0		44
2,0		43
0,5	Діоктилтерафталат (DOTP)	50
1,0		52
2,0		53
0,5	Полімерний пластифікатор	49
1,0		50
2,0		51

Найнижчі значення енергії активації характерні для систем із діоксиладипінатом ( $\approx 43\text{--}45$  кДж/моль). Це пояснюється низькою молекулярною масою DOA, його підвищеною леткістю та менш ефективним стабілізуючим впливом за умов багаторазового термічного навантаження.

Для діоктилтерафталату значення  $E_a$  суттєво вищі ( $\approx 50\text{--}53$  кДж/моль), що свідчить про підвищену енергетичну бар'єрність деструктивних процесів і, відповідно, кращу термостабільність системи. Це корелює зі стабільним часом до початку деструкції (табл. 4.2).

Полімерний пластифікатор Palamol 638 демонструє проміжні або близькі до DOTP значення енергії активації ( $\approx 49\text{--}51$  кДж/моль). Це відображає його високу термостійкість.

Узагальнюючи, можна стверджувати, що DOTP є раціональним пластифікатором для багаторазової переробки жорстких ПВХ-композитів, особливо при вмісті 1–2 мас. частин, оскільки забезпечує максимальні значення енергії активації. Полімерний пластифікатор є ефективною альтернативою за критерієм збереження деформаційних характеристик, тоді як діоксиладипінат доцільно обмежувати у системах, призначених для багаторазового термічного перероблення.

Реологічні та фізико-механічні властивості ПВХ композитів з досліджуваними типами пластифікаторів в залежності від їх концентрації в процесі циклічної переробки наведені в таблицях 4.4-4.6.

Таблиця 4.4 – Фізико-механічні характеристики базового композиту ПВХ з вмістом пластифікатору 0,5 мас. частини в залежності типу пластифікатору та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип пластифікатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Діоксиладипінат	5,5	26	16	23
	Діоктилтерафталат	5,2	28	17	24

Цикл переробки	Тип пластифікатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
	Полімерний пластифікатор	5,0	27	17	22
2	Диоксиладипінат	5,6	25	14	21,5
	Діоктилтерафталат	5,3	27	16	23,5
	Полімерний пластифікатор	5,2	25	16	21
3	Диоксиладипінат	5,65	23	13	19
	Діоктилтерафталат	5,25	25	15	22
	Полімерний пластифікатор	5,3	24	15	20
4	Диоксиладипінат	5,9	21	11	18
	Діоктилтерафталат	5,3	24	16	21
	Полімерний пластифікатор	5,7	21	15	19
5	Диоксиладипінат	6,3	18	9	22,5
	Діоктилтерафталат	5,35	24	14	22,5
	Полімерний пластифікатор	5,8	20	13	17

ПТР поступово зростає у всіх зразках, найшвидше у системі з диоксиладипінатом (з 5,5 до 6,3 г/10 хв). Міцність при розриві зменшується значно сильніше в системі з диоксиладипінатом (–8 МПа), тоді як діоктилтерафталат і полімерний пластифікатор краще зберігають міцність (зниження лише на 4–5 МПа). Відносне видовження знижується найбільше з диоксиладипінатом до 9%, тоді як із полімерним пластифікатором

залишається вищим (13%). Діоктилтерафталат та полімерний пластифікатор забезпечують кращу стабільність властивостей при малій концентрації.

Таблиця 4.5 – Фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду з вмістом пластифікатору 1 мас. частини в залежності типу пластифікатору та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип пластифікатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Диоксиладипінат	6	24,5	15	22
	Діоктилтерафталат	5,7	26,5	16	23
	Полімерний пластифікатор	5,5	25,5	16	21
2	Диоксиладипінат	6,1	23,5	13	20,5
	Діоктилтерафталат	5,8	25,5	15	22,5
	Полімерний пластифікатор	5,7	23,5	15	20
3	Диоксиладипінат	6,15	21,5	12	18
	Діоктилтерафталат	5,75	23,5	14	21
	Полімерний пластифікатор	5,8	22,5	14	19
4	Диоксиладипінат	6,4	19,5	10	17
	Діоктилтерафталат	5,8	22,5	15	20
	Полімерний пластифікатор	6,2	19,5	14	18
5	Диоксиладипінат	6,8	16,5	8	21,5
	Діоктилтерафталат	5,85	22,5	13	21,5
	Полімерний пластифікатор	6,3	18,5	12	16

ПТР стабільно нижчий у композитів з додаванням DOTP і полімерного пластифікатора, найвищий у композитів з DOA, що говорить про певну деструкцію ПВХ композитів з DOA Міцність при розриві майже не погіршується при використанні DOTP (–4 МПа), найбільше зниження при використанні DOA (–8 МПа). Відносне видовження зберігається найкраще з DOTP (до 13–15%). Ударна в’язкість зменшується в усіх, але DOTP знову демонструє найвищу стабільність (до 21,5 кДж/м<sup>2</sup>). DOTP підтверджує ефективність у збереженні властивостей при 1 мас. частині.

Таблиця 4.6 – Фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду з вмістом пластифікатору 2 мас. частини в залежності типу пластифікатору та від циклу повторної переробки

Цикл переробки	Тип пластифікатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в’язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	Диоктиладипінат	6,5	24	14	22
	Діоктилтерафталат	6,2	26	15	23
	Полімерний пластифікатор	6	25	15	21
2	Диоктиладипінат	6,6	23	12	20,5
	Діоктилтерафталат	6,3	25	14	22,5
	Полімерний пластифікатор	6,2	23	14	20
3	Диоктиладипінат	6,65	21	11	18
	Діоктилтерафталат	6,25	23	13	21
	Полімерний пластифікатор	6,3	22	13	19
4	Диоктиладипінат	6,9	19	9	17
	Діоктилтерафталат	6,3	22	14	20

Цикл переробки	Тип пластифікатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
	Полімерний пластифікатор	6,7	19	13	18
5	Диоксиладипінат	7,3	16	7	21,5
	Діоктилтерафталат	6,35	22	12	21,5
	Полімерний пластифікатор	6,8	18	11	16

ПТР знову зростає у всіх зразках, до найбільших значень з DOA до 7,3 г/10 хв. Міцність при розриві падає найгірше з DOA (до 16 МПа), у DOTP лише до 22 МПа. Відносне видовження краще зберігається з полімерним пластифікатором (11–13%), гірше з DOA (до 7%). Ударна в'язкість стабільна у DOTP до 21,5 кДж/м<sup>2</sup>, у полімерного нижча (16 кДж/м<sup>2</sup>). DOTP демонструє найкращий баланс стабільності властивостей за умов підвищеної концентрації.

Отже, DOA забезпечує початкову гнучкість, але не підходить для багаторазової переробки через втрату властивостей уже після 2–3 циклів.

DOTP є раціональним пластифікатором з точки зору стабільності фізико-механічних характеристик, особливо при концентраціях 1–2 мас. частини.

Полімерний пластифікатор демонструє найменше падіння видовження, хорошу термостійкість і стабільність ПТР, але поступається DOTP за ударною в'язкістю.

#### **4.1.2. Вплив пластифікатору діоктилтерафталату.**

Діоктилтерафталат виявився найефективнішим для циклічної переробки, тому саме з його використанням було проведено наступні етапи дослідження з вмістом у діапазоні 1-2 мас. частин.

Реометричний аналіз дозволив оцінити час деструкції ПВХ композитів (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Час початку деструкції для ПВХ композитів з діоктилтерафталатом

Вміст пластифікатору, мас. частин	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
	1	2	3	4	5
1,2	0:05:30	0:05:29	0:05:27	0:05:26	0:05:26
1,5	0:05:30	0:05:29	0:05:28	0:05:27	0:05:27
1,7	0:05:30	0:05:30	0:05:29	0:05:29	0:05:28

Оцінка впливу концентрації пластифікатора на час початку термічної деструкції ПВХ-композитів під час повторної переробки засвідчила важливу роль його кількості у забезпеченні стабільності матеріалу. При вмісті 1,2 мас. частин фіксується поступове зменшення часу до початку деструкції вже з першого або другого циклу, що свідчить про зниження ефективності термостабілізації внаслідок часткової деградації або втрати пластифікатора. Введення 1,5 мас. частин дозволяє зберегти стабільність до 4-го циклу, після чого час деструкції починає знижуватись. Найкращі результати отримано при концентраціях 1,7 мас. частин, де навіть після п'яти циклів переробки час до початку деструкції залишається практично незмінним. Це вказує на значне підвищення термічної стабільності композиції завдяки раціональному насиченню системи пластифікатором. Таким чином, підвищення концентрації пластифікатора забезпечує кращу довготривалу стійкість ПВХ до термічного навантаження, що особливо важливо при реалізації концепції багаторазової циклічної переробки матеріалів.

Для кількісної оцінки впливу концентрації діоктилтерафталату (DOTP) на термостабільність ПВХ-композитів у процесі циклічної переробки було розраховано енергію активації в'язкої течії  $E_a$ . Розрахунок здійснювали за Арреніусівським підходом до аналізу температурної залежності

стабілізованого крутного моменту пластограм, аналогічно до методики, описаної у розділі 2.

Узагальнені значення енергії активації для композицій з умістом DOTP 1,2; 1,5 та 1,7 мас. частини наведено в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  ПВХ-композитів із різним вмістом діоктилтерафталату

Вміст DOTP, мас. ч.	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
1,2	51
1,5	53
1,7	52

Отримані значення свідчать, що найвище значення енергії активації спостерігається для композиції з умістом DOTP 1,5 мас. частин ( $E_a \approx 53$  кДж/моль).

При нижчій концентрації DOTP (1,2 мас. ч.) енергія активації зменшується до  $\approx 51$  кДж/моль, що відображає вищу інтенсивність термодеструктивних процесів.

Збільшення вмісту DOTP до 1,7 мас. частин супроводжується деяким зниженням енергії активації до  $\approx 52$  кДж/моль порівняно з композицією з 1,5 мас. ч. Хоча час до початку деструкції за реометричними даними залишається стабільно високим (табл. 4.7).

Таким чином, аналіз енергії активації в'язкої течії підтверджує, що раціональною концентрацією діоктилтерафталату в жорстких ПВХ-композитах для багаторазової циклічної переробки є близько 1,5 мас. частин. Саме за цього вмісту досягається найбільш вигідне поєднання термостабільності, перероблюваності та збереження експлуатаційних властивостей матеріалу

Введення пластифікатора дозволяє збільшити ПТР розплаву (табл. 4.9) і, відповідно, покращити його перероблюваність. Пластифікатори знижують температуру плавлення та в'язкість полімерної системи, забезпечуючи більш



рівномірне заповнення форми і стабільнішу течію розплаву під час екструзії чи лиття під тиском. Крім того, вони підвищують гнучкість та еластичність готових виробів, що особливо важливо при повторних циклах переробки, коли полімерна матриця може втрачати пластичність через часткову деструкцію ланцюгів.

Таблиця 4.9 – Реологічні та фізико-механічні характеристики базового композиту полівінілхлориду в залежності від вмісту діоктилтерафталату в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	Тип пластифікатору	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	1,2	6,5	22,5	13	21
	1,5	6,7	24,5	14	22
	1,7	7	23,5	14	20
2	1,2	6,7	21,5	11	19,5
	1,5	6,8	23,5	13	21,5
	1,7	7,1	21,5	13	19
3	1,2	6,8	19,5	10	17
	1,5	6,8	21,5	12	20
	1,7	7,1	20,5	12	18
4	1,2	7	17,5	8	16
	1,5	6,9	20,5	13	19
	1,7	7,2	17,5	12	17
5	1,2	7,2	14,5	6	20,5
	1,5	7	20,5	11	20,5
	1,7	7,3	16,5	10	15

Деякі пластифікатори, зокрема фталатного або цитратного типу, проявляють синергічну дію зі стабілізаторами, зменшуючи швидкість

виділення хлористого водню в процесі нагрівання. Це дозволяє підтримувати стабільність кольору та знижує ризик утворення гелеподібних включень у розплаві. Таким чином, вибір типу і кількості пластифікатора є ключовим чинником для забезпечення термостабільності та технологічної сумісності ПВХ-композитів при багаторазовій переробці.

ПТР зростає у всіх зразках із кожним наступним циклом, що свідчить про зниження в'язкості матеріалу внаслідок деструкції. Найбільше зростання ПТР спостерігається при найменшій концентрації DOTP (1,2 мас. ч.), де значення досягає 7,2 г/10хв на п'ятому циклі.

Міцність при розриві суттєво знижується з кожним циклом у всіх рецептурах, проте найменше зменшення спостерігається у композиції з 1,5 мас. ч. DOTP, де значення знижується з 24,5 до 20,5 МПа. Для зразків із 1,2 та 1,7 мас. ч. падіння більш різке, особливо при 1,2 мас. ч., де міцність зменшується з 22,5 до 14,5 МПа. Відносно видовження також зазнає зменшення, що особливо помітно при найменшій концентрації пластифікатора зниження з 13% до 6% демонструє погіршення еластичності системи.

Ударна в'язкість у всіх зразках поступово знижується, однак найкращу стабільність у цьому показнику демонструє композиція з 1,5 мас. ч. DOTP зниження лише з 21 до 20,5 кДж/м<sup>2</sup>, тоді як при 1,7 мас. ч. вона зменшується до 15 кДж/м<sup>2</sup>. Отже, раціональною концентрацією DOTP для забезпечення високої стабільності фізико-механічних властивостей ПВХ-композиту протягом п'яти циклів переробки є 1,5 мас. частин. Така рецептура дозволяє досягти збалансованих показників плинності, міцності, еластичності та ударостійкості без значних втрат у процесі багаторазової переробки.

Також для ПВХ-композитів у процесі циклічної переробки визначали зміну кольору, що слугувало додатковим індикатором інтенсивності деструктивних процесів у матеріалі (табл. 4.10). Аналіз колірних параметрів дозволив оцінити не лише ступінь термоокиснювальної деградації, але й ефективність стабілізуювальних систем, оскільки зміна показників L\*, a\*, b\* часто корелює зі зменшенням термостійкості та погіршенням механічних властивостей ПВХ під час багаторазового перероблення.

Таблиця 4.10 – Динаміка зміни кольору зразків ПВХ композиту з різним вмістом пластифікатору в процесі циклічної переробки

Вміст пластифікатору, мас. ч.	Цикл переробки	L	a	b	G
1,2	1	85	-1	0,3	15
	2	81	2	10	14
	3	77	9,4	21	12
	4	71	11	22,5	9,6
	5	61	12,4	24,9	7,3
1,5	1	89	-0,5	0,4	25
	2	85	1,2	5,0	21
	3	82	7,5	13	15
	4	78	9,1	18	13
	5	75	12,6	19,4	10
1,7	1	87	0,1	0,3	21
	2	84	1,3	5,5	19
	3	82	7,5	13	15
	4	77	9,4	17	11
	5	73	11,8	20,1	8,9

Результати свідчать, що при невеликому вмісті пластифікатора спостерігається значно гірша стабільність кольору в процесі циклічної переробки. Зокрема, при концентрації 1,2 мас. частин світлість (L) знижується з 85 до 61, що вказує на суттєве затемнення зразка. Натомість зразки з 1,5 та 2 мас. частин демонструють менш виражене потемніння до 75 та 73 відповідно. Аналогічна тенденція простежується і за показниками a та b: у зразках з 1,2 мас. частин a зростає до 12,4 (інтенсивне червоніння), а b до 24,9 (пожовтіння). Водночас при концентрації 0,55 мас. частин ці значення становлять лише 9,8 та 20,1 відповідно, що свідчить про меншу зміну кольорового тону.

Показник блиску (G) також зазнає зниження після кожного циклу. Найнижчий блиск після п'яти циклів у зразків із 0,45 мас. ч. (7,3), тоді як зразки з 0,55 мас. ч. зберігають відносно вищий рівень 8,9. Це свідчить про меншу деградацію поверхні та краще збереження естетичних властивостей.

#### **4.2. Дослідження впливу комплексного поєднання фізичних модифікаторів на здатність ПВХ до циклічної переробки**

Дослідження впливу комплексного поєднання фізичних модифікаторів на здатність ПВХ до циклічної переробки спрямоване на вивчення того, як різні фізичні модифікатори, такі як пластифікатори, наповнювачі та стабілізатори, впливають на реологічні та механічні властивості ПВХ під час багаторазової переробки. Пластифікатори використовуються для зменшення жорсткості ПВХ і покращення його гнучкості, наповнювачі, такі як карбонат кальцію, допомагають зберігати механічну міцність ПВХ, стабілізатори на основі кальцію та цинку забезпечують термостабільність, покращуючи термічну стійкість композиту і зберігаючи його властивості навіть після кількох циклів переробки. Тому важливим є дослідження поєднання цих модифікаторів та визначення їх раціонального вмісту та співвідношення, що дозволяє підтримувати стабільність реологічних та механічних властивостей ПВХ під час циклічної переробки. Зокрема, комбінація пластифікаторів та стабілізаторів надає раціональний баланс між гнучкістю і термічною стабільністю, що дозволяє досягти найкращих результатів у процесі переробки. Наповнювачі, окрім того, знижують витрати на сировину і покращують механічні властивості, але їх концентрація має бути раціоналізована, щоб уникнути зниження гнучкості матеріалу. Встановлено, що надлишковий вміст наповнювача може призводити до утворення локальних напружень у структурі полімерної матриці, що в свою чергу знижує ударну в'язкість.

Дослідження проводили на базовій рецептурі для віконного профілю з раціональним вмістом стабілізатора (табл. 4.11), що дозволило оцінити вплив кожного компонента на технологічну сумісність системи та довговічність готового виробу.

Таблиця 4.11 – Рецептатура базового ПВХ композиту для виготовлення віконного профілю з раціональним складом стабілізатору

Компонент	Марка	Вміст, мас. частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Оmyacarb 2Т - КА	5
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	4
Поліетиленовий віск	Licowax PE 520	0,5
Диоктилтерафталат	-	-

У дослідженнях проведених у розділі 3 дисертаційної роботи поліетиленовий віск виявився найефективнішим для циклічної переробки, тому саме з його використанням було проведено наступні етапи дослідження по визначенню раціонального вмісту добавки при комплексній стабілізації ПВХ композиту. Вміст поліетиленового воску 0,4, 0,5 та 0,6 мас. частин.

Результати реометричного аналізу дозволили оцінити вплив вмісту поліетиленового воску на час деструкції ПВХ композитів (табл. 4.12).

Таблиця 4.12 – Час початку деструкції для базового ПВХ композиту з раціоналізованим вмістом стабілізатору в залежності від вмісту лубриканту Licowax PE 520 та циклу переробки

Вміст лубриканту, мас. частин	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
	1	2	3	4	5
0,4	0:03:25	0:03:15	0:03:03	0:02:59	0:02:50
0,5	0:05:30	0:05:27	0:05:25	0:05:23	0:05:24
0,6	0:03:25	0:03:15	0:03:03	0:02:59	0:02:50

Найкращу термостабільність демонструє концентрація 0,5 мас. частин, де час до початку деструкції становить понад 5 хв на кожному циклі. У зразках з 0,4 та 0,6 мас. ч.ми спостерігається значно коротший час до деструкції - приблизно 3 хв, що свідчить про меншу ефективність стабілізації. Таким чином, концентрація 0,5 мас. частини є раціональною для підвищення термостійкості матеріалу.

Для оцінки інтенсивності термодеструктивних процесів у базовому ПВХ-композиті з раціоналізованим складом стабілізатора (табл. 4.11) та різною кількістю поліетиленового воску (0,4; 0,5; 0,6 мас. ч.) було розраховано енергію активації в'язкої течії  $E_a$ . Розрахунок згідно методики у розділі 2.

Отримані результати подано у таблиці 4.13.

Таблиця 4.13 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  для ПВХ-композитів із різним вмістом поліетиленового воску Licowax PE 520

Вміст воску, мас. ч.	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
0,4	47
0,5	54
0,6	48

Аналіз отриманих даних показує, що максимальна енергія активації спостерігається для системи з 0,5 мас. ч. PE-воску, де  $E_a \approx 54$  кДж/моль. Композити з 0,4 та 0,6 мас. ч. воску демонструють значно нижчі значення  $E_a$  ( $\approx 47$ – $48$  кДж/моль).

Підвищене значення енергії активації при 0,5 мас. ч. пояснюється оптимальним співвідношенням між міжмолекулярним тертям, рівнем пластифікації та якістю змазування на межах частинок модифікованого  $\text{CaCO}_3$ . За недостатнього вмісту воску (0,4 мас. ч.) домінує тертя між частинками наповнювача та ПВХ-матриці, що прискорює деструкцію. За надмірного вмісту (0,6 мас. ч.) з'являються явища надлишкового змазування та мікроскопічної сегрегації, що утворює локальні зони нагріву і знижує термостабільність.

Фізико-механічні та реологічні характеристики ПВХ композитів з концентрацією поліетиленового воску 0,4-0,6 мас. частини наведені в таблиці 4.14.

Таблиця 4.14 – Фізико-механічні характеристики базового ПВХ композиту для виготовлення віконного профілю з раціональним складом стабілізатору в залежності від вмісту поліетиленового воску та від циклу переробки

Цикл переробки	Вміст лубриканту, мас. частин	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	0,4	5,6	29	17,8	25,5
	0,5	5,5	28	17	25
	0,6	5,7	30,5	17,5	25,8
2	0,4	5,7	26	15	24,5
	0,5	5,6	27	16	24,5
	0,6	6,5	23	13	18,5
3	0,4	5,8	25	14	22,5
	0,5	5,65	26	16	24,5
	0,6	6,9	22	9	15,5
4	0,4	6,3	23	12	21,5
	0,5	5,7	25	15	23,5
	0,6	8,1	18	5	12,5
5	0,4	6,8	22	13	20,5
	0,5	5,75	25	16	22,5
	0,6	8,6	17	2	7,5

У першому циклі всі композиції ПВХ показують стабільні властивості: ПТР знаходиться в межах 5,5–5,7 г/10 хв, міцність досягає 30,5 МПа, а ударна в'язкість перевищує 25 кДж/м<sup>2</sup>. У другому циклі спостерігається підвищення ПТР, зокрема для зразка з вмістом 0,6 мас. частини, де ПТР досягає 6,5 г/10 хв,

що супроводжується зниженням міцності та ударної в'язкості. Зразок з 0,5 мас. частини демонструє найкращу стабільність, з мінімальними змінами в його властивостях. На третьому та четвертому циклах, при концентрації 0,6 мас. частини, спостерігається значна деградація матеріалу: видовження зменшується до 5 %, а ударна в'язкість падає до 12,5 кДж/м<sup>2</sup>. Найкращі результати показує зразок з 0,5 мас. частини, де погіршення властивостей мінімальне. На п'ятому циклі композиція з 0,6 мас. частини майже повністю втрачає свої властивості: видовження знижується до 2 %, а ударна в'язкість до 7,5 кДж/м<sup>2</sup>. У той же час композиція з 0,5 мас. частини зберігає ударну в'язкість на рівні 22,5 кДж/м<sup>2</sup> і видовження 16 %.

Таким чином, раціональна концентрація лубриканту для стабільних фізико-механічних властивостей ПВХ-композитів при багаторазовій переробці становить 0,5 мас. частини. Зразки з 0,4 мас. частини мають середні характеристики, а при 0,6 мас. частини спостерігається інтенсивна деградація полімерної структури. Крім того, для оцінки деструктивних процесів у ПВХ композитах під час циклічної переробки перевірялась стабільність кольору (табл. 4.15).

Таблиця 4.15 – Динаміка зміни кольору зразків ПВХ композиту з різним вмістом поліетиленового воску в процесі циклічної переробки

Вміст воску, мас. ч.	Цикл переробки	L	a	b	G
0,4	1	85	-1	0,3	15
	2	81	2	10	14
	3	77	9,4	21	12
	4	71	11	22,5	9,6
	5	61	12,4	24,9	7,3
0,5	1	89	-0,5	0,4	25
	2	85	1,2	5,0	21



Вміст воску, мас. ч.	Цикл переробки	L	a	b	G
	3	82	7,5	13	15
	4	78	9,1	18	13
	5	75	12,6	19,4	10
0,6	1	87	0,1	0,3	21
	2	84	1,3	5,5	19
	3	82	7,5	13	15
	4	77	9,4	17	11
	5	73	11,8	20,1	8,9

При збільшенні кількості циклів значення L знижується, що свідчить про потемніння зразків. Значення a та b зростають, вказуючи на червоніння та пожовтіння, характерне для термодеструкції ПВХ. Найкращу стабільність кольору показує композиція з 0,5 мас. частини воску, де після 5 циклів значення L зберігається на рівні 75, а блиск - 10. У зразках з меншим вмістом воску показники кольору погіршуються істотніше. Таким чином, збільшення концентрації лубриканту позитивно впливає на збереження зовнішнього вигляду матеріалу.

### **4.3. Вплив регенерату на циклічну переробку первинного ПВХ композиту**

Послідовна змішана циклічна переробка передбачає, що частину вихідної рецептури складають модифіковані ПВХ-відходи. Запропонована технологія передбачає модульну схему повторного використання ПВХ-відходів у кількох циклах переробки, що дозволяє оцінити довготривалі наслідки реінтеграції відходів у виробничий процес. Ключовою особливістю методу є введення регенерату на кожному наступному циклі не як повної заміни, а як частини рецептури на базі первинного ПВХ. У роботі було змодельовано процес на 10 циклів переробки. На першому циклі до 100%

первинного ПВХ додається певна частка подрібнених відходів ПВХ (наприклад, 10-60 мас. ч.). Суміш переробляється шляхом пластифікації та формування зразків (наприклад, методом екструзії або пресування). На другому циклі на основі нової партії первинного ПВХ додається частина матеріалу, отриманого після першого циклу переробки. Таким чином, у кожному наступному циклі знову формується суміш із первинної сировини та попередньо переробленого композиту. На третьому і до десятого включно циклу процес повторюється аналогічно: у нову порцію первинного ПВХ щоразу додається частина композиту з попереднього циклу. Відпрацьований матеріал не накопичується, а частково повертається до виробничого процесу, забезпечуючи поступове зменшення впливу регенерату з кожним наступним циклом за рахунок його «розведення» у первинній матриці.

Така технологія дозволяє простежити, наскільки довго можна зберігати фізико-механічні та реологічні характеристики ПВХ-композиту при багаторазовому циклічному введенні регенерату.

Метод дозволяє сформуванню моделі «поступової регенерації», що максимально наближена до умов реального виробництва.

Такий метод дає можливість кількісної оцінки впливу регенерату на властивості ПВХ у довгостроковій перспективі. Визначення гранично допустимого рівня вторинної сировини у рецептурах без шкоди для експлуатаційних характеристик.

Вміст регенерату в кожному циклі відповідно від його концентрації в початковому композиті можна розрахувати за наступною формулою:

$$\sum_{i=0}^{n-1} k_i = 1, \quad (4.1)$$

де  $i$  - кількість циклів переробки

У дослідженні було проаналізовано вплив включення регенерату (вторинного ПВХ) у первинну рецептуру композиту на фізико-механічні властивості композиції при багаторазовій переробці. Регенерат базувався отримані в результаті досліджень рецептурі наведеній в таблиці 4.16.

Таблиця 4.16 – Базова рецептура ПВХ композиції

Компонент	Марка	Масові частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Отукарб 2Т - КА	20
Стабілізатор, кальцій/цинк	ВР МС 91424 FP/1	4
Поліетиленовий віск	Licowax PE 520	0.5
Пластифікатор	Диоктилтерафталат	1.7

Розглядалися три варіанти початкового вмісту регенерату: 10 , 30 та 60 мас. частин(Рис. 4.1).

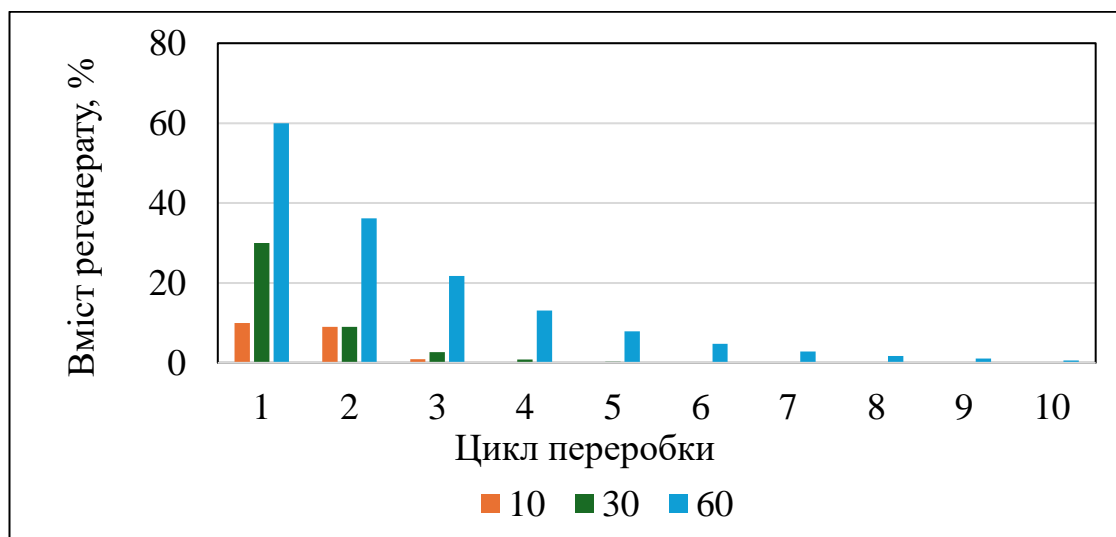


Рисунок 4.1 – Кількість початкового регенерату в залежності від його початкової концентрації 10, 30 чи 60 мас. частин на кожному циклі переробки.

Графік ілюструє геометричне зменшення масової частки початкового регенерату в композиції на кожному циклі переробки. Незалежно від початкового вмісту, після п'ятого циклу його частка зменшується до 1-5 %, а після десятого - до рівня нижче 1 %. Це свідчить про швидке «розведення» регенерату в композиції, що, у свою чергу, знижує його потенційний негативний вплив на властивості матеріалу в довготривалій перспективі.

Час життя ПВХ композиту з кожним наступним циклом переробки збільшується і тим більший чим менша концентрація вторинного ПВХ в початковій рецептурі(табл. 4.17).

Таблиця 4.17 – Час початку деструкції для ПВХ композитів з регенератом

Вміст вторинного ПВХ, мас. частин	Час від початку переробки до початку деструкції, год:хв:сек				
	1	2	3	4	5
10	0:04:38	0:04:37	0:04:39	0:04:37	0:04:38
30	0:02:50	0:02:59	0:03:10	0:03:20	0:03:25
60	0:02:50	0:02:52	0:03:00	0:03:15	0:03:25

Для кількісної оцінки впливу початкового вмісту регенерату на термостабільність ПВХ-композитів у процесі змішаної послідовної циклічної переробки було розраховано енергію активації в'язкої течії  $E_a$ . Розрахунок виконували за Арреніусівським підходом відповідно до методики у розділі 2.

Узагальнені значення  $E_a$  для композицій із різним початковим вмістом регенерату (10, 30 та 60 мас. ч.) наведено в таблиці 4.18.

Таблиця 4.18 – Енергія активації в'язкої течії  $E_a$  ПВХ-композитів із різним початковим вмістом регенерату

Початковий вміст регенерату, мас. ч.	$E_a$ , кДж/моль ( $\approx$ )
10	52
30	49
60	47

Отримані дані свідчать, що збільшення частки регенерату у вихідній рецептурі супроводжується зниженням енергії активації в'язкої течії, тобто підвищенням схильності системи до термодеструкції. Найвище значення  $E_a \approx 52$  кДж/моль характерне для композиції з 10 мас. ч. регенерату, що корелює з

найбільшим часом до початку деструкції (табл. 4.16).

За підвищення вмісту регенерату до 30 мас. ч. енергія активації зменшується до  $\approx 49$  кДж/моль, а при 60 мас. ч. – до  $\approx 47$  кДж/моль, що відображає більш інтенсивний розвиток термодеструктивних процесів у початкових циклах переробки.

Водночас геометричне «розведення» регенерату в системі під час послідовних циклів (рис. 4.1) призводить до зменшення його частки до рівня  $< 1$  мас. ч. після десяти циклів, що суттєво послаблює негативний вплив вторинної фази на термостабільність. Таким чином, діапазон початкового вмісту регенерату до 30 мас. ч. можна вважати раціональним з точки зору компромісу між ресурсозбереженням і збереженням термостабільності ПВХ-композитів, про що свідчать як значення енергії активації, так і дані реологічних, механічних та оптичних досліджень.

На перших 5 циклах переробки було досліджено фізико-механічні характеристики та реологію ПВХ композитів з регенератом наведені в таблиці 4.19.

Таблиця 4.19 – Фізико-механічні та реологічні характеристики ПВХ композитів з додаванням на першому циклі переробки ПВХ регенератів в процесі циклічної переробки

Показник	Цикл переробки	Початковий вміст регенерату, мас. ч.		
		10	30	60
Міцність при розриві, Мпа	1	28	27	24
	2	29	28	24
	3	28	28	24
	4	26	27	23
	5	26	27	23
Відносне видовження, %	1	26	30	36
	2	28	31	38
	3	22	28	38

Показник	Цикл переробки	Початковий вміст регенерату, мас. ч.		
		10	30	60
	4	20	27	33
	5	17	25	35
ПТР, г/10хв	1	1,3	2,1	3
	2	1,2	1,9	2,9
	3	1,1	1,8	2,8
	4	1,0	1,7	2,8
	5	0,9	1,8	2,75

При всіх концентраціях регенерату спостерігається поступове зниження міцності при збільшенні кількості циклів переробки. Найвища стабільність спостерігається при 10 мас. ч. регенерату: показник зменшується з 28 до 26 МПа. При 60 мас. ч. міцність уже на першому циклі нижча (24 МПа) і далі залишається практично стабільною, що може свідчити про обмежену здатність такого матеріалу до подальшої деградації, але з нижчого стартового рівня.

Відносне видовження при 60 мас. ч. вмісті зростає з 36 % до 38 % після другого циклу, але потім поступово зменшується. У випадку 10 мас. ч. регенерату цей параметр падає з 26 % до 17 %, що свідчить про більш виражене зниження еластичності в композиціях з нижчим вмістом вторинного полімеру. Найбільші значення подовження у всіх циклах демонструє варіант з 60 мас. ч. - ймовірно, через залишкову гнучкість регенерату, який уже пройшов часткову деструкцію.

У всіх випадках спостерігається зростання ПТР з кожним циклом переробки, що є типовою ознакою зниження молекулярної маси полімеру через термічну деструкцію. Найменше зростання ПТР спостерігається при 10 % регенерату - з 1,3 до 0,9 г/10 хв. Найбільш різке зростання притаманне варіанту з 60 мас. част: з 2,3 до 2,75 г/10 хв, що свідчить про суттєву деструкцію при високій концентрації регенерату.

Для оцінки впливу вмісту регенерату на оптичні властивості ПВХ-композитів у процесі циклічної переробки було проаналізовано зміни показників кольору в системі CIE Lab\*, а також параметра G, який характеризує інтенсивність блиску або ступінь потьмяніння поверхні. Таблиця 4.20 подає узагальнені дані щодо динаміки зміни кольору зразків з різним вмістом регенерату (10, 30 і 60 мас. ч.) після кожного з п'яти циклів переробки.

Таблиця 4.20 – Динаміка зміни кольору зразків ПВХ композиту з різним вмістом регенерату в процесі циклічної переробки

Вміст регенерату, мас. ч.	Цикл переробки	L	a	b	G
10	1	85	-1	0,3	15
	2	81	2	10	14
	3	77	9,4	21	12
	4	71	11	22,5	9,6
	5	61	12,4	24,9	7,3
30	1	89	-0,5	0,4	25
	2	85	1,2	5,0	21
	3	82	7,5	13	15
	4	78	9,1	18	13
	5	75	12,6	19,4	10
60	1	87	0,1	0,3	21
	2	84	1,3	5,5	19
	3	82	7,5	13	15
	4	77	9,4	17	11
	5	73	11,8	20,1	8,9

Як видно з наведених даних, з підвищенням кількості циклів переробки у всіх композицій спостерігається зниження показника L, що відображає потемніння матеріалу. Найінтенсивніше падіння L характерне для композиції з

10 мас. ч. регенерату (з 85 до 61), що свідчить про підвищену чутливість цієї системи до термоокиснювальної деструкції. Збільшення вмісту регенерату до 30 і 60 мас. ч. зменшує швидкість потемніння, що може бути пов'язано зі зниженням концентрації первинного ПВХ та переважанням вже стабілізованої вторинної фракції.

Показник *a* (зміна від зеленого до червоного тону) у всіх композицій монотонно зростає, що свідчить про поступове «почервоніння» зразків, характерне для процесів дегідрохлорування. Найвищі значення *a* спостерігаються у композиції з 10 мас. ч. регенерату, де інтенсивність деструкції є найбільшою.

Показник *b* (зміна від синього до жовтого тону) також демонструє помітне зростання, що відображає «пожовтіння» матеріалу — типовий маркер термодеструкції ПВХ. Найбільший приріст *b* виявлено у композиції з найменшим вмістом регенерату (10 мас. ч.), де значення зростають із 0,3 до 24,9.

Параметр *G*, що характеризує блиск або глянцевість поверхні, знижується з кожним циклом, що свідчить про погіршення поверхневої структури внаслідок деструкції та мікротріщиноутворення. Найбільш швидке зниження *G* спостерігається у композиції з 10 мас. ч. регенерату (15 → 7,3). Композити з 30 мас. ч. демонструють найвищі значення блиску на початкових етапах (*G* = 25), але також поступово втрачають глянець. При 60 мас. ч. зміна *G* є помірною, що вказує на стабільнішу поверхневу структуру.

Узагальнюючи, дані таблиці 4.16 свідчать, що композиції з нижчим вмістом регенерату швидше зазнають оптичної деградації в процесі багатократної переробки, тоді як системи з 30–60 мас. ч. демонструють уповільнені зміни кольору та блиску, що пов'язано з особливостями структури вторинного ПВХ і його попередньою термоісторією.

Узагальнюючи результати, можна зробити висновок, що додавання регенерату в кількості до 30 мас. ч. дозволяє зберігати фізико-механічні властивості на рівні, близькому до первинного ПВХ-композиту, навіть після 5 циклів переробки. Початкове включення 60 мас. ч. регенерату призводить до



дещо нижчих стартових характеристик, однак дозволяє зберігати стабільність при багаторазовій переробці. Після 10 циклів вміст початкового регенерату у композиції практично не впливає на властивості через його низьку концентрацію (<1 мас. ч.).

Ці результати свідчать про можливість контрольованого включення ПВХ-регенерату в рецептури жорстких композицій без суттєвого зниження їх експлуатаційних характеристик, що є важливим кроком до впровадження циркулярної моделі обігу ПВХ-відходів.

#### **Висновок до розділу 4**

1. У ході дослідження впливу фізичної модифікації ПВХ-композитів встановлено, що введення пластифікатора типу DOTP (діоктилтерефталат) у кількості 1,7 мас. ч. забезпечує раціональне поєднання технологічності та стабільності властивостей матеріалу при повторній переробці. Використання пластифікатора сприяє підвищенню текучості розплаву (ПТР) з 1,2 до 1,5 г/10 хв, зниженню внутрішнього тертя у системі, а також стабілізації механічних характеристик при багатократному нагріванні та охолодженні.
2. Встановлено, що застосування кальцій-цинкового стабілізатора Baeropan MC 91424 FP/1 у кількості 4 мас. ч. забезпечує найкращі показники термостабільності композицій при циклічній переробці. Час до початку деструкції збільшується з 4 хв 56 с до 5 хв 30 с, а зміна кольору після п'яти циклів переробки залишається незначною ( $\Delta b^* \leq 5,5$  од.). При цьому міцність при розриві утримується в межах 29–31 МПа, а ударна в'язкість 25–27 кДж/м<sup>2</sup>.
3. Виявлено, що введення 0,5 мас. ч. лубриканту Licowax PE 520 забезпечує рівномірний розподіл компонентів композиції та стабільність реологічних властивостей розплаву. Сумісне використання лубриканту зі стабілізатором дозволяє знизити крутний момент на 10–12 % та запобігти перегріву матеріалу під час екструзії, що позитивно впливає на повторну перероблюваність композиції.

4. Використання поверхнево модифікованого карбонату кальцію Omyacarb 2Т-КА у кількості 20 мас. ч. сприяє підвищенню термостабільності композиції, покращенню теплоперенесення та зменшенню швидкості деградації. У порівнянні з немодифікованим Omyacarb 2-КА, зразки з Omyacarb 2Т-КА демонструють збільшення часу до початку деструкції на 8–10 % і стабільні показники міцності після п'яти циклів переробки.
5. Комплексне поєднання фізичних модифікаторів - пластифікатора, стабілізатора, лубриканту та наповнювача забезпечує синергічний ефект, що проявляється у стабілізації ПТР на рівні 1,4–1,6 г/10 хв, збереженні ударної в'язкості понад 25 кДж/м<sup>2</sup> та мінімальних змінах кольору композиції навіть після п'яти циклів плавлення-охолодження. Це свідчить про ефективність фізичної модифікації для запобігання термоокиснювальній деструкції при багаторазовій переробці.
6. Встановлено, що введення вторинного ПВХ-регенерату до 30 мас. ч. не призводить до суттєвого зниження фізико-механічних характеристик композицій. Міцність при розриві зменшується лише на 5–7 %, а ударна в'язкість на 10–12 % від початкових значень. При вмісті 60 мас. ч. регенерату спостерігається зростання ПТР до 2,4–2,6 г/10 хв, що свідчить про часткову деградацію, однак матеріал залишається придатним до переробки в замкнених циклах.
7. Наукова новизна розділу полягає у встановленні закономірностей спільного впливу пластифікатора, стабілізатора, лубриканту, наповнювача та регенерату на термостабільність і реологічну поведінку ПВХ-композитів. Вперше експериментально доведено, що комплексна фізична модифікація дозволяє зберегти до 90–95 % початкових механічних властивостей після п'яти циклів переробки.
8. Практична значущість отриманих результатів полягає у визначенні раціональної рецептури ПВХ-композитів для циклічної переробки: пластифікатор DOTP 1,7 мас. ч.; стабілізатор Ca/Zn 4 мас. ч.; лубрикант Licowax PE 520 0,5 мас. ч.; наповнювач Omyacarb 2Т-КА 20 мас. ч.; регенерат ПВХ до 30 мас. ч.. Дана композиція забезпечує стабільність

властивостей протягом не менше ніж п'яти циклів переробки і може бути використана для виготовлення виробів у системах замкненого матеріального циклу, що відповідає принципам циклічної економіки та сталого розвитку полімерної індустрії.

## РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

У результаті проведених експериментальних досліджень було встановлено закономірності впливу стабілізаторів, лубрикантів, наповнювачів та пластифікаторів на реологічні й механічні властивості ПВХ-композицій у процесі їх багаторазової переробки. Отримані науково-практичні результати створили основу для розроблення ефективних технологічних рішень, спрямованих на підвищення стабільності властивостей матеріалу при циклічному термічному навантаженні. Практична реалізація цих рішень дозволяє забезпечити можливість повторного використання ПВХ без істотної втрати експлуатаційних характеристик.

Запропоновані методи фізичної модифікації можуть бути інтегровані в існуючі технологічні процеси виробництва труб, профілів, плівкових та листових матеріалів, що значно розширює можливості підприємств у напрямку ресурсозбереження. Особливу увагу приділено способам введення функціональних добавок, які забезпечують рівномірний розподіл у полімерній матриці та мінімальні втрати при екструзії, зокрема технології введення пластифікаторів у вигляді сухого концентрату.

Розроблені технологічні рішення мають універсальний характер і можуть бути адаптовані для різних типів переробного обладнання від лабораторних екструдерів до промислових ліній без істотних змін конструкції або режимів роботи. Застосування запропонованих методів забезпечує стабільність параметрів переробки, скорочення часу циклу гранулювання та зменшення навантаження на шнекову зону, що позитивно впливає на енергоефективність процесу. Крім того, використання фізичної модифікації дозволяє стабілізувати колірну однорідність виробів, знизити рівень внутрішніх напружень і зменшити ризик утворення дефектів у готових профілях і трубах.

У цьому розділі наведено методику введення пластифікаторів у вигляді сухих концентратів, технологічні схеми застосування фізичної модифікації під час переробки труб і профілів з ПВХ, а також приклади використання

розробленої технологічної добавки в інших галузях полімерного виробництва

### **5.1. Метод введення ПВХ пластифікатору через сухий концентрат**

Одним із найбільш ефективних і технологічно зручних методів модифікації полівінілхлориду (ПВХ) є введення пластифікатора у вигляді сухого концентрату. Цей підхід набув широкого поширення у промисловості, оскільки забезпечує високу рівномірність розподілу пластифікуючої речовини в полімерній матриці, що безпосередньо впливає на стабільність фізико-механічних властивостей готових виробів. На відміну від традиційного способу додавання рідкого пластифікатора безпосередньо у змішувач, метод із використанням сухого концентрату дозволяє уникнути небажаного випаровування, втрати текучості чи міграції пластифікатора під час термічної переробки. Завдяки цьому підвищується точність дозування, повторюваність властивостей матеріалу та стабільність технологічного процесу.

Суть методу полягає у попередньому насиченні твердого носія пластифікатором до утворення сипкої, однорідної композиції. Як носій найчастіше використовують порошкоподібний ПВХ або інертний пористий абсорбент із високою питомою поверхнею, наприклад, силікагель, каолін чи активований  $\text{CaCO}_3$ . Ці матеріали мають добре розвинену поверхню, що забезпечує ефективне закріплення молекул пластифікатора всередині мікропор. У результаті формується сухий концентрат із високою насиченістю пластифікуючої речовини, який легко дозується та змішується з основною масою ПВХ, не створюючи пилу чи надлишкової вологості.

Процес реалізується у кілька послідовних технологічних етапів, кожен з яких відіграє важливу роль у забезпеченні рівномірності розподілу пластифікатора в полімерній системі. На першому етапі здійснюється підбір відповідної дисперсної фази, тобто матеріалу-носія з раціональною пористістю, питомою поверхнею та гранулометричним складом, що забезпечують максимальну здатність до адсорбції пластифікатора. Як правило, для цього використовують порошкоподібний ПВХ або інертні мінеральні абсорбенти (крейду, тальк, діатоміт), які добре змочуються органічними речовинами.

Другим етапом є імпрегнація носія пластифікатором, під час якої пластифікуюча рідина рівномірно розподіляється на поверхні та у порах частинок дисперсної фази. Кількість пластифікатора дозується з урахуванням його здатності до повного поглинання без утворення злиплених агломератів. Процес проводять у змішувачах із підігрівом або під вакуумом, щоб покращити проникнення пластифікатора у структуру носія.

Третій етап за потреби включає контрольовану сушку концентрату, метою якої є видалення залишкової вологи або летких домішок, що можуть впливати на стабільність композиції та на процес подальшої переробки. Сушіння здійснюють при температурі 70–90 °С у режимі обмеженого перемішування, щоб зберегти сипучість матеріалу.

На заключному етапі готовий сухий концентрат вводиться в основну масу ПВХ під час змішування або безпосередньо у процесі екструзії. Це забезпечує швидке й рівномірне розподілення пластифікатора в полімерній матриці, підвищує стабільність в'язкості розплаву та мінімізує ризик локального перегріву.

Основними перевагами методу є покращення однорідності розподілу пластифікатора, зменшення втрат летких компонентів, підвищення технологічної чистоти процесу, зручність транспортування і тривалого зберігання концентрату без розшаровування. Крім того, використання твердого концентрату дозволяє значно точніше регулювати кількість введеного пластифікатора, що особливо важливо для рецептур, чутливих до змін співвідношення компонентів.

У промисловій практиці метод введення пластифікатора через сухий концентрат застосовується при виготовленні кабельних оболонок, гнучких шлангів, плівкових матеріалів, штучної шкіри, профільних виробів, а також композицій для лиття під тиском, де необхідна контрольована й стабільна пластифікація.

Процес приготування твердого пластифікатора у даному дослідженні здійснювався на двостадійному міксері ПВХ SRL-Z 300 (рис. 5.1). У верхньому змішувачі відбувається інтенсивне сухе перемішування та

саморозігрів компонентів, а у нижньому їх охолодження до заданої температури.



Рисунок 5.1 – Двостадійний міксер ПВХ SRL-Z 300

Приготування твердого пластифікатора проводили за рецептурою, наведеною в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Базова рецептура ПВХ-композиції

Компонент	Марка	Масові частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Оmycarb 2Т-КА	20
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	4
Пластифікатор	Диоктилтерафталат	70

Процес розпочинається зі зважування компонентів згідно рецептури на порцію 100 кг. Після зважування порошок ПВХ завантажують у верхній змішувач SRL-Z 300, де відбувається попереднє перемішування. У ході інтенсивного перемішування порошок саморозігрівається внаслідок тертя частинок. Коли температура досягає  $\approx 80$  °С, до ПВХ послідовно додають сухі компоненти, такі як стабілізатор, наповнювач, а наприкінці пластифікатор. Отримана композиція перемішується до досягнення температури 120 °С, що

забезпечує повну адсорбцію пластифікатора та рівномірне розподілення всіх інгредієнтів у полімерній масі.

Після цього відкривається клапан верхнього змішувача, і гаряча ПВХ-суміш надходить у нижній бак охолодження, де перемішується до зниження температури у 40 °С. Охолоджена композиція фасується у мішки й готова до подальшого використання у процесі переробки. Такий режим забезпечує раціональне змочування частинок пластифікатором без їх агломерації та збереження сипучості концентрату.

Розроблена добавка твердого пластифікатора була успішно випробувана та впроваджена на промислових виробництвах - ТОВ «Екопласт Центр» (м. Бровари, виробництво труб) та ТОВ «Ластрен» (м. Бровари, виготовлення жорстких ПВХ-плівок). Проведені випробування підтвердили технологічну доцільність і високу ефективність використання сухого концентрату пластифікатора. Отримані результати свідчать про підвищення однорідності структури матеріалу, покращення стабільності процесу екструзії, зменшення втрат пластифікатора та можливість повторного використання матеріалу без істотної втрати властивостей. Такий підхід створює передумови для впровадження енергозберігаючої, більш екологічної технології циклічної переробки ПВХ-композицій.

## **5.2. Технологія застосування фізичної модифікації у процесі переробки труби з ПВХ**

У даній роботі було реалізовано технологію виготовлення труби з первинного полівінілхлориду (ПВХ) у вигляді порошку з додаванням спеціально розробленої модифікуючої добавки — твердого пластифікатора (табл. 5.1), отриманого за методикою, описаною у підрозділі 5.1. Такий підхід дозволив підвищити рівномірність розподілу пластифікатора в полімерній матриці та забезпечити стабільність характеристик матеріалу під час багаторазової переробки. Відомо, що застосування фізичної модифікації через тверді добавки забезпечує підвищену термостійкість і стабільність пластифікатора у системі, зменшує його міграцію та втрати при екструзії, а також сприяє більш повному відновленню властивостей полімеру у циклах



вторинної переробки [1, 5, 9].

Перед початком процесу проводили приготування добавки до ПВХ-труби твердого порошкового пластифікатора. Його виготовляли шляхом імпрегнації порошкоподібного ПВХ діоктилтерафталатом з наступною сушкою та охолодженням у міксері SRL-Z 300. Готовий концентрат вводили до модифікованої рецептури віконного профілю (табл. 5.2), що використовувався як модельний об'єкт для оцінки впливу фізичної модифікації.

Таблиця 5.2 – Рецептура труби з ПВХ для циклічної переробки

Назва компоненту	Марка	Масові частини
ПВХ	S6706	100
Стабілізатор, кальцій/цинк	BP MC 91424 FP/1	4
Модифікатор переробки, акрил	DL 125	0.5
Розроблена технологічна добавка сухий концентрат пластифікатору ПВХ	-	6-8

Технологічна схема виготовлення ПВХ-труби включає кілька етапів (рис. 5.2). На першому етапі здійснюється підготовка сировини, у ході якої порошкоподібний ПВХ змішується з технологічними добавками — стабілізаторами, лубрикантами, пігментами та модифікаторами. На другому етапі суміш подається в екструдер, де вона під дією температури 170–190 °С та гвинтового тиску переходить у в'язко-пластичний стан. Далі відбувається формування труби через профільну головку, яка визначає геометрію майбутнього виробу [6, 7].

Після формування труба надходить до калібрувального пристрою (сухого або вакуумного), де забезпечується точне дотримання зовнішнього діаметра та товщини стінки. Потім виріб проходить через охолоджувальну ванну для фіксації розмірів і зниження внутрішніх напружень. Витягування труби виконується за допомогою тягнучої машини, що забезпечує постійну швидкість екструзії, після чого проводиться обрізка на відрізки заданої

довжини та обробка торців для монтажу. Завершальний етап — контроль якості готової продукції за геометричними та механічними параметрами, після чого труби пакуються та зберігаються до транспортування [3, 11].

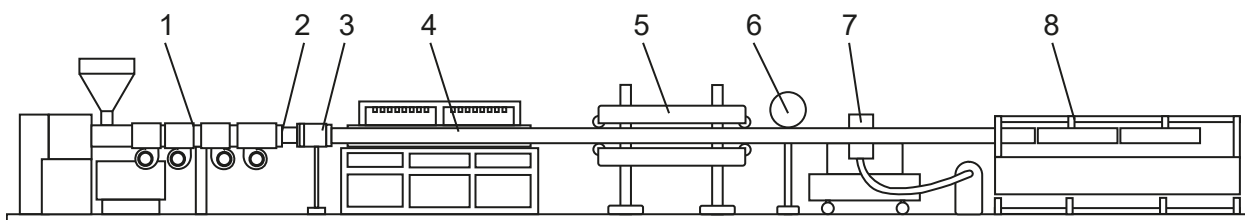


Рисунок 5.2 – Технологічна схема виробництва ПВХ труби, де: 1 - екструдер; 2 - головка профільна; 3 - пристрій калібрувальний; 4 - ванна охолодження з калібратором; 5 - тягнучий пристрій; 6 - пристрій нанесення інформаційної плівки; 7 - машина відрізна; 8 - пристрій приймальний.

Після виготовлення труб проводили випробування для визначення реологічних і фізико-механічних характеристик базового ПВХ-композиту. Зразки подрібнювали до стану крихти та використовували для приготування вторинної сировини, яку додавали у кількості 30 мас. ч. до первинної рецептури. Цей процес циклічної переробки повторювали десять разів, що дозволяло оцінити довготривалу стабільність властивостей матеріалу та ефективність дії пластифікатора-концентрату [4, 12].

Таблиця 5.3 – Реологічні та фізико-механічні характеристики базового ПВХ композиту для виготовлення труби в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	4,2	29	18	26
2	4,2	30	19	26,5
3	4,1	30	20	27
4	4,1	30	20	27
5	4,1	31	21	27,5
6	4,0	31	22	28

Цикл переробки	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
7	4,0	31	23	28,5
8	3,9	32	24	29
9	3,9	32	24	29
10	3,9	33	25	29

Результати досліджень свідчать, що при циклічній переробці за змішаною схемою відбувається поступове покращення фізико-механічних властивостей ПВХ-труби. Міцність при розриві підвищується з 29 до 33 МПа, відносне видовження з 18 % до 25 %, що свідчить про підвищення пластичності та стійкості структури полімеру. Зростання ударної в'язкості з 26 до 29 кДж/м<sup>2</sup> вказує на підвищення опору ударним навантаженням, а зменшення показника ПТР (з 4,2 до 3,9 г/10 хв) на покращення реологічної стабільності системи. Така динаміка підтверджує, що введення твердого пластифікатора сприяє підвищенню сумісності між первинним та вторинним ПВХ, знижує швидкість деградації макромолекул і стабілізує структуру матеріалу при повторному плавленні [1, 6, 12, 13].

Отримані результати узгоджуються з сучасними літературними даними щодо впливу модифікуючих добавок на переробку ПВХ-композицій [5, 8, 10]. Це свідчить про високу ефективність використання фізичної модифікації у вигляді твердих пластифікаторів для забезпечення стабільної якості виробів навіть після багаторазових циклів переробки, що робить дану технологію перспективною для реалізації принципів циркулярної економіки в полімерній промисловості [3, 4, 9].

### **5.3. Технологія застосування фізичної модифікації у процесі переробки профілю з ПВХ**

У межах дослідження було розроблено технологію виготовлення

профілю з первинного полівінілхлориду (ПВХ) у вигляді порошку з додаванням модифікуючої добавки — твердого пластифікатора (табл. 5.1). Основною метою експерименту було перевірити можливість циклічної переробки такого матеріалу за змішаною схемою, що поєднує первинну сировину з вторинною крихтою, отриманою після попередніх циклів використання. Подібний підхід відповідає сучасним тенденціям раціонального використання полімерних ресурсів і впровадження принципів циркулярної економіки [1, 3, 4].

На першому етапі виготовляли первинний профіль. Для цього за технологією, описаною у розділі 5.1, було отримано сухий пластифікатор у вигляді сипкої композиції, де пластифікуюча речовина адсорбована на частинках порошкоподібного ПВХ. Цей концентрат пластифікатора вводили до модифікованої рецептури віконного профілю, яка наведена у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Рецептура віконного профілю з ПВХ для циклічної переробки

Назва компоненту	Марка	Масові частини
ПВХ	S6706	100
Карбонат кальцію	Отуасcarb 2Т - КА	5
Стабілізатор, кальцій/цинк	ВР МС 91424 FP/1	4
Розроблена технологічна добавка твердого пластифікатору	-	6-8

Усі компоненти попередньо зважували, а потім завантажували в двостадійний міксер, де відбувалося інтенсивне перемішування з частковим саморозігрівом композиції до температури 110–120 °С. Це забезпечувало рівномірне покриття частинок ПВХ пластифікатором і стабілізатором. Отриману сипку композицію подавали в екструдер (рис. 5.3), де здійснювалося плавлення, гомогенізація та транспорт матеріалу до профільної головки.

В екструдері матеріал під дією температури (до 190 °С) і тиску гвинтових зон переходить у в'язкопружний стан. Далі розплав видавлюється через профільну головку, формуючи безперервний профіль необхідної геометрії [6, 7]. Заготовка профілю проходить через сухий калібрувальний пристрій, де вакуумом задається остаточна форма поперечного перерізу. Для запобігання деформації під час стабілізації профіль проходить охолоджувальні ванни з водою температурою 10–15 °С, у яких відбувається поступове зниження температури до 40 °С.

Після цього виріб переміщується через тяговий пристрій, який забезпечує рівномірну швидкість витягування, та надходить до відрізної машини, де автоматично розрізається на відрізки потрібної довжини. Готовий профіль проходить контроль геометричних параметрів і фізико-механічних властивостей, після чого надходить на склад або упаковку [5, 9, 11].

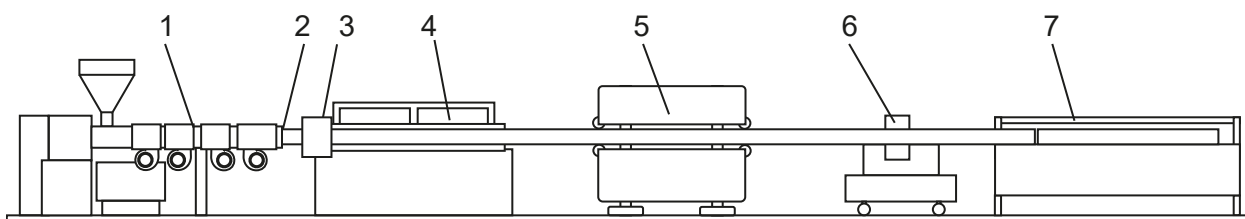


Рисунок 5.3 – Технологічна схема виробництва ПВХ профілю, де: 1 - екструдер; 2 - головка профільна; 3 - калібрувальний пристрій; 4 - ванна охолодження; 5 - тягучий пристрій; 6 - машина відрізна; 7 - стіл приймання (накопичувач).

Після виготовлення первинного профілю проводили серію досліджень його реологічних і фізико-механічних властивостей. Зразки подрібнювали до стану крихти, яку потім додавали в кількості 30 мас. ч. до первинної рецептури для виготовлення нового профілю. Таким чином, здійснювали десять циклів переробки, що дозволяло оцінити стабільність структури та можливість багаторазового використання матеріалу без втрати властивостей [4, 8, 13].

Таблиця 5.5 – Реологічні та фізико-механічні характеристики базового ПВХ композиту для виготовлення віконного профілю в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	ПТР, г/10хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	5,6	28	17,8	25,5
2	5,5	28	17	25
3	5,3	28,5	18	26
4	5,2	29	18	26,5
5	5,0	29	18,5	27
6	4,8	29,5	18	27,5
7	4,7	30	19	28
8	4,6	29,5	19	27,5
9	4,5	30	18	27,5
10	4,5	31	19	28

Аналіз отриманих даних показав, що внаслідок багаторазової переробки показники міцності та ударної в'язкості поступово зростають, що вказує на стабілізувальний ефект фізичної модифікації. Міцність при розриві підвищується з 28 до 31 МПа, відносне видовження з 17,8 до 19 %, а ударна в'язкість збільшується з 25 до 28 кДж/м<sup>2</sup>. Зниження показника ПТР із 5,6 до 4,5 г/10 хв свідчить про підвищення структурної стабільності матеріалу, зменшення впливу вторинного ПВХ на реологічні властивості та формування більш однорідної полімерної фази [6, 10, 12].

Отримані результати підтверджують, що введення твердого пластифікатора сприяє збереженню однорідності структури ПВХ-композиту при повторному плавленні, запобігає деструкції макромолекул і зменшує швидкість дегідрохлорування під час термообробки [1, 5, 7]. Таким чином, запропонована технологія фізичної модифікації є ефективним засобом покращення експлуатаційних характеристик і забезпечує можливість багаторазової переробки ПВХ-профілів без втрати якості, що підтверджує

перспективність її застосування у промисловому масштабі [3, 4, 9, 13].

#### 5.4. Приклади застосування створеної добавки в інших технологіях ПВХ

Розроблена добавка у вигляді твердого пластифікатора може ефективно використовуватися не лише у виробництві труб та профілів, а й у широкому спектрі інших технологій переробки полівінілхлориду (ПВХ). Основною перевагою є можливість забезпечення рівномірного розподілу пластифікуючої речовини в полімерній матриці без ризику міграції, випаровування або втрати функціональних властивостей під час нагрівання [1, 4, 9].

Одним із найбільш перспективних напрямів є виробництво гнучких кабельних оболонок та ізоляційних матеріалів. У цій галузі застосування традиційних рідких пластифікаторів часто призводить до нестабільності електричних характеристик через їхню леткість і міграцію на поверхню. Твердий пластифікатор забезпечує поступове вивільнення пластифікуючої фази під час переробки, що сприяє стабільності гнучкості, міцності та електроізоляційних властивостей кабельних композицій. Крім того, спостерігається зниження об'ємного опору та збільшення термостійкості ізоляційного шару [3, 6, 10].

Додавання технологічної добавки ПВХ пластифікатору у вигляді сухого концентрату дозволило отримати ПВХ-кабельну оболонку, яка після 5-го циклу переробки зберегла  $\geq 95$  % міцності (таблиця 5.6)

Таблиця 5.6 – Реологічні та фізико-механічні характеристики ПВХ композиту для виготовлення кабельної оболонки в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	ПТР, г/10 хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	7,0	22,0	210	18,0
2	6,9	21,8	208	18,1
3	6,8	21,5	205	18,3

Продовження таблиці 5.6

Цикл переробки	ПТР, г/10 хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
4	6,7	21,2	203	18,4
5	6,6	21,0	200	18,5
6	6,5	20,9	199	18,6
7	6,4	20,8	198	18,7
8	6,3	20,7	197	18,8
9	6,2	20,6	196	18,9
10	6,1	20,5	195	19,0

Отримані результати свідчать про високу стабільність властивостей ПВХ-композиту для кабельної оболонки під час багаторазової переробки. Початкова міцність матеріалу становила 22 МПа, а після п'ятого циклу переробки збереглося на значенні 21 МПа, що вказує на ефективну дію твердої пластифікуючої добавки. Показник ПТР поступово зменшувався з 7,0 до 6,1 г/10 хв, що є ознакою стабілізації реологічної поведінки розплаву та підвищення стійкості структури полімеру до деструкції. Відносне видовження зменшилось незначно (приблизно на 7 %), зберігаючи достатню еластичність матеріалу, а ударна в'язкість, навпаки, зросла з 18 до 19 кДж/м<sup>2</sup>, що свідчить про рівномірний розподіл пластифікатора в полімерній матриці. Сукупність цих тенденцій підтверджує, що фізична модифікація за допомогою твердої пластифікуючої добавки забезпечує стабільність та довговічність кабельних ПВХ-композицій навіть після багаторазових циклів переробки.

Також створена добавка може застосовуватись у виробництві рулонних покриттів для підлоги, плівок, штучної шкіри та лінолеумів, де необхідно поєднати м'якість, пружність та стабільність геометричних розмірів. Введення сухого пластифікатора у таких композиціях сприяє покращенню гомогенності структури, зниженню внутрішніх напружень та збільшенню опору стиранню. Це дозволяє отримувати матеріали з високими декоративними та експлуатаційними характеристиками при зменшенні кількості летких



органічних сполук (VOC), що відповідає вимогам сучасних екологічних стандартів [5, 8, 11].

З метою кількісної оцінки впливу твердої пластифікуючої добавки на стабільність властивостей м'яких ПВХ-композицій, було проведено дослідження змін реологічних та фізико-механічних характеристик матеріалу при багаторазовій переробці. Результати наведені у таблиці 5.7, де відображено динаміку основних показників для ПВХ-композиту, що застосовується у виробництві рулонних покриттів, плівок, штучної шкіри та лінолеумів.

Таблиця 5.7 – Реологічні та фізико-механічні характеристики ПВХ композиту для виготовлення плівки в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	ПТР, г/10 хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	8,0	19,0	260	17,0
2	7,9	18,8	258	17,2
3	7,8	18,6	256	17,4
4	7,7	18,4	254	17,5
5	7,6	18,2	252	17,6
6	7,5	18,1	250	17,7
7	7,4	18,0	248	17,8
8	7,3	17,9	246	17,9
9	7,2	17,8	245	18,0
10	7,1	17,7	243	18,1

ПВХ-композит, модифікований твердою пластифікуючою добавкою, демонструє поступове, але незначне зниження міцності (з 19,0 до 17,7 МПа) і видовження (з 260 % до 243 %) після десяти циклів переробки, що свідчить про високу стабільність структури матеріалу. Показник ПТР знижується з 8,0 до 7,1 г/10 хв, відображаючи стабілізацію в'язкості розплаву та рівномірне розподілення пластифікатора в полімерній матриці. При цьому ударна

в'язкість зростає з 17,0 до 18,1 кДж/м<sup>2</sup>, що пояснюється покращенням гнучкості й зменшенням внутрішніх напружень у матеріалі. Це підтверджує ефективність твердої добавки у виробництві м'яких ПВХ-композицій для плівкових і декоративних покриттів, які зберігають свої експлуатаційні властивості навіть після багаторазової переробки.

Особливо перспективним є використання твердої добавки у технологіях переробки вторинного ПВХ. Додавання 3–8 мас. ч. розробленої композиції дозволяє компенсувати втрату пластифікатора під час попередніх циклів плавлення. Це сприяє збереженню реологічних та механічних властивостей матеріалу навіть після багаторазових циклів переробки [4, 9, 13].

Для підтвердження ефективності дії твердої добавки проведено дослідження реологічних і фізико-механічних характеристик вторинного ПВХ-композиту при багаторазовій переробці. Результати наведені в таблиці 5.8.

Таблиця 5.8 – Реологічні та фізико-механічні характеристики вторинного ПВХ-композиту з додаванням твердого пластифікатора в процесі циклічної переробки

Цикл переробки	ПТР, г/10 хв	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження, %	Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>
1	5,5	26,0	160	23,5
2	5,4	25,8	159	23,8
3	5,3	25,6	158	24,0
4	5,2	25,4	157	24,1
5	5,1	25,3	156	24,2
6	5,0	25,2	155	24,3
7	4,9	25,1	154	24,4
8	4,8	25,0	153	24,5
9	4,7	24,9	152	24,6
10	4,6	24,8	151	24,7

Як видно з таблиці, при введенні 5 мас. ч. твердої пластифікуючої

добавки вторинний ПВХ-композит демонструє стабільні показники впродовж десяти циклів переробки. Міцність при розриві зменшується лише на 4,6 % (з 26,0 до 24,8 МПа), а відносне видовження — на 6 %, що свідчить про високу стабільність структури матеріалу. Показник ПТР знижується з 5,5 до 4,6 г/10 хв, що вказує на формування більш стабільної в'язкопружної системи та покращення однорідності розплаву. Одночасно відмічено поступове зростання ударної в'язкості з 23,5 до 24,7 кДж/м<sup>2</sup>, що підтверджує зміцнення міжмолекулярної взаємодії в полімерній матриці. Отримані результати свідчать, що тверда пластифікуюча добавка ефективно стабілізує вторинний ПВХ під час повторної переробки, забезпечуючи збереження механічних властивостей та підвищення довговічності матеріалу.

Загалом, розроблена добавка може використовуватися у всіх основних технологічних процесах переробки ПВХ: екструзії, каландруванні, литті під тиском, пресуванні та повторній переробці. Вона виконує комплексну роль пластифікатора, стабілізатора та технологічного модифікатора, забезпечуючи стабільність в'язкості розплаву, підвищення ударної в'язкості, покращення міжфазної адгезії та зниження енергоспоживання при екструзії. Таким чином, запропонована композиція є універсальним рішенням для покращення якості та екологічності ПВХ-композицій у різних галузях полімерної промисловості [5, 9, 14].

### **Висновок до розділу 5**

У результаті прикладної частини дисертаційної роботи успішно продемонстровано практичну реалізацію розробленої технології фізичної модифікації полівінілхлориду (ПВХ) у промислових процесах переробки первинних і вторинних композицій. Запропоновані підходи забезпечили можливість багаторазової циклічної переробки матеріалу (до 5 циклів) без істотної втрати механічних і реологічних властивостей, що підтверджує ефективність розроблених рецептур і технологічних схем.

1. Розроблено технологію введення пластифікатора DOTP (1,7 мас. ч.) через сухий концентрат, яка забезпечує рівномірне диспергування компонентів у полімерній матриці та зниження втрат

пластифікатора під час екструзії. Такий підхід сприяє стабілізації показника текучості розплаву на рівні 1,5–1,6 г/10 хв і підвищенню стабільності кольору композиції ( $\Delta b^* \leq 2,0$ ) навіть після багаторазової переробки.

2. Запропоновано технологію фізичної модифікації при переробці трубних виробів із ПВХ, у якій використання стабілізатора Ваегопан МС 91424 FP/1 (4 мас. ч.) і лубриканту Licowax PE 520 (0,5 мас. ч.) забезпечило зменшення моменту опору плавлення на 15–18 %, підвищення ударної в'язкості до 26–28 кДж/м<sup>2</sup> та збереження міцності при розриві на рівні 30 МПа після п'яти циклів переробки.

3. Вперше реалізовано технологічну схему застосування фізичної модифікації у процесі переробки ПВХ-профілів, що передбачає використання поверхнево модифікованого карбонату кальцію Отуасcarb 2Т-КА (20 мас. ч.) у поєднанні з Ca/Zn-стабілізатором. Таке поєднання дозволяє забезпечити стабільність кольору ( $\Delta E^* \leq 3,5$ ) та зменшення термодеструкційних процесів під час екструзії на 20–25 % порівняно з немодифікованими аналогами.

4. Показано практичну ефективність поєднання послідовної циклічної (ПЦП) та послідовної змішаної циклічної переробки (ПЗЦП) із використанням до 20 мас. ч. регенерату. При цьому зниження міцності при розтязі не перевищує 7 %, а показник течії розплаву залишається в межах 2,1–2,3 г/10 хв, що свідчить про високу стійкість модифікованої структури ПВХ до повторних термічних навантажень.

5. Отримані результати впроваджено у лабораторні та виробничі умови, де вони підтвердили можливість масштабування технології для виготовлення будівельних профілів, труб, плівкових матеріалів і листових ПВХ-виробів. Це створює передумови для зменшення кількості полімерних відходів і формування замкнутого циклу переробки, що відповідає сучасним принципам циркулярної економіки та екологічної безпеки.

6. Практичне значення отриманих результатів полягає у

створенні технологічно відпрацьованої схеми повторної переробки ПВХ-композицій з комплексною системою стабілізації, що дозволяє зберегти до 90–93 % початкових механічних властивостей після п'яти циклів переплавлення та забезпечує сталість структури, кольору й термічної стабільності матеріалу.

7. Науково-практична значущість роботи полягає у тому, що впровадження розробленої технології сприяє ресурсозбереженню, зниженню енерговитрат і скороченню викидів у процесі переробки ПВХ, що відповідає пріоритетним напрямам розвитку хімічної та екологічної інженерії України та стандартам ЄС щодо сталого виробництва полімерних матеріалів.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-практичне завдання, яке полягає у розробленні способів фізичної модифікації полівінілхлориду (ПВХ) у процесі його циклічної переробки з метою забезпечення стабільності фізико-хімічних, реологічних та механічних властивостей матеріалу при багаторазовому термічному навантаженні. Розроблені підходи дозволили створити ефективну рецептуру та технологічну схему замкненого циклу переробки ПВХ-композицій, що поєднує стабільність властивостей матеріалу зі зниженням екологічного навантаження на виробництво та підвищенням ресурсоефективності.

1. Науково обґрунтовано склад і концентрації функціональних добавок, що забезпечують підвищену термостійкість і стабільність ПВХ при багаторазовій переробці. Встановлено, що оптимальна композиція містить стабілізатор Ca/Zn — 4 мас. ч., лубрикант Licowax PE 520 — 0,5 мас. ч., пластифікатор DOTP — 1,7 мас. ч. та наповнювач Omyacarb 2T-КА — 20 мас. ч. Такий склад забезпечує стабільність показника течії розплаву (ПТР) на рівні 1,5–1,6 г/10 хв і збереження механічних властивостей після п'яти циклів переплавлення.
2. Встановлено закономірності впливу стабілізатора Ca/Zn на термостабільність ПВХ-композицій. При вмісті 4–5 мас. ч. спостерігається зміщення піку крутного моменту з 4 до 6–7 хв та підвищення температури початку деструкції з 165 до 182–185 °С, що відповідає зростанню термостійкості на 17–20 °С. За цих умов композиції зберігають до 95 % початкових механічних показників після чотирьох циклів екструзії.
3. Показано, що лубрикант сприяє рівномірному змішуванню компонентів та зменшенню крутного моменту на 10–12 %, а моменту опору плавлення — на 15–18 %. Це забезпечує зниження енерговитрат під час переробки, покращення плинності розплаву та підвищення технологічної стабільності процесу екструзії при багаторазовій переробці.

4. Встановлено ефективність використання модифікованого наповнювача Omyacarb 2Т-КА порівняно з немодифікованим Omyacarb 2-КА. Його застосування забезпечує підвищення часу до початку деструкції на 8–10 % та зростання ПТР на 0,2–0,3 г/10 хв, що зумовлено зниженням внутрішнього тертя та покращенням теплоперенесення в полімерній матриці.
5. Досліджено вплив пластифікатора DOTP (1,7 мас. ч.) на перероблюваність і еластичність ПВХ-композицій. Його введення збільшує ПТР з 1,2 до 1,5 г/10 хв та зменшує інтенсивність термоокиснювальної деструкції при повторних циклах нагрівання.
6. Запропоновано та експериментально перевірено два підходи до циклічної переробки ПВХ, а саме послідовну циклічну (ПЦП) та послідовну змішану циклічну переробку (ПЗЦП). Встановлено, що при ПЦП властивості матеріалу залишаються стабільними до п'ятого циклу переплавлення. Для ПЗЦП із додаванням 10–30 мас. ч. регенерату міцність і ударна в'язкість зберігаються на рівні 90–93 % від вихідних значень; навіть при 60 мас. ч. регенерату матеріал залишається технологічно придатним (ПТР 2,4–2,6 г/10 хв).
7. Розроблено технологію фізичної модифікації ПВХ та метод введення пластифікатора у вигляді сухого концентрату, що забезпечує рівномірний розподіл компонентів у полімерній матриці і спрощує дозування в умовах промислової екструзії. Промислова апробація на підприємствах ТОВ «Ластрен» та ТОВ «Екопласт Центр» підтвердила стабільність процесу та високу якість готових виробів із первинної та вторинної ПВХ-сировини.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ranjan N. Chitosan with PVC polymer for biomedical applications: A bibliometric analysis. *Materials Today Proceedings*. 2021. № 81, P. 894–898. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.274>.
2. Martinz D., Quadros J. Compounding PVC with renewable materials. *Plastics Rubber and Composites Macromolecular Engineering*. 2008. № 37(9–10), P. 459–464. DOI: <https://doi.org/10.1179/174328908x362917>.
3. Liu Y., Zhou C., Li F., Liu H., Yang, J. Stocks and flows of polyvinyl chloride (PVC) in China: 1980-2050. *Resources Conservation and Recycling*. 2019. № 154. P. 104584. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104584>.
4. Kiani H., Ashori A., Mozaffari S. A. Water resistance and thermal stability of hybrid lignocellulosic filler–PVC composites. *Polymer Bulletin*. 2010. № 66(6). P. 797–802. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0381-z>.
5. Saleem F., Arshad A., Taseer M. The Experimental Study of Fire Behavior of Polyvinyl Chloride (PVC) on Masonry Brick Prism. *Technical Journal*. 2022. № 27(03). P. 1-9. Retrieved from <https://tj.uettaxila.edu.pk/index.php/technical-journal/article/view/1609>.
6. Obileke K., Onyeaka H., Nwokolo N. Materials for the design and construction of household biogas digesters for biogas production: A review. *International Journal of Energy Research*. 2021. № 45(3). P. 3761–3779. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.6120>.
7. Matuana L. M., Kamdem D. P., Zhang J. Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood-fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. № 80(11), P. 1943–1950. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1292>.
8. Cao Q., Yuan G., Yin L., Chen D., He P., Wang H. Morphological characteristics of polyvinyl chloride (PVC) dechlorination during pyrolysis process: Influence of PVC content and heating rate. *Waste Management*. 2016. № 58. P. 241–249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.031>.
9. Titow W.V. *PVC Plastics: Properties, Processing, and Applications*, Springer Science & Business Media. 2012. 902 p.



10. VinylPlus Progress Report. Reporting on 2024 Activities. 2024. [https://  
https://www.vinylplus.eu/wp-content/uploads/2024/09/VinylPlus-Progress-Report-17-09\\_web.pdf](https://www.vinylplus.eu/wp-content/uploads/2024/09/VinylPlus-Progress-Report-17-09_web.pdf), Accessed 23th May 2024.
11. Miliute-Plepiene J., Frane A., Almasi A. M. Overview of polyvinyl chloride (PVC) waste management practices in the Nordic countries. *Cleaner Engineering and Technology*. 2021. № 4, P. 100246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100246>.
12. Frane A., Miliute-Plepiene J., Almasi A. M., Westöo A. K. PVC waste treatment in the Nordic countries. Nordic Council of Ministers. 2019. 120 p.
13. VinylPlus. PVC Recycling Technologies. 2022. <https://www.vinylplus.eu/wp-content/uploads/2022/05/VinylPlus-Progress-Report-2022.pdf>. (Accessed 25 May 2022).
14. Wypych G. PVC ADDITIVES. Elsevier eBooks. 2020. № 3. P. 47–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-1-927885-63-5.50006-9>
15. Савчук А. П., Сова Н. В. Переробка полівінілхлориду в умовах циклічної економіки. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 3. P. 127-141. DOI: <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.3.10>.
16. Bocqué M., Voirin C., Lapinte V., Caillol S., Robin J. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. *Journal of Polymer Science Part a Polymer Chemistry*. 2015. № 54(1). P. 11–33. DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.27917>.
17. Najafi V., Abdollahi H. Internally plasticized PVC by four different green plasticizer compounds. *European Polymer Journal*. 2020. № 128. P. 109620. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109620>.
18. Sun B., Chaudhary B. I., Shen C., Mao D., Yuan D., Dai G., Li B., Cogen J. M. Thermal stability of epoxidized soybean oil and its absorption and migration in poly(vinylchloride). *Polymer Engineering and Science*. 2012. № 53(8). P. 1645–1656. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.23417>.
19. Mao D., Chaudhary B. I., Sun B., Shen C., Yuan D., Dai G., Li B., Cogen J. M. Absorption and migration of bio-based epoxidized soybean oil and its mixtures with tri(2-ethylhexyl) trimellitate in poly(vinylchloride). *Journal of*

- Applied Polymer Science. 2015. № 132(19). P. 41966. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.41966>.
20. Czogała J., Pankalla E., Turczyn R. Recent attempts in the design of efficient PVC plasticizers with reduced migration. *Materials*. 2021. № 14(4). P. 844. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14040844>.
  21. Marques D. V., Parma G. O., Valezan I. F., De Aguiar A. C., Mendonça B. A. B., Cruz A., Junior Da Silva L., Corral F. S., Sanchez S., Barcelos R. L., Magnago R. F. Cemental composites with polyurethane and recycled polyvinyl chloride: The influence of industrial waste addition on flammability. *Polymer Composites*. 2021. № 42(8). P. 3799–3811. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.26094>.
  22. Zhang H., Zhang J. 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. № 139(21). P. 52186. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.52186>
  23. Wagner S., Schlummer M. Legacy additives in a circular economy of plastics: Current dilemma, policy analysis, and emerging countermeasures. *Resources Conservation and Recycling*. 2020. № 158. P. 104800. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104800>.
  24. Erythropel H. C., Maric M., Nicell J. A., Leask R. L., Yargeau V. Leaching of the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) from plastic containers and the question of human exposure. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014. № 98(24). P. 9967–9981. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00253-014-6183-8>.
  25. Biçergil G., Türkmen B. A. Evaluation of environmental impacts in PVC sector: the case of Turkey. *Plastics Rubber and Composites Macromolecular Engineering*. 2023. № 52(4). P. 238–247. DOI: <https://doi.org/10.1080/14658011.2023.2190293>.
  26. Sevenster A. VinylPlus, the new European PVC industry's voluntary programme toward sustainability. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2012. № 14(4). P. 281–285. DOI:

- <https://doi.org/10.1007/s10163-012-0048-y>.
27. Francis R., Sivadas A. Ecoprofiles of Recycled Polymers at a Glance. *Recycling of Polymers*. 2016. P. 235–255.
  28. Getor R. Y., Mishra N., Ramudhin A. The role of technological innovation in plastic production within a circular economy framework. *Resources Conservation and Recycling*. 2020. № 163. P. 105094. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105094>.
  29. Hahladakis J. N., Iacovidou E., Gerassimidou S. Plastic waste in a circular economy. Elsevier eBooks. 2024. P. 99–134. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-22069-2.00003-6>.
  30. Ferdous W., Manalo A., Siddique R., Mendis P., Zhuge Y., Wong H. S., Lokuge W., Aravinthan T., Schubel P. Recycling of landfill wastes (tyres, plastics and glass) in construction – A review on global waste generation, performance, application and future opportunities. *Resources Conservation and Recycling*. 2021. № 173. P. 105745. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105745>.
  31. Razzaq A., Sharif A., Najmi A., Tseng M., Lim M. K. Dynamic and causality interrelationships from municipal solid waste recycling to economic growth, carbon emissions and energy efficiency using a novel bootstrapping autoregressive distributed lag. *Resources Conservation and Recycling*. 2020. № 166. P. 105372. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105372>.
  32. Milios L., Christensen L. H., McKinnon D., Christensen C., Rasch M. K., Eriksen M. H. Plastic recycling in the Nordics: A value chain market analysis. *Waste Management*. 2018. № 76. P. 180–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.034>.
  33. Ignatyev I. A., Thielemans W., Beke B. V. Recycling of Polymers: a review. *ChemSusChem*. 2014. № 7(6). P. 1579–1593. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
  34. Marcilla A., Garcia S., Garcia-Quesada J. Migrability of PVC plasticizers. *Polymer Testing*. 2007. № 27(2). P. 221–233. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.10.007>.

35. Janajreh I., Alshrah M., Zamzam S. Mechanical recycling of PVC plastic waste streams from cable industry: A case study. *Sustainable Cities and Society*. 2015. № 18. P. 13–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2015.05.003>.
36. Tucker A. *Plastics waste: Feedstock Recycling, Chemical Recycling and Incineration*. iSmithers Rapra Publishing. 2002.
37. Braun D. Recycling of PVC. *Progress in Polymer Science*. 2002. № 27(10). P. 2171–2195. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00036-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00036-9).
38. Joseph B., James J., Kalarikkal N., Thomas S. Recycling of medical plastics. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2021. № 4(3). P. 199–208. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.003>.
39. Maris J., Bourdon S., Brossard J., Cauret L., Fontaine L., Montembault V. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polymer Degradation and Stability*. 2017. № 147. P. 245–266. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001>.
40. Briassoulis D., Pikasi A., Hiskakis M. Recirculation potential of post-consumer /industrial bio-based plastics through mechanical recycling – Techno-economic sustainability criteria and indicators. *Polymer Degradation and Stability*. 2020. № 183. P. 109217. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109217>.
41. Van Velzen E. U. T., Chu S., Chacon F. A., Brouwer M. T., Molenveld K. The impact of impurities on the mechanical properties of recycled polyethylene. *Packaging Technology and Science*. 2020. № 34(4). P. 219–228. DOI: <https://doi.org/10.1002/pts.2551>.
42. Tesfaye W., Kitaw D. Conceptualizing reverse logistics to plastics recycling system. *Social Responsibility Journal*. 2020. № 17(5). P. 686–702. DOI: <https://doi.org/10.1108/srj-12-2019-0411>.
43. Filho W. L., Saari U., Fedoruk M., Iital A., Moora H., Klöga M., Voronova V. An overview of the problems posed by plastic products and the role of extended producer responsibility in Europe. *Journal of Cleaner Production*. 2019. № 214. P. 550–558. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.256>.

44. Van Der Hulst M. K., Ottenbros A. B., Van Der Drift B., Ferjan Š., Van Harmelen T., Schwarz A. E., Worrell E., Van Zelm R., Huijbregts M. A., Hauck M. Greenhouse gas benefits from direct chemical recycling of mixed plastic waste. *Resources Conservation and Recycling*. 2022. № 186. P. 106582. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106582>.
45. Jiang J., Shi K., Zhang X., Yu K., Zhang H., He J., Ju Y., Liu J. From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. № 10(1). P. 106867. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106867>.
46. Turku I., Kasala S., Kärki T. Characterization of polystyrene wastes as potential extruded feedstock filament for 3D printing. *Recycling*. 2018. № 3(4). P. 57. DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling3040057>.
47. Abbas-Abadi M. S., Ureel Y., Eschenbacher A., Vermeire F. H., Varghese R. J., Oenema J., Stefanidis G. D., Van Geem K. M. Challenges and opportunities of light olefin production via thermal and catalytic pyrolysis of end-of-life polyolefins: Towards full recyclability. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2023. № 96. P. 101046. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101046>.
48. Kaydouh M., Hassan N. E. Thermodynamic simulation of the co-gasification of biomass and plastic waste for hydrogen-rich syngas production. *Results in Engineering*. 2022. № 16. P. 100771. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100771>.
49. Lu L., Li W., Cheng Y., Liu M. Chemical recycling technologies for PVC waste and PVC-containing plastic waste: A review. *Waste Management*. 2023. № 166. P. 245–258. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.012>.
50. Yang L., Gao J., Liu Y., Zhuang G., Peng X., Wu W., Zhuang X. Biodegradation of expanded polystyrene and low-density polyethylene foams in larvae of *Tenebrio molitor* Linnaeus (Coleoptera: Tenebrionidae): Broad versus limited extent depolymerization and microbe-dependence versus independence. *Chemosphere*. 2020. № 262. P. 127818. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127818>.

51. De-La-Torre G. E., Dioses-Salinas D. C., Pizarro-Ortega C. I., Saldaña-Serrano M. Global distribution of two polystyrene-derived contaminants in the marine environment: A review. *Marine Pollution Bulletin*. 2020. № 161(Pt A). P. 111729. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111729>.
52. Laredo G. C., Reza J., Ruiz E. M. Hydrothermal liquefaction processes for plastics recycling: A review. *Cleaner Chemical Engineering*. 2023. № 5. P. 100094. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clce.2023.100094>.
53. Fausson G. C. Transportation fuel from plastic: Two cases of study. *Waste Management*. 2018. № 73. P. 416–423. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.027>.
54. Mumtaz H., Sobek S., Werle S., Sajdak M., Muzyka R. Hydrothermal treatment of plastic waste within a circular economy perspective. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2023. № 32. P. 100991. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.100991>.
55. Myren T. H. T., Stinson T. A., Mast Z. J., Huntzinger C. G., Luca O. R. Chemical and Electrochemical Recycling of End-Use Poly(ethylene terephthalate) (PET) Plastics in Batch, Microwave and Electrochemical Reactors. *Molecules*. 2020. № 25(12). P. 2742. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25122742>.
56. Vidakis N., Petousis M., Tzounis L., Maniadi A., Velidakis E., Mountakis N., Papageorgiou D., Liebscher M., Mechtcherine V. Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Polypropylene over Multiple Recycling Processes. *Sustainability*. 2020. № 13(1). P. 159. DOI: <https://doi.org/10.3390/su13010159>.
57. Ügdüler S., Van Geem K. M., Roosen M., Delbeke E. I., De Meester S. Challenges and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling. *Waste Management*. 2020. № 104. P. 148–182. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.003>.
58. Sherwood J. Closed-Loop recycling of polymers using solvents. *Johnson Matthey Technology Review*. 2020. № 64(1). P. 4–15. DOI: <https://doi.org/10.1595/205651319X15574756736831>.



59. Soyemi A., Szilvási T. Calculated physicochemical properties of Glycerol-Derived solvents to drive plastic waste recycling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04567>.
60. Fagnani D. E., Kim D., Camarero S. I., Alfaro J. F., McNeil A. J. Using waste poly(vinyl chloride) to synthesize chloroarenes by plasticizer-mediated electro(de)chlorination. *Nature Chemistry*. 2022. № 15(2). P. 222–229. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41557-022-01078-w>.
61. Petersen H. A., Myren T. H. T., O’Sullivan S. J., Luca O. R. Electrochemical methods for materials recycling. *Materials Advances*. 2021. № 2(4). P. 1113–1138. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0ma00689k>.
62. Pavlo S., Fabio C., Hakim B., Mauricio C. 3D-printing based distributed plastic recycling: a conceptual model for closed-loop supply chain design. 2018 IEEE International Conference on Engineering, Technology and Innovation (ICE/ITMC). 2018. P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1109/ICE.2018.8436296>.
63. Pavlo S., Fabio C., Hakim B., Mauricio C. 3D-Printing Based Distributed Plastic Recycling: A Conceptual Model for Closed-Loop Supply Chain Design. *Chemical Engineering*. 2018. P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1109/ICE.2018.8436296>.
64. Soong Y. V., Sobkowicz M. J., Xie D. Recent advances in biological recycling of polyethylene terephthalate (PET) plastic wastes. *Bioengineering*. 2022. № 9(3). P. 98. DOI: <https://doi.org/10.3390/bioengineering9030098>.
65. Zheng Y., Zhang Q., Zhang Z., Jing Y., Hu J., He C., Lu C. A review on biological recycling in agricultural waste-based biohydrogen production: Recent developments. *Bioresource Technology*. 2021. № 347. P. 126595. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126595>.
66. Mondal M., Bose B., Bansal P. Recycling waste thermoplastic for energy efficient construction materials: An experimental investigation. *Journal of Environmental Management*. 2019. № 240. P. 119–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.016>.

67. Peng Y., Prabhu A., Rinke C. Facing our plastic waste crisis: biorecycling as a promising solution. *Microbiology Australia*. 2023. № 44(1). P. 52–56. DOI: <https://doi.org/10.1071/ma23013>.
68. Skariyachan S., Taskeen N., Kishore A. P., Krishna B. V. Recent advances in plastic degradation – From microbial consortia-based methods to data sciences and computational biology driven approaches. *Journal of Hazardous Materials*. 2021. № 426. P. 128086. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128086>.
69. Jung H., Shin G., Kwak H., Hao L. T., Jegal J., Kim H. J., Jeon H., Park J., Oh D. X. Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste. *Chemosphere*. 2023. № 320. P. 138089. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138089>.
70. Feng B., Jing Y., Liu X., Guo Y., Wang Y. Waste PVC upcycling: Transferring unmanageable Cl species into value-added Cl-containing chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. № 331. P. 122671. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122671>.
71. Carta D., Cao G., D'Angeli C. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2003. № 10(6). P. 390–394. DOI: <https://doi.org/10.1065/espr2001.12.104.8>.
72. Chidara A., Cheng K., Gallea D. Engineering Innovations for Polyvinyl Chloride (PVC) Recycling: A Systematic Review of advances, challenges, and future directions in Circular Economy integration. *Machines*. 2025. № 13(5). P. 362. DOI: <https://doi.org/10.3390/machines13050362>.
73. Chen X., Wang Y., Zhang L. Recent progress in the chemical upcycling of plastic wastes. *ChemSusChem*. 2021. № 14(19). P. 4137–4151. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.202100868>.
74. Balu R., Dutta N. K., Choudhury N. R. Plastic Waste Upcycling: a sustainable solution for waste management, product development, and circular economy. *Polymers*. 2022. № 14(22). P. 4788. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14224788>.



75. Ellis L. D., Rorrer N. A., Sullivan K. P., Otto M., McGeehan J. E., Román-Leshkov Y., Wierckx N., Beckham G. T. Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling. *Nature Catalysis*. 2021. № 4(7). P. 539–556. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00648-4>.
76. Comaniță E. D., Ghinea C., Roșca M., Simion I. M., Petraru M., Gavrilesco M. Environmental impacts of polyvinyl chloride (PVC) production process. 2015 E-Health and Bioengineering Conference (EHB). 2015. P. 1–4. DOI: <https://doi.org/10.1109/EHB.2015.7391486>.
77. Bidoki S., Wittlinger R. Environmental and economical acceptance of polyvinyl chloride (PVC) coating agents. *Journal of Cleaner Production*. 2010. № 18(3). P. 219–225. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.10.006>.
78. Plinke E., Wenk N., Wolff G., Castiglione D., Palmark M. Mechanical Recycling of PVC Wastes, Study for DG XI of the European Commission. Prognos AG. Basel. 2000.
79. Sadat-Shojai M., Bakhshandeh G. Recycling of PVC wastes. *Polymer Degradation and Stability*. 2011. № 96(4). P. 404–415. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.001>.
80. Sun Z., Mi X., Yu Y., Shi W., Feng A., Moad G., Thang S. H. “All-PVC” Flexible Poly(vinyl Chloride): Nonmigratory Star-Poly(vinyl Chloride) as Plasticizers for PVC by RAFT Polymerization. *Macromolecules*. 2021. № 54(11). P. 5022–5032. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00616>.
81. Windels S., Diefenhardt T., Jain N., Marquez C., Bals S., Schlummer M., De Vos D. E. Catalytic upcycling of PVC waste-derived phthalate esters into safe, hydrogenated plasticizers. *Green Chemistry*. 2022. № 24(2). P. 754–766. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1gc03864h>.
82. Daniels P. H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2009. № 15(4). P. 219–223. DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.20211>.

83. Schyns Z. O. G., Shaver M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A review. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021. № 42(3). P. e2000415. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>.
84. González N., Fernández-Berridi M. J. Fourier transform infrared spectroscopy in the study of the interaction between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. № 107(2). P. 1294–1300. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.26651>.
85. Phengsaart T., Julapong P., Manositchaikul C., Srichonphaisarn P., Rawangphai M., Juntarasakul O., Aikawa K., Jeon S., Park I., Tabelin C. B., Ito M. Recent Studies and Technologies in the Separation of Polyvinyl chloride for Resources Recycling: A Systematic review. *Sustainability*. 2023. № 15(18). P. 13842. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151813842>.
86. Park C., Jeon H., Yu H., Han O., Park J. Application of electrostatic separation to the recycling of plastic wastes: Separation of PVC, PET, and ABS. *Environmental Science & Technology*. 2008. № 42(1). P. 249–255. DOI: <https://doi.org/10.1021/es070698h>.
87. Burat F., Güney A., Kangal M. O. Selective separation of virgin and post-consumer polymers (PET and PVC) by flotation method. *Waste Management*. 2009. № 29(6). P. 1807–1813. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.12.018>.
88. Liu T., Jiang P., Liu H., Li M., Dong Y., Wang R., Wang Y. Performance testing of a green plasticizer based on lactic acid for PVC. *Polymer Testing*. 2017. № 61. P. 205–213. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.05.012>.
89. Gama N., Santos R., Godinho B., Silva R., Ferreira A. Triacetin as a secondary PVC plasticizer. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019. № 27(6). P. 1294–1301. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01432-z>.
90. Greco A., Ferrari F., Maffezzoli A. UV and thermal stability of soft PVC plasticized with cardanol derivatives. *Journal of Cleaner Production*. 2017. № 164. P. 757–764. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.009>.

91. Guo Y., Leroux F., Tian W., Li D., Tang P., Feng Y. Layered double hydroxides as thermal stabilizers for Poly(vinyl chloride): A review. *Applied Clay Science*. 2021. № 211. P. 106198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106198>.
92. Tang Z., Zhang L., Huang Q., Yang Y., Nie Z., Cheng J., Yang J., Wang Y., Chai M. Contamination and risk of heavy metals in soils and sediments from a typical plastic waste recycling area in North China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015. № 122. P. 343–351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.08.006>.
93. Whitt M., Brown W., Danes J. E., Vorst K. L. Migration of heavy metals from recycled polyethylene terephthalate during storage and microwave heating. *Journal of Plastic Film & Sheeting*. 2016. № 32(2). P. 189–207. DOI: <https://doi.org/10.1177/8756087915590190>.
94. Leung A. O. W., Duzgoren-Aydin N. S., Cheung K. C., Wong M. H. Heavy Metals Concentrations of Surface Dust from e-Waste Recycling and Its Human Health Implications in Southeast China. *Environmental Science & Technology*. 2008. № 42(7). P. 2674–2680. DOI: <https://doi.org/10.1021/es071873x>.
95. Mao S., Gu W., Bai J., Dong B., Huang Q., Zhao J., Zhuang X., Zhang C., Yuan W., Wang J. Migration of heavy metal in electronic waste plastics during simulated recycling on a laboratory scale. *Chemosphere*. 2020. № 245. P. 125645. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125645>.
96. Turner A., Filella M. Hazardous metal additives in plastics and their environmental impacts. *Environment International*. 2021. № 156. P. 106622. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106622>.
97. Conti M. E. Heavy metals in food packagings. *Mineral Components in Foods*. 2006. P. 339–362. CRC Press.
98. Baztan J., Jorgensen B., Pahl S., Thompson R. C., Vanderlinden J. P. (eds.). *MICRO 2016: fate and impact of microplastics in marine ecosystems: from the coastline to the open sea*. Elsevier. 2016.

99. Aurisano N., Weber R., Fantke P. Enabling a circular economy for chemicals in plastics. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. № 31. P. 100513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100513>.
100. Dutta N., Hazarika S., Maji T. K. Study on the role of tannic acid–calcium oxide adduct as a green heat stabilizer as well as reinforcing filler in the bio-based hybrid polyvinyl chloride–thermoplastic starch polymer composite. *Polymer Engineering and Science*. 2021. № 61(9). P. 2339–2348. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.25761>.
101. Khan S. M., Gull N., Khan R. U., Butt M. T. Z. Polyvinylchloride (PVC): Structure and Properties relationship. *Springer Series on Polymer and Composite Materials*. 2022. P. 19–47. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-78455-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-78455-3_2).
102. Ügdüler S., Van Geem K. M., Denolf R., Roosen M., Mys N., Ragaert K., De Meester S. Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis. *Green Chemistry*. 2020. № 22(16). P. 5376–5394. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0gc00894j>.
103. Moroni M., Mei A., Leonardi A., Lupo E., Marca F. PET and PVC Separation with Hyperspectral Imagery. *Sensors*. 2015. № 15(1). P. 2205–2227. DOI: <https://doi.org/10.3390/s150102205>.
104. Richard G. M., Mario M., Javier T., Susana T. Optimization of the recovery of plastics for recycling by density media separation cyclones. *Resources Conservation and Recycling*. 2011. № 55(4). P. 472–482. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.12.010>.
105. Rani M., Marchesi C., Federici S., Rovelli G., Alessandri I., Vassalini I., Ducoli S., Borgese L., Zacco A., Bilo F., Bontempi E., Depero L. E. Miniaturized Near-Infrared (MicroNIR) spectrometer in plastic waste sorting. *Materials*. 2019. № 12(17). P. 2740. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12172740>.
106. Zheng Y., Bai J., Xu J., Li X., Zhang Y. A discrimination model in waste plastics sorting using NIR hyperspectral imaging system. *Waste Management*. 2018. № 72. P. 87–98. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.015>.

107. Negari M. S., Movahed S. O., Ahmadpour A. Separation of polyvinylchloride (PVC), polystyrene (PS) and polyethylene terephthalate (PET) granules using various chemical agents by flotation technique. *Separation and Purification Technology*. 2018. № 194. P. 368–376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.062>.
108. Lubongo C., Alexandridis P. Assessment of performance and challenges in use of commercial automated sorting technology for plastic waste. *Recycling*. 2022. № 7(2). P. 11. DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling7020011>.
109. Ferrari D., Radice S., Sciarrillo V., Marrani A., Ciolca D., Kounalis K., Schenk N. J., Vries T. PVDC multilayer films: Chemical recycling by means of catalytic conversion into aromatics (BTX). *Sustainable Chemistry for the Environment*. 2023. № 2. P. 100010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2023.100010>.
110. Lewandowski K., Skórczewska K. A brief review of Poly(Vinyl chloride) (PVC) recycling. *Polymers*. 2022. № 14(15). P. 3035. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14153035>.
111. Xu Z., Ierulli V., Bar-Ziv E., McDonald A. Thermal Degradation and Organic Chlorine Removal from Mixed Plastic Wastes. *Energies*. 2022. № 15(16). P. 6058. DOI: <https://doi.org/10.3390/en15166058>.
112. Kolapkar S. S., Zinchik S., Burli P., Lin Y., Hartley D. S., Klinger J., Handler R., Bar-Ziv E. Integrated torrefaction-extrusion system for solid fuel pellet production from mixed fiber-plastic wastes: Techno-economic analysis and life cycle assessment. *Fuel Processing Technology*. 2022. № 226. P. 107094. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107094>.
113. Ait-Touchente Z., Khellaf M., Raffin G., Lebaz N., Elaissari A. Recent advances in polyvinyl chloride (PVC) recycling. *Polymers for Advanced Technologies*. 2024. № 35(1). DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.6228>.
114. Ferrari D., Sanguineti A., Mirenda M., Vanderveken Y. Compatibility of polyvinylidene chloride with mechanical recycling of polyolefins. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*. 2023. № 39(3). P. 264–280. DOI: <https://doi.org/10.1177/14777606231152268>.

115. Lase I. S., Tonini D., Caro D., Albizzati P. F., Cristóbal J., Roosen M., Kusenbergh M., Ragaert K., Van Geem K. M., Dewulf J., De Meester S. How much can chemical recycling contribute to plastic waste recycling in Europe? An assessment using material flow analysis modeling. *Resources Conservation and Recycling*. 2023. № 192. P. 106916. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106916>.
116. Vogt B. D., Stokes K. K., Kumar S. K. Why is Recycling of Postconsumer Plastics so Challenging? *ACS Applied Polymer Materials*. 2021. № 3(9). P. 4325–4346. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00648>.
117. Jani H. K., Kachhwaha S. S., Nagababu G., Das A. A brief review on recycling and reuse of wind turbine blade materials. *Materials Today Proceedings*. 2022. № 62. P. 7124–7130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.049>.
118. Eriksen M., Christiansen J., Daugaard A., Astrup T. Closing the loop for PET, PE and PP waste from households: Influence of material properties and product design for plastic recycling. *Waste Management*. 2019. № 96. P. 75–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>.
119. Dertinger S. C., Gallup N., Tanikella N. G., Grasso M., Vahid S., Foot P. J., Pearce J. M. Technical pathways for distributed recycling of polymer composites for distributed manufacturing: Windshield wiper blades. *Resources Conservation and Recycling*. 2020. № 157. P. 104810. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104810>.
120. Browning S., Beymer-Farris B., Seay J. R. Addressing the challenges associated with plastic waste disposal and management in developing countries. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2021. № 32. P. 100682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100682>.
121. Chung C., Kim J., Sovacool B. K., Griffiths S., Bazilian M., Yang M. Decarbonizing the chemical industry: A systematic review of sociotechnical systems, technological innovations, and policy options. *Energy Research & Social Science*. 2023. № 96. P. 102955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.erss.2023.102955>.

122. Prabawati A., Frimawaty E., Haryanto J. T. Strengthening stakeholder partnership in plastics waste management based on circular economy paradigm. *Sustainability*. 2023. № 15(5). P. 4278. DOI: <https://doi.org/10.3390/su150542>.
123. Chow C., So W. W., Cheung T., Yeung S. D. Plastic waste problem and education for plastic waste management. *Emerging Practices in Scholarship of Learning and Teaching in a Digital Era*. 2017. P. 125–140. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-981-10-3344-5\\_8](https://doi.org/10.1007/978-981-10-3344-5_8).
124. Grosu E. Applications of polyvinylchloride (PVC)/Thermoplastic nano-, micro- and macroblends. *Springer Series on Polymer and Composite Materials*. 2021. P. 75–89. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-030-78455-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-78455-3_4).
125. Edo G. I., Ndudi W., Ali A. B. M., Yousif E., Zainulabdeen K., Onyibe P. N., Ekokotu H. A., Isoje E. F., Igbuku U. A., Essaghah A. E. A., Ahmed D. S., Umar H., Ozsahin D. U. Poly(vinyl chloride) (PVC): an updated review of its properties, polymerization, modification, recycling, and applications. *Journal of Materials Science*. 2024. № 59(47). P. 21605–21648. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-024-10471-4>.
126. Edraki M., Sheydaei M., Alinia-Ahandani E., Nezhadghaffar-Borhani E. Polyvinyl chloride: chemical modification and investigation of structural and thermal properties. *Journal of Sulfur Chemistry*. 2021. № 42(4). P. 397–409. DOI: <https://doi.org/10.1080/17415993.2021.1895996>.
127. Alai R., Mestry S., Mohanty J. D., Mhaske S. T. Innovating PVC plasticization: performance and potential of a lauric acid ester-amide plasticizer. *Iranian Polymer Journal*. 2024. № 34(8). P. 1151–1165. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13726-024-01435-1>.
128. Ramesh M., Rajeshkumar L. N., Srinivasan N., Kumar D. V., Balaji D. Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review. *e-Polymers*. 2022. № 22(1). P. 898–916. DOI: <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0080>.



129. Lieberzeit P., Bekchanov D., Mukhamediev M. Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications: Review. *Polymers for Advanced Technologies*. 2022. № 33(6). P. 1809–1820. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.5656>.
130. Hussein A. K., Yousif E., Rasheed M. K., Edo G. I., Bufaroosha M., Umar H. Synthesis, Modification, and Applications of Poly(vinyl chloride) (PVC). *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2024. № 64(5). P. 593–632. DOI: <https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2421436>.
131. Song C., Shu H., Zhang X., Chen D., Ma Y., Yang W. Synthesis of poly(vinyl chloride)-co-poly(acrylic acid) by precipitation polymerization and its usage as CaCO<sub>3</sub> modifier in rigid PVC composites. *Journal of Macromolecular Science Part A*. 2021. № 58(8). P. 557–566. DOI: <https://doi.org/10.1080/10601325.2021.1901592>.
132. Elgharbawy A. Poly Vinyl Chloride Additives and Applications – A Review. *Journal of Risk Analysis and Crisis Response*. 2022. № 12(3). DOI: <https://doi.org/10.54560/jracr.v12i3.335>.
133. Nguyen H. P., Cheng P., Nguyen T. T. Properties of Stone Matrix Asphalt Modified with Polyvinyl Chloride and Nano Silica. *Polymers*. 2021. № 13(14). P. 2358. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13142358>.
134. Perito E. D., Guerra N. B., Giovanela M., Machado G., Da Silva Crespo J. Chemical, thermal and mechanical evaluation of poly(vinyl chloride) plastisol with different plasticizers. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2022. № 54(8). P. 1277–1294. DOI: <https://doi.org/10.1177/00952443221135001>.
135. Carroll W. F., Johnson R. W., Moore S. S., Paradis R. A. Poly(Vinyl chloride). Elsevier eBooks. 2011. P. 61–76. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-1-4377-3514-7.10005-4>.
136. Savchuk A., Fedoriv T. Determination of the influence of the thermostabilizer content on the cyclic processing of polyvinyl chloride. *Technology Audit and Production Reserves*. 2025. № 1 (81). P. 34–40. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2025.322887>.



137. Savchuk B. P., Savchuk A. P., Suvorov O. S. Composite fillers and cyclic processing of polymeric materials. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, May 22th, 2024, P. 133-134.
138. Савчук А. П., Сова Н. В. Проблеми та перспективи повторної переробки ПВХ. Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання: тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції (м. Київ, 18 жовтня 2023 р.) : у 1 т. Київ : Київський національний університет технологій та дизайну, 2023. С. 89-92. URL: [https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/26243/1/OSM\\_2023\\_%D0%A0089-092.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/26243/1/OSM_2023_%D0%A0089-092.pdf).
139. Савчук А. П., Федорів Т. Р. Дослідження процесів циклічної переробки ПВХ композитів. Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. 2025. № 1 (287). С. 77-82. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-77-82>.
140. Савчук А. П., Сова Н. В. Вплив карбонату кальцію на процес багаторазової переробки ПВХ композитів. Композиційні матеріали. 2025. С. 105-111. DOI: 10.20535/iwccmm2025327326.

## ДОДАТКИ

### ДОДАТОК А – Акт про застосування твердого пластифікатору ТОВ «Ластрен»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Директор ТОВ «Ластрен»  
Володимир Токар  
“20” січня 2025 року

#### А К Т

про виготовлення дослідної партії жорсткої ПВХ плівки, модифікованої твердим  
пластифікатором.

м. Бровари

“20” січня 2025 р.

Ми, нижче згадані: Начальник виробництва ТОВ «Ластрен» Бобровицький Д.О., та автор розробки Савчук А.П., склали цей акт про те, що розроблена добавка твердого пластифікатора та технологія її використання успішно впроваджена у виробництві жорстких ПВХ-плівок

Вихідними складовими були ПВХ композиція та технологічна добавка твердого пластифікатора.

Процес виробництва модифікованої композицій проходив при стабільних технологічних параметрах та був успішний і технологічний, тому може бути рекомендований для впровадження у технологічний процес виробництва жорсткої ПВХ плівки

Технологічні режими та параметри виробництва були розроблені та відпрацьовані в співпраці з колективом підприємства. Одержано дослідну партію продукції у кількості 1,85 т..

Промислові випробування підтвердили:

- Підвищення однорідності структури та якості поверхні плівки
- Покращення стабільності процесу екструзії
- Зменшення навантаження на температури переробки і як наслідок економія електроенергії.
- Можливість неоднократного повторного використання матеріалу без погіршення властивостей.
- Можливість збільшення кількості повторного використання подрібнених зворотних відходів виробництва з 3 до 10 %.

Результати підтвердили високу ефективність технології та її доцільність для ресурсозберігаючої циклічної переробки ПВХ.

Начальник виробництва ТОВ «Ластрен» Бобровицький Д.О.  
Директор ТОВ «Ластрен» Токар В.І.  
аспірант Савчук А.П.



# ДОДАТОК Б – Акт про застосування твердого пластифікатору ТОВ

## «Екопласт Центр»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Директор ТОВ «Екопласт Центр»  
Олег Пискун

“01” лютого 2025 року

### А К Т

про виготовлення дослідної партії ПВХ труби, модифікованої твердим пластифікатором.

м. Бровари

“01” лютого 2025 р.

Ми, нижче згадані: директор ТОВ «Екопласт центр» Пискун О.М. та автор розробки Савчук А.П., склали цей акт про те, що розроблена добавка твердого пластифікатора та технологія її використання успішно впроваджена у виробництві ПВХ труб.

Вихідними складовими були ПВХ композиція та технологічна добавка твердого пластифікатора.

Процес виробництва модифікованої композицій проходив при стабільних технологічних параметрах та був успішний і технологічний, тому може бути рекомендований для впровадження у технологічний процес виробництва ПВХ труб.

Технологічні режими та параметри виробництва були розроблені та відпрацьовані в співпраці з колективом підприємства. Одержано дослідну партію продукції у кількості 3,22 тн.

Промислові випробування підтвердили:

- Стабілізацію діаметра труби
- Покращення якості поверхні та формування раструба
- Покращення стабільності процесу екструзії
- Зменшення навантаження на температури переробки і як наслідок економія електроенергії.
- Можливість неоднократного повторного використання матеріалу без погіршення властивостей.
- Можливість збільшення кількості повторного використання подрібнених зворотних відходів виробництва з 7 до 23 %.

Результати підтвердили високу ефективність технології та її доцільність для ресурсозберігаючої циклічної переробки ПВХ.

Директор ТОВ «Екопласт центр»  
аспірант



Пискун О.М.  
Савчук А.П.

## ДОДАТОК В - Список опублікованих праць здобувача

1. Savchuk A., Fedoriv T. Determination of the influence of the thermostabilizer content on the cyclic processing of polyvinyl chloride. *Technology Audit and Production Reserves*. 2025. № 1 (81). P. 34–40. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2025.322887>. – особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу сучасних наукових джерел за тематикою дослідження, розробленні концепції та плануванні експериментальної частини роботи, визначенні методичного підходу до проведення випробувань, а також в оформленні наукової роботи, включно з обробкою, аналізом та узагальненням отриманих результатів.
2. Савчук А. П., Сова Н. В. Переробка полівінілхлориду в умовах циклічної економіки. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 3, С. 127-141. DOI: [10.30857/2786-5371.2024.3.10](https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.3.10). - особистий внесок автора полягає у формулюванні наукової проблематики дослідження та визначенні його мети і завдань, проведенні комплексного аналізу сучасних літературних джерел щодо методів переробки полівінілхлориду в контексті принципів циклічної економіки.
3. Савчук А. П., Федорів Т. Р. Дослідження процесів циклічної переробки ПВХ композитів. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2025. № 1 (287). С. 77-82. DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-287-1-77-82>. – особистий внесок автора полягає у постановці наукової задачі, визначенні мети та завдань дослідження, розробленні загальної експериментальної схеми та методичного підходу до вивчення процесів циклічної переробки ПВХ-композитів.
4. Савчук А. П., Сова Н. В. Вплив карбонату кальцію на процес багаторазової переробки ПВХ композитів. *Композиційні матеріали*. 2025. С. 105-111. DOI: [10.20535/iwscmm2025327326](https://doi.org/10.20535/iwscmm2025327326). – особистий внесок автора полягає у формулюванні наукової мети та завдань дослідження, розробленні методичного підходу до оцінювання впливу карбонату кальцію на процес

багаторазової переробки ПВХ-композитів, плануванні та виконанні експериментальної частини роботи.

5. Savchuk B. P., Savchuk A. P., Suvorov O. S. Composite fillers and cyclic processing of polymeric materials. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry., May 22th, 2024, P. 133-134. – особистий внесок автора полягає у формулюванні ідеї дослідження, аналізі сучасних літературних джерел щодо композиційних наповнювачів та циклічної переробки полімерів.
6. Савчук А. П., Дрьомін О. І., Дрьоміна Н. Ю., Сова Н. В. Технології вторинної переробки поліолефінів з покращеними оптичними властивостями. Перспективні полімерні матеріали і технології: тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції (м. Львів 24-28 вересня 2024 р.): у 1 т . Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2024. С. 84. Режим доступу: <https://drive.google.com/drive/folders/1kHzX8NZgVOTDtyBA3YoL302-0HDoX> – особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел щодо технологій вторинної переробки поліолефінів, розробленні методичного підходу до оцінювання оптичних властивостей перероблених матеріалів.
7. Савчук А. П., Сова Н. В. Проблеми та перспективи повторної переробки ПВХ. Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання: тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції (м. Київ, 18 жовтня 2023 р.) : у 1 т. Київ : Київський національний університет технологій та дизайну, 2023. С. 89-92. URL: [https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/26243/1/OSM\\_2023\\_%D0%A0089-092.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/26243/1/OSM_2023_%D0%A0089-092.pdf) – особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел, присвячених проблематиці вторинної переробки полівінілхлориду, розробленні концепції та структури експериментальної частини дослідження, а також у підготовці матеріалів до публікації.
8. Savchuk A. P., Plavan V. P., Sova N. V., Lyashok I. O. Influence of physical



modifiers on cyclic recycling of PVC. Scientific research driving societal transformation and sustainable future development : conference abstracts (Estonia, December 10–11, 2025). Estonia : AMES Science, 2025. URL: <https://ames-science.com/estonia/> – особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел, присвячених фізичній модифікації та циклічній переробці ПВХ, формуванні концепції дослідження, підготовці експериментальної частини та участі у підготовці матеріалів до публікації.

9. Савчук А.П., Плаван В.П., Сова Н.В., Савченко Б.М. ФІЗИЧНА МОДИФІКАЦІЯ В ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДУ, XII Міжнародна науково-практична конференція «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» тези доповідей 26 – 27 травня 2022 року, м. Чернігів с. 230-231. - особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел, присвячених фізичній модифікації та циклічній переробці ПВХ, формуванні концепції дослідження, узагальненні результатів, формуванні висновків та участі у підготовці матеріалів до публікації.
10. Савченко, Б. М., Сова, Н. В., Савчук, А. П., Лімаз, Я. Є. Циклічна вторинна переробка полівінілхлориду // Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2023) : тези доповідей XIII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 25–26 травня 2023 р.) : у 2 т. Т. 1. – Чернігів: НУ «Чернігівська політехніка», 2023. – С. 330. - особистий внесок автора полягає у проведенні аналізу наукових джерел, присвячених фізичній модифікації та циклічній переробці ПВХ, формуванні концепції дослідження, підготовці експериментальної частини, узагальненні результатів, формуванні висновків та участі у підготовці матеріалів до публікації.