

Н. Р. ПРОКОПЧУК, А. Ф. МАНУЛЕНКО

**РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТОВ В ПРОЦЕССЕ МНОГОКРАТНОЙ ПЕРЕРАБОКИ ВВЕДЕНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ И ПРОЦЕССИНГОВЫХ ДОБАВОК**

*УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
Беларусь, proknr@mail.by*

*Показано, что технологии рециклинга полимерных технологических и бытовых отходов решают важные задачи ресурсо- и энергосбережения, безотходных технологий, импортозамещения и охраны окружающей среды. Приведены результаты системных исследований по термомеханическому рециклингу использованной полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) тары, включающие: критерий оценки пригодности вторичного сырья для его термомеханического рециклинга в изделия технического назначения; рецептуры композиций на основе ПЭТФ флексов и модификаторов; условия подготовки ПЭТФ отходов ко вторичной переработке; технологические параметры литья под давлением в изделия технического назначения; механизм усиливающего действия матрицы вторичного ПЭТФ модификатором – поликарбонатом (ПК).*

**Введение.** Вопросы вторичной переработки полимеров становятся все более актуальными, что в первую очередь связано с ужесточением законодательства в области охраны окружающей среды [1]. В настоящий момент в Республике Беларусь на законодательном уровне расширена ответственность производителей (в том числе и пластмассовых изделий) за произведенные изделия по окончании их жизненного цикла, а также за технологические отходы производства. Поэтому все больше производителей стремятся применить в процессах переработки пластмасс, как свои собственные технологические отходы, так и вторичный полимер.

Рециклинг (вторичная переработка полимеров) возвращает в производство изделий технического назначения дорогостоящее полимерное сырье, закупаемое по импорту (2–3 дол. США за 1 кг). В случае рециклинга полимеров, производимых в Республике Беларусь (ПЭТФ, ПЭВД, ПА-6), экономится потребление нефти и снижаются значительные энергозатраты на нефтепереработку, нефтехимическое производство мономеров, синтез полимеров. Кроме того, рециклинг полимеров решает экологическую проблему, связанную с загрязнением окружающей среды вышедшими из эксплуатации полимерной тарой и упаковкой, сельскохозяйственной пленкой, резинотехническими изделиями и др. Эти загрязнения в условиях окружающей среды, особенно при отсутствии воздействия прямых солнечных лучей, не разлагаются в течение десятков и даже сотен лет. Таким образом, рециклинг полимеров решает актуальные проблемы ресурсо- и энергосбережения, импортозамещения, создания чистых (безотходных) технологий и охраны окружающей среды [2–4].

**Цель работы:** разработать технологии рециклинга использованной ПЭТФ тары в изделия технического назначения со свойствами, близкими к уровню эксплуатационных характеристик этих изделий из первичных полимеров.

**Основная часть.** ПЭТФ тара используется для фасовки различных жидкостей, которые могут по-разному влиять на полимер. После использования тара может или сразу попасть на переработку, или длительное время находиться на полигонах под воздействием окружающей среды, в контакте с различными отходами. В результате поступающие на переработку ПЭТФ флексы имеют большой разброс показателей от свойств практически первичного материала до сильно продеструктурировавшего.

Полимер, свойства которого значительно снижены, не целесообразно подвергать термомеханическому рециклингу. Изделия из такого материала будут иметь плохие эксплуатационные свойства и непродолжительный срок службы. Такой рециклинг не решает проблему полимерных отходов, а только отодвигает ее на непродолжительный срок и усложняет в дальнейшем. Сильно продеструктурировавший ПЭТФ целесообразно рециклировать химическими способами, а термомеханическому рециклингу подвергать полимер с незначительными изменениями свойств. Таким образом, перед вторичной переработкой необходимо знать насколько сильно изменились свойства полимера, т. е. определить остаточный ресурс работоспособности материала. Нами предложено [5] считать, что при хорошем качестве ПЭТФ материала преформ и бутылок значение энергии активации термоокислительной деструкции  $E_d$  равно 200 кДж/моль, что соответствует долговечности материала ( $t$ ) примерно 300 лет и ресурсу работоспособности ( $P$ ) 100%. Границей между хорошим и удовлетворительным качеством ПЭТФ материала является значение  $E_d$  равное 191 кДж/моль ( $t = 235$  лет,  $P = 78\%$ ).

Кроме технологических параметров производства тары на ресурс работоспособности вторичного полимера оказывает влияние наличие и природа загрязнений не удаленных на стадиях предшествующих плавлению, т. е. качество предварительной мойки флексов.

Оценка влияния на  $E_d$ , а затем и на долговечность вторичного ПЭТФ остатков клея, бумажных этикеток, пищевых загрязнений проводилась на использованных бутылках разных фирм-производителей из Беларуси, России, Германии, которые, кроме того, служили упаковкой для различных жидкостей: воды, напитков, подсолнечного масла. Исследовались стенки бутылок и их горлышко. Некоторые из результатов приведены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает, что на величину  $E_d$  отрицательно влияет присутствие на поверхности бутылки масла и клея с бумажной этикеткой. Чистые бутылки, вне зависимости от того какой продукт был в них расфасован, имеют высокие значения энергии активации деструкции, а введение красителей не влияет на величину  $E_d$ . При выдуве преформы стенка приобретает дуосную ориентацию, становится тоньше, молекулы находятся в напряженном состоянии и должны быть больше подвержены деструктивным процессам

Таблица 1. Влияния загрязнений на  $E_d$  ПЭТФ материалов

Образец	$E_d$ , кДж/моль	$t$ , лет	$P$ , %
1. Стенка бутылки из-под минеральной воды «Дарида»	199	294	98
2. Стенка бутылки из-под минеральной воды «Дарида» (образец 1), со следами клея	194	256	85
3. Стенка бутылки из-под минеральной воды «Дарида» (образец 1), со следами клея и бумажной этикеткой	187	210	70
4. Стенка бутылки от напитка «Спрайт», зеленая	198	286	95
5. Бутылка из-под растительного масла (Германия), верхняя часть без масла	191	235	78
6. Стенка бутылки из-под растительного масла со следами масла	165	113	38
7. Нижняя часть бутылки с маслом	163	106	35
8. Стенка бутылки из-под питьевой воды со следами клея	196	270	90
9. Стенка бутылки из-под кваса «Лидский»	194	256	85

по сравнению с горлышком, изменение которого при раздуве не происходит. Однако, как показывают данные табл. 1, разница между  $E_d$  стенки и горлышка значительна и соизмерима с погрешностью эксперимента.

Следующими этапами рециклинга полимера являются дробление и мойка. Из этих стадий на материал наибольшее отрицательное влияние может оказывать дробление. Механодеструкция, проходящая при дроблении, приводит к уменьшению молекулярной массы полимера, и, следовательно, к ухудшению его механических свойств, облегчению деструктивных процессов. Все эти изменения приводят к снижению  $E_d$  полимера.

Анализ изменения энергии активации термоокислительной деструкции полимера при дроблении ПЭТФ тары на линии ПРУП «Белэкосистема» выявил недопустимо высокую разницу между  $E_d$  материала до дробления и после (табл. 2). Эта разница  $\Delta E_d$  составляет около 15–20 кДж/моль (при переходе от образца 1 к образцу 2, и от образца 5 к образцу 6). Следовательно, при измельчении происходит значительная деструкция материала. Ресурс работоспособности флексов производства ООО «Аллайн» и ООО «Спецпластик» (Россия) (табл. 9 и 10 табл. 2) сохраняется на уровне материала бутылки. Это свидетельствует о том, что дробление можно осуществлять, не вызывая механодеструкцию полимера. Значительное понижение ресурса работоспособности ПЭТФ при дроблении на ПРУП «Белэкосистема» указывает на несовершенство узла дробления установленного на линии.

Таблица 2. Изменение  $E_d$  вторичного ПЭТФ при дроблении и переработке через расплав

Образец	$E_d$ , кДж/моль	$t$ , лет	$P$ , %
1. Бутылка не бывшая в употреблении (брак, потрескавшееся дно)	195	263	88
2. Флексы, полученные на ПРУП «Белэкосистема» дроблением бракованных бутылок (образец 1)	176	154	51
3. Флексы, полученные на ПРУП «Белэкосистема» дроблением бракованных бутылок, собранных в городских контейнерах, чистые	183	187	62

Образец	$E_d$ , кДж/моль	$t$ , лет	$P$ , %
4. Флексы, полученные на ПРУП «Белэкосистема» дроблением бракованных бутылок собранных в городских контейнерах, не отмытые	182	182	61
5. Канистра бракованная, не использовавшаяся	200	300	100
6. Флексы из канистры, чистые, не отмывались	187	210	70
7. Флексы «Montello» (Польша)	186	204	68
8. Гранулы из ПЭТФ бутылок (Польша)	176	154	51
9. Флексы ООО «Аллайн» (Россия)	196	270	90
10. Флексы ООО «Спецпластик» (Россия)	199	297	98

Загрязнения на поверхности не влияют на полимер при обычных условиях, но в расплаве продукты их разложения могут оказывать негативное действие и катализировать реакции деструкции. При этом  $\Delta E_d$  полимера, хорошо очищенного от примесей, составляет всего 6–7 кДж/моль, а для загрязненного эта величина равняется 15 кДж/моль. Посторонние примеси могут снизить энергию активации деструкции качественного полимера до величины ниже, чем у полимера, ресурс работоспособности которого был невысок изначально.

Таким образом, представленные данные говорят о том, что при рециклинге вторичного ПЭТФ необходимо постоянно контролировать параметр  $E_d$ , поскольку ресурс работоспособности сильно зависит от предыстории флексов.

Для переработки флексов литьем под давлением без предварительной грануляции желательно, чтобы они имели размеры от 1,5 до 10 мм. Частицы меньше 1,5 мм образуют пыль, которая, кроме всего прочего, попадая в материальный цилиндр литьевой машины, плавится быстрее основной массы, что ведет к слипанию флексов, образованию пробки и затруднению дальнейшего продвижения по нарезке шнека. Частицы же с размером более 10 мм плохо захватываются червяком литьевой машины в зоне загрузки.

Особенностью переработки ПЭТФ являются высокие требования к сушке из-за автокаталитической деструкции в присутствии влаги при температурах выше температуры плавления. При высоких температурах влага катализирует реакции гидролиза, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и сильному снижению механических свойств [5].

Для определения необходимого времени сушки ПЭТФ флексов был проведен анализ изменения показателя текучести расплава (ПТР) в процессе сушки (рис. 1).

Как следует из рис. 1, вязкость полимера стабилизируется после 3,5 ч сушки, т. е. сушка в течение данного периода времени достаточна для уменьшения содержания влаги настолько, чтобы предотвратить гидролиз полимера при его переработке через расплав. При этом остаточная влажность материала составляет 0,01 мас. %.

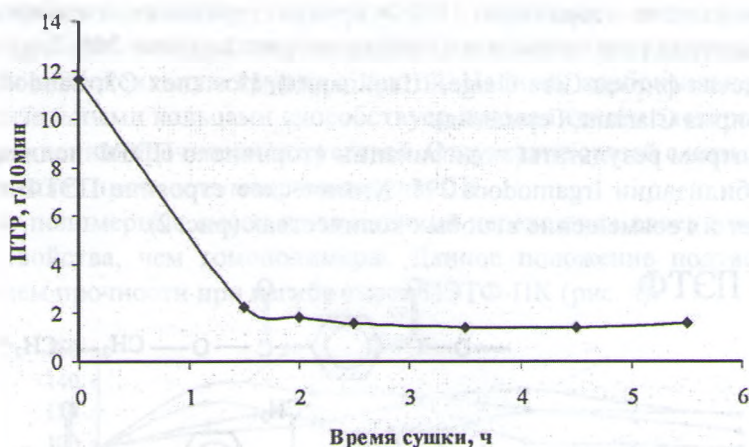


Рис. 1. Изменение ПТР ПЭТФ флексов в процессе сушки

Сушку проводили при температуре  $135 \pm 5$  °С под вакуумом, в течение 4 ч, температура литьевой формы 50 °С, температура литья 260 °С под вакуумом.

Переработка невысушенного или недостаточно высушенного полимера приводит к резкому снижению механических характеристик и  $E_d$  материала. Изделие имеет малые значения ударной вязкости, прочности, крайне низкое относительное удлинение (табл. 3).

Таблица 3. Влияние сушки на механические свойства и  $E_d$  образцов из вторичного ПЭТФ

Сушка	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	$E_d$ , кДж/моль
–	6,8	6,5	1,8	162
+	96	48	5,0	194

Широкое распространение ПЭТФ получил благодаря способности к кристаллизации. Изменяя степень кристалличности полимера можно в достаточно широком интервале варьировать свойствами получаемого изделия.

В дальнейшем исследования проводились только при вышеперечисленных условиях, что позволило максимально снизить влияние посторонних факторов на свойства композиций.

Одним из способов регулирования механических характеристик полимерного материала является модификация одного полимера другим [6].

Полиэтилентерифталат вторичный марки М1 (флексы) производства ПРУП «Белэкосистема» модифицировали полиэтиленом низкого давления марки 277-73, АБС-пластиком марки Magnum 3404, поликарбонатом марки ПК-ЛТ-12, полиамидом марки Гроднамид ПА6-Л-311/211, термоэластопластом полиэфирным модифицированным Беласт марки Б-5. В качестве наполнителя использовали стекловолокно (СВ) марки ЕС13-2400Т-54С.

Стабилизацию вторичного ПЭТФ против термоокислительной деструкции осуществляли с помощью стабилизаторов Irgamod 295, Irganox В 561 (производства фирмы Ciba Geige, Швейцария), Hostanox O3, Sandostab P-EPQ Powder (фирма Clariant, Германия).

Рассмотрим результаты модификации вторичного ПЭТФ поликарбонатом и его стабилизации Irgamodom 295. Химическое строение ПЭТФ и ПК обуславливает их совмещение в любых количествах (рис. 2).

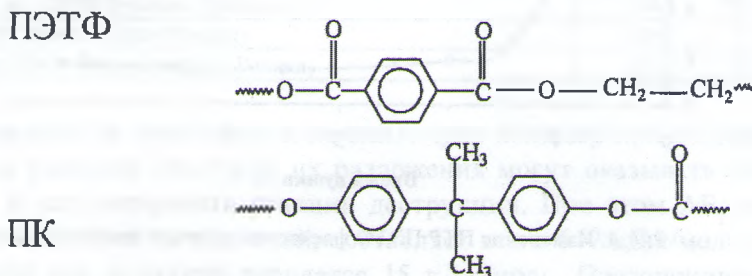


Рис. 2. Химическое строение ПЭТФ и ПК

Вместе с тем жесткость макромолекул ПК существенно выше (отсутствует группа атомов  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , обеспечивающая конформационные переходы).

Введение ПК в состав ПЭТФ способствует ограничению свободы колебательных движений сегментов ПЭТФ. Сегменты ПЭТФ входят в межмолекулярное взаимодействие с сегментами ПК, частота колебаний которых меньше, так как полимер имеет более жесткоцепную структуру макромолекулы, обусловленную наличием двух бензольных колец, соединенных только через один атом углерода. В результате перемещение сегментов ПЭТФ при воздействии внешних сил затруднено, т. е. для перехода сегмента из одного равновесного положения в другое необходимо большее усилие. Это способствует увеличению прочностных характеристик смеси в целом.

Введение ПК во вторичный ПЭТФ приводит к монотонному увеличению ударной вязкости (рис. 3). Это согласуется с принципом аддитивности, так как ПК является одним из ударопрочных пластиков.



Рис. 3. Зависимость ударной вязкости композиции от содержания полимерного модификатора

Поликарбонат является ударопрочным пластиком из-за присутствия в структуре бензольных колец, соединенных через атом углерода, с одной стороны, и карбоксильную группу с другой. Наличие карбоксильной группы между бензольными кольцами способствует делокализации электронного облака и усреднению прочности всех связей. Отсутствие связей с низкой энергией определяет прочность макромолекулы ПК.

Любые полимерные смеси из-за наличия переходных слоев имеют более высокие свойства, чем гомополимеры. Данное положение подтверждается увеличением прочности при изгибе смеси ПЭТФ-ПК (рис. 4).

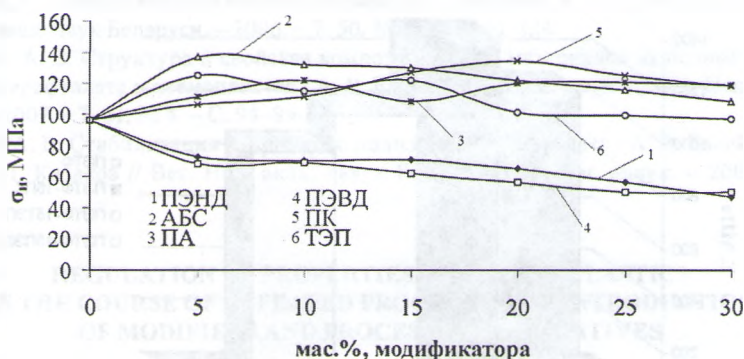


Рис. 4. Зависимость прочности при изгибе композиции от содержания полимерного модификатора

Повышенная жесткость макромолекул ПК обуславливает рост модуля упругости смеси вторичный ПЭТФ-ПК с 1200 до 1450 МПа.

Жесткоцепные макромолекулы ПК затрудняют подвижность сегментов ПЭТФ. Поэтому кристаллизация полиэфирной матрицы происходит только при температуре 129 °С, а температура стеклования повышается с 6 до 82 °С. ПК, имея высокую стойкость к термоокислительному старению, увеличивает и температуру начала окисления смеси с 373 °С для ПЭТФ до 390 °С для смеси ПЭТФ-15 мас.% ПК. Энергия межмолекулярных взаимодействий возрастает с 36 кДж/моль для ПЭТФ до 76 кДж/моль для смеси ПЭТФ+ 15% ПК. Об о большем межмолекулярном взаимодействии в смеси свидетельствует также увеличение предела вынужденной высокоэластичности композиции с 58 до 65 МПа.

Проведенные исследования влияния термоокислительного старения на свойства композиций на основе вторичного ПЭТФ показали, что введение в полиэфирную матрицу ПК замедляет проходящие там деструктивные процессы (рис. 5). Так, ударная вязкость композиции, содержащая 15 мас.% ПК, после старения в течение 72 ч при 180 °С снижается менее чем на 27% (с 30 до 22 кДж/м<sup>2</sup>), в то время как ударная вязкость вторичного ПЭТФ при старении в тех же условиях снижается более чем на 40% (с 19 до 11 кДж/м<sup>2</sup>). Прочность при растяжении данной смесевой композиции также уменьшается, но не столь

интенсивно, как для чистого полимера. Вторичный ПЭТФ, содержащий 0,2% стабилизатора Irgamod 295, имеет ударную вязкость после литья под давлением 25 кДж/м<sup>2</sup>, тогда как нестабилизированный полимер только 19 кДж/м<sup>2</sup> [7]. После старения его ударная вязкость снижается на 32% до 17 кДж/м<sup>2</sup>, а прочность при растяжении с 74 до 61 МПа (на 20%). Меньше всего подвержена деструкции композиция вторичный ПЭТФ-15 мас.% ПК, стабилизированная 0,2 мас.% Irgamod 295. Ее ударная вязкость после старения снижается только на 16% до 27 кДж/м<sup>2</sup>.

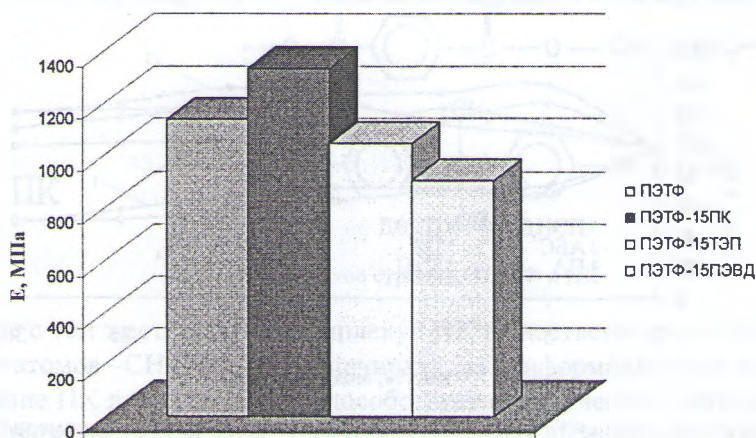


Рис. 5. Значение модуля упругости для вторичного ПЭТФ и смесей на его основе

На основании результатов проведенных исследований была разработана рецептура с достаточным для применения в производстве электротехнических изделий комплексом свойств. Из данной композиции на ООО «Промкомпласт» была выпущена опытная партия изделий «Колодка № 94». Данные изделия используются в тракторах МТЗ и автомобилях МАЗ в качестве разъема для электропроводки. Эти детали прошли проверку на предприятии и соответствуют требованиям нормативно-технической документации на данную продукцию.

На ООО «Юниопт» были выпущены опытно-промышленные партии изделий «Шкив UC.00.003», «Колесо зубчатое SBG.00.002» и «Кольцо RD-40». Приемно-сдаточные испытания показали, что характеристики деталей из разработанной композиции соответствуют предъявляемым к ним требованиям и не уступают по характеристикам, используемым в настоящее время композициям из первичных полимеров.

Разработанная композиция также применялась при выпуске опытной партии изделия «полуподшипник» стиральной машины «Мара» на оборудовании ПРУП «Термопласт». Приемно-сдаточные испытания показали соответствие изделия «полуподшипник» требованиям нормативной документации.



## Литература

1. О некоторых вопросах обращения с отходами потребления: Указ президента Респ. Беларусь, 11 июля 2012, № 313 // Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. [электронный ресурс]. – Минск, 2012.
2. Вторичная переработка полимерных материалов и проблемы экологии / W. Hellerich [и др.] // Полимерные материалы. – 2009. – № 5. – С. 10–15.
3. Петов, Н. А. Оценка образования полимерных отходов в России и пути их переработки / Н. А. Петов // Полимерные материалы. – 2008. – № 4. – С. 4–7.
4. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия; пер. с англ. под ред. Г. Е. Занкова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
5. Евсей, А. В. Рециклинг ПЭТФ тары литьем под давлением / А. В. Евсей, Н. Р. Прокопчук // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2006. – Т. 50, № 1. – С. 120–124.
6. Евсей, А. В. Структура и свойства композиционных материалов на основе вторичного полиэтилентерефталата и птемопластов / А. В. Евсей, Н. Р. Прокопчук // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2007. – Т. 51, № 4. – С. 94–99.
7. Евсей А. В. Стабилизация вторичного полиэтилентерефталата / А. В. Евсей, Н. Р. Прокопчук, П. П. Казаков // Вес. Нац. акад. наук Беларусі, Сер. хім. навук. – 2007. – № 3. – С. 116–121.

### REGULATION OF PROPERTIES OF THERMOPLASTICS IN THE COURSE OF REPEATED PROCESSING BY INTRODUCTION OF MODIFIERS AND PROCESSING OF ADDITIVES

It is shown that technologies of a recycling of polymeric technological and household waste solve important problems resource- and energy saving, waste free technologies, import substitution and environmental protection. Results of system researches on a thermomechanical recycling of use of the polyethylene terephthalate (PET) container, including are given: criterion of an assessment of suitability of secondary raw materials for its thermomechanical recycling in products of technical appointment; compoundings of compositions on a basis PET fleksov and modifiers; conditions of preparation of PET waste to secondary processing; technological parameters of molding under pressure in products of technical appointment; the mechanism of strengthening action of a matrix of secondary PET by the modifier – polycarbonate (PC).

ВК 662.71 + 665.642

В. Е. АГАБЕКОВ, Д. А. СТРИЖАКОВ

### ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»,  
Беларусь, [Ichntm@ichntm.basnet.by](mailto:Ichntm@ichntm.basnet.by)

*Изучено влияние предварительного электронного облучения на компонентный состав древесины и продукты пиролиза сосновых опилок. Показано, что основными жидкими продуктами пиролиза сосновых опилок являются уксусная кислота, ацетон, метанол и фурфурол, количество последнего при облучении опилок (2,0 МГр) возрастает более чем в четыре раза и достигает 7,2 мас.%. Исследована гидротермиче-*