Список литературы

1. http://www.profile.stimex.ua/services/lamination/ 25.08.2005.
2. Хрулев М.В. Поливинилхлорид. – М.: Химия, 1964.
3. Ревяко М.М, Дитякина Н.А. Переработка и использование отходов Реналит-пленки // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф. – Минск: БГТУ, 2004. – С. 451 – 453.
4. Спиглазов А.В., Ставров В.П., Пушница А.А. Формообразование изделий из полимерных отходов строительного производства // Наука и технология строительных материалов: Материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2005. – С. 230 – 232.
5. Спиглазов А.В., Ставров В.П., Свириденок А.И. Влияние трения на вязкое течение высоконаполненных термопластичных композиций, сжимаемых между плоскопараллельными плитами // Доклады НАН Беларуси. – 48. – 2004. – №1. – С. 110 – 113.
6. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1979.

А.В.Евсей, Н.Р.Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Постоянный рост использования полимерных материалов в быту, наряду с положительными сторонами, имеет и некоторые негативные последствия: остро встал вопрос рациональной утилизации образующихся полимерных отходов. Их рециклинг имеет важное стратегическое значение, как с экологической точки зрения, так и с позиции ресурсосбережения [1]. В этой актуальной области полимерного материаловедения проводятся интенсивные исследования, направленные на разработку оборудования, оснастки и новых технологий рециклинга вышедших из эксплуатации полимерных изделий [2]. В настоящее время в Европе около 60% всех полимерных отходов складируются на полигонах, 15% сжигаются с получением энергии, 12% подвергаются химическому рециклингу, а 13% перерабатываются термомеханическими методами (экструзия, литье под давлением, прессование и т.п.) [3]. Установлено [4], что наиболее короткий жизненный цикл принадлежит упаковочным материалам. Одно из ведущих мест среди полимерных отходов занимает тара на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ-тара). По данным [5], европейские потребители только в 2000 г. вернули на вторичную переработку 210 тыс. тонн ПЭТФ-бутылок, рециклинг которых в последнее время приобрел особую актуальность и в Беларуси. В твердых бытовых отходах, складируемых на полигонах Республики Беларусь, содержание

полимеров составляет 12%, из которых четвертая часть приходится на ПЭТФ-упаковку [6].

Цель настоящего исследования – разработка технологии, позволяющей осуществлять переработку ПЭТФ-флексов на распространенном в Республике Беларусь оборудовании с получением высококачественных конкурентоспособных изделий технического назначения. Достижение поставленной цели предполагало решение двух задач: экспериментальный выбор лучших условий переработки и введение модификаторов (распространенных первичных термопластов), существенно улучшающих свойства ПЭТФ-матрицы.

Из всех существующих способов переработки ПЭТФ-тары [4], на наш взгляд, наиболее целесообразно в настоящее время применять термомеханический рециклинг, в частности литье под давлением, которое предполагает использование сырья в виде однородных частиц определенной формы и размеров. Это могут быть как гранулы, так и частицы неправильной формы, полученные путем измельчения больших агломератов. Поэтому перед переработкой ПЭТФ-бутылку необходимо измельчить. В настоящее время в Республике Беларусь существует методика, по которой собранная тара после нескольких технологических стадий принимает вид флексов. Флексы – частицы размером 5–10 мм и толщиной до полутора миллиметров в зависимости от перерабатываемого участка бутылки. После этого для улучшения перерабатываемости флексы гранулируют. Но гранулирование предполагает перевод полимера из твердой фазы в жидкую, и воздействие на расплав температурносиловых полей, кислорода и паров воды, содержащейся в окружающей среде. В результате происходят процессы термоокислительной деструкции и высокотемпературного гидролиза полиэтилентерефталата. Поэтому гранулирование как дополнительная стадия рециклинга ПЭТФ-бутылок неблагоприятно сказывается на эксплуатационных и, в первую очередь, механических свойствах получаемых изделий. На наш взгляд, целесообразно исключить из процесса рециклинга стадию гранулирования, т.е. осуществлять получение литьевых изделий непосредственно из флексов. Однако и в этом случае существуют определенные трудности. Во-первых, флексы должны иметь строго контролируемые размеры. Частицы, один из габаритных размеров которых более 10 мм, плохо захватываются червяком в зоне загрузки и, кроме того, затрудняется их движение в бункере литьевой машины. Очень мелкие частицы плавятся быстрее основной массы, что способствует пробкообразованию. Во-вторых, большая удельная поверхность флексов способствует физической адсорбции влаги. В настоящее время существует большое количество термопластавтоматов, снабженных вакуумным отсосом выделяющихся из полимеров газов. Это дает возможность перерабатывать вторичный ПЭТФ без предварительной сушки. Однако такие машины – импортного производства, имеют высокую стоимость. В нашей республике при

получении изделий из флексов сушка проводится в основном в токе теплого воздуха. Проведенные исследования показывают, что такая сушка недостаточно эффективна. После тщательной сушки флексов под вакуумом прочностные свойства литьевых изделий значительно повышаются. Проведенные расчеты показали, что сушка повышает энергию активации термоокислительной деструкции ($E_д$) ПЭТФ-флексов со 172 до 194 кДж/моль (параметр $E_д$ рассчитывался методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии, проведенной на дериватографе венгерской фирмы МОМ типа ОД103). Однако образцы, полученные из ПЭТФ-флексов, уступали по прочности на разрыв, ударной вязкости и прочности на изгиб образцам, полученным при тех же условиях из гранулята первичного пищевого ПЭТФ. Поэтому для улучшения механических показателей мы вводили модифицирующие первичные термопласты, способные образовывать в смесевых композициях переходный слой с повышенной устойчивостью в температурносиловых полях. Для образования таких граничных слоев потребовался подбор термопластов, которые по химическому строению макромолекул были бы схожи с фрагментами макромолекулы ПЭТФ. Наличие идентичных группировок атомов в составе повторяющихся звеньев ПЭТФ и другого термопласта даже при условии термодинамической несовместимости полимеров может обеспечивать их эксплуатационное совмещение за счет взаимной растворимости сегментов в объеме переходного слоя.

Из анализа структурного звена макромолекулы ПЭТФ можно сделать вывод о возможности получения смеси ПЭТФ с полиэтиленом, так как оба полимера имеют группу CH_2CH_2. Определенный интерес представляет смесь ПЭТФ – АБС-сополимер. Наличие бензольных колец и полярных групп способствует усилению межцепных взаимодействий макромолекул ПЭТФ и АБС-сополимера. Однако наиболее родственным к ПЭТФ-термопластом является поликарбонат (ПК), оба полимера относятся к одному классу – сложные полиэфиры, имеют бензольные кольца и сложноэфирные группы. Кроме этого, у них близкие температуры переработки (260 и 270^{0}С). Перечисленные аргументы подтверждаются расчетами о взаимной растворимости полимеров, выполненными нами по методу Аскадского [7] (параметр растворимости: для ПЭТФ равен 20,2, для ПК и ПЭ 20,0 и 16,2 $(Дж/см^3)^{1/2}$ соответственно). Из расчетов следует, что поликарбонат и ПЭТФ хорошо растворяются друг в друге, а в смеси полиэтилен – ПЭТФ, только полиэтилентерефталат растворяется в полиэтилене.

Для определения оптимальной концентрации второй термопласт вводился в количестве 5–30 масс.%. Перед литьем ПЭТФ-флексы сушили до остаточной влажности 0,005 масс.% и смешивали их с модифицирующим полимером. На представленной ниже гистограмме приведено сопоставление свойств литьевых образцов из вторичного ПЭТФ и смеси с оптимальной концентрацией модифицирующего термопласта.

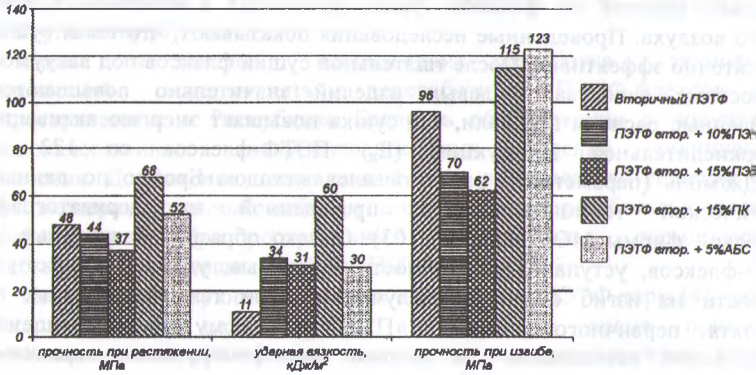

Рис. 1. Механические свойства литьевых образцов из полимерных смесей на основе ПЭТФ-матрицы.

Как видно из гистограммы, наиболее предпочтительной является смесь ПЭТФ с ПК, что позволяет ее рекомендовать для практического применения. Уменьшение прочности при растяжении и изгибе для композиций с полиэтиленами составляет относительно небольшую величину, по сравнению с увеличением ударной вязкости (примерно в 3 раза). Это полностью оправдывает модификацию ПЭТФ полиэтиленом, особенно если учесть то, что полиэтилен высокого давления (ПЭВД) производится в Республике Беларусь.

Полученные изменения свойств ПЭТФ матрицы при введении в ее модифицирующего термопласта хорошо коррелируют с изменениями параметра $E_д$. При введении в ПЭТФ 15% ПК значение $E_д$ возрастает с 194 до 199 кДж/моль, т.е. потенциальный барьер разрыва сложноэфирных связей в макромолекулах ПЭТФ даже в состоянии перегретого расплава (350–410°С – температурный интервал, в котором рассчитывается $E_д$) заметно повышается. Это можно объяснить тем, что более жесткие сегменты макромолекул ПК, взаимодействуя с сегментами макромолекул ПЭТФ, ограничивают подвижность последних. Это дает основание предположить, что в области комнатных температур, при которых определялись механические свойства данной смесевой композиции, образуются переходные слои, представляющие собой физическую сетку с узлами зацеплений. При этом сегменты жестких макромолекул поликарбоната значительно ограничивают движения участков макромолекул ПЭТФ, затормаживают колебательные движения атомов сложноэфирной группировки, затрудняют образование переходного комплекса, предшествующего разрыву химической связи, повышают энергию активации процесса деструкции, а следовательно, предопределяют и увеличение показателей прочности полимерной системы.

Деструкция сложноэфирных связей макромолекул ПЭТФ в системе ПЭТФ – АБСсополимер протекает с еще большей энергией активации – 239 кДж/моль, что указывает на возможность образования химических сшивок макромолекул ПЭТФ с функциональными группами АБСсополимера. Это согласуется с особо высоким значением прочности на изгиб данной композиции.

Полимерные системы ПЭТФ-ПЭНД и ПЭТФ-ПЭВД деструктируют со значениями параметра $E_д$ – 187 и 190 кДж/моль соответственно, что также находится в логической связи с уменьшением прочности этих смесей по сравнению с немодифицированным вторичным ПЭТФ. Переходные слои в смесях ПЭТФ с полиэтиленом представляют собой физические сетки, в которых между макромолекулами ПЭТФ находятся длинные, свернутые, гибкие макромолекулы полиэтилена. Они, не ограничивая молекулярной подвижности, экранируют межцепные взаимодействия ПЭТФ-матрицы и, как следствие, облегчают разрыв химических связей сложноэфирных групп макромолекул ПЭТФ.

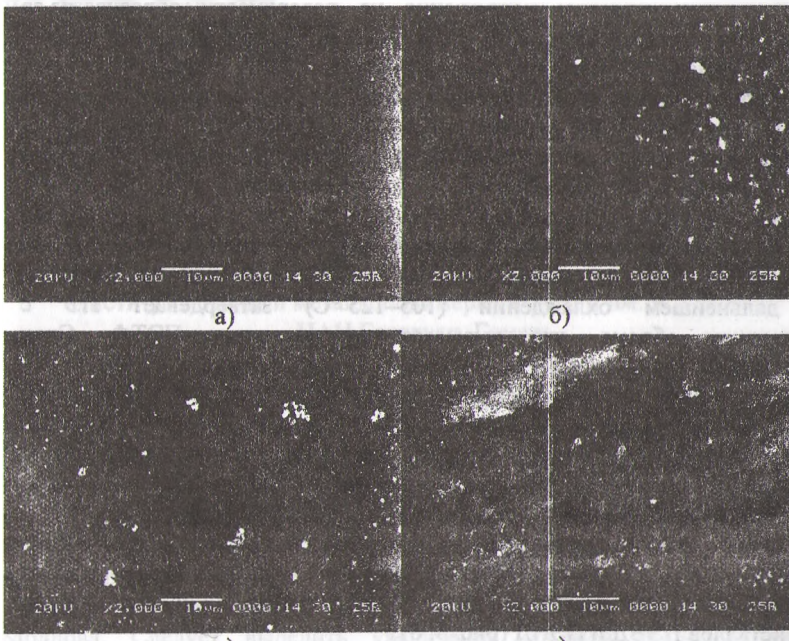

Рис. 2. Снимки поверхности образцов из ПЭТФ-флексов и смесей на их основе: а) образец из ПЭТФ-флексов; б) образец из смеси ПЭТФПК; в) образец из смеси ПЭТФ-АБС-пластик; г) образец из смеси ПЭТФ-ПЭВД.

С другой стороны, комплекс механических свойств во многом определяется состоянием поверхности полимерного изделия. Нами

проведены исследования поверхности образцов на электронном микроскопе Jeol ISM–5610LV (Япония). Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Анализ снимков показывает, что все пять образцов сильно различаются по морфологии поверхности. Наиболее гладкой, не содержащей дефектов поверхностью обладает образец из ПЭТФ-флексов. Второй по качеству поверхности является образец из смеси ПЭТФ-ПК. Такая гладкая поверхность, на наш взгляд, образуется при отверждении расплава смеси потому, что оба полимера имеют близкие температуры плавления. В этом случае отверждение происходит во времени синхронно, и ПЭТФ-матрица при затвердевании не «возмущается» механическими напряжениями, что и обусловливает формирование такой равномерной структуры. Относительно ровную поверхность имеет образец из смеси ПЭТФ-АБС. Разность температур плавления компонентов хотя и несколько больше, чем в предыдущем случае, но не настолько велика, чтобы создавались значительные напряжения на поверхности образца из-за разности жесткости матрицы и модификатора. Таким образом, второй компонент, имеющий температуру плавления несколько ниже, затвердевает позже и способствует релаксации напряжений. Различного рода неровности поверхности в этом случае не образуются.

При охлаждении смесей ПЭТФ-ПЭВД и ПЭТФ-ПЭНД ПЭТФ-матрица начинает затвердевать раньше, чем модифицирующий компонент, т.к. разница в температурах плавления превышает 120–140 °С. Затвердевающие слои ПЭТФ «скользят» по расплаву полиэтилена, надвигаются друг на друга, что способствует формированию весьма рельефной поверхности. При дальнейшем охлаждении (105–125 °С) затвердевает ПЭ с уменьшением объема, что вызывает смятие слоев ПЭТФ. Слои «натягиваются» друг на друга, но т.к. материал находится в высокоэластичном состоянии (температура стеклования для ПЭТФ равна 80 °С) слои деформируются. По изложенной причине ПК и АБС-пластик способствуют формированию гладкой и ровной поверхности, а ПЭ-образованию волнистой с выступающими слоями. По данным рентгенофазового анализа, образцы из ПЭТФ-флексов, ПЭТФ-ПК и ПЭТФ-АБС имеют аморфную структуру. В то же время на дифрактограммах ПЭТФ-ПЭВД и ПЭТФ-ПЭНД четко зафиксированы на фоне аморфного гало ПЭТФ-матрицы дифракционные пики, характерные для кристаллов ПЭВД и ПЭНД (рис. 3, б).

Участки кристаллической и аморфной фазы полиэтилена по-разному ведут себя при охлаждении, что также способствует образованию внутренних напряжений при охлаждении ПЭТФ-матрицы и неблагоприятно сказывается на свойствах изделия.

Таким образом, нами разработана технология рециклинга использованных ПЭТФ-бутылок на оборудовании, широко применяемом в Беларуси при переработке пластмасс. Теоретически и экспериментально

обосновано применение в качестве модификаторов ПЭТФ-матрицы поликарбоната, АБС-сополимера и полиэтилена. Получаемые методом литья под давлением изделия по комплексу свойств не уступают изделиям из первичного литьевого ПЭТФ 030110 (ТУ 60583076) конструкционного и антифрикционного назначения и поэтому перспективны для машиностроения, электро- и радиотехники.

Список литературы

1. Павлова О.Ю. // Пластикс. – 2004. – №5. – С. 22 – 24 .
2. Шаповалов В.М., Тартаковский З.Л. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов / Под общ. ред. Ю.М. Плескачевского. – Гомель, 2003.
3. Понамарева В.Т., Лихачева Н.Н., Ткачик З.А. // Пластические массы. – 2000. – №4. – С. 41 – 43.
4. Хэнлон Дж.Ф., Келси Р.Дж., Форсингио Х.Е. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение / Пер. с англ.; Под общ. науч. ред. В.Л. Жавнера. – СПб., 2004.
5. Zunahme bei PET – Behalterrecycling // Kunststoffe. – 2001. – Bd. 91. – № 6. – S. 8.
6. Липик В.Т., Прокопчук Н.Р. // Экология и промышленность России. – 2005. – №4. – С. 11 – 13.
7. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. – М., 1999.

М.Г.Таврогинская, С.В.Кудин

Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАН Беларуси, Гомель

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Научно-технический прогресс связан с применением перспективных материалов, в том числе конструкционных термопластов. По данным аналитической компании «Маркет Репорт», производство ПЭТФ-преформ в 2004 году увеличилось почти на 26%. А уже в 2005 году объем производства приблизился к уровню 160 тыс. тонн в год. Главными странами экспорта ПЭТФ-преформ являются Россия (около 90%) и Молдова. Следует выделить увеличение объемов экспорта группы «Юнипласт/Эрлан» (рост в 3,5 раза в 2004 году по сравнению с 2003 годом), которая в ближайшее время может стать одним из крупнейших производителей преформ в СНГ. Однако при использовании этих материалов образуется большое количество отходов, в частности отходы производства полимерных материалов, отходы их переработки в изделия (технологические отходы), а также отходы промышленного и бытового