

В. Т. Липик, ассистент; А. В. Евсей, аспирант;
Н. П. Побединская, инженер; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛАСТИКОВ

In the article the situation connected to application and recycling of multilayered polymeric waste is analysed. The data on specific structure of the multilayered polymeric compositions which are taking place in household waste are given. The contents of polymers taken from the multilayered polymeric waste was: polyethylene – 18,8%; polypropylene – 43,7%; polyethyleneterephthalate – 18,8%; polyamide – 3,1%, a copolymer ethylene-vinylactate – 9,3%, not determined – 6,3%. The way of separation of multilayered polymers waste is developed. It include three basic stage: stratification of polymers in solvents mixes, removal of a aluminium layer by influence of an alkaline reagent and separation of polymers on the basis of their physical and chemical properties.

В последние два десятилетия интенсивно развивается производство и потребление многослойных полимерных упаковочных материалов. В настоящее время полиэтилен держит первенство в сфере упаковочных материалов, но в области многослойных упаковок он уступает позиции полипропилену из-за развития на его основе производства биаксиальных полимерных пленок, которые обладают улучшенными характеристиками по сравнению с другими полимерными материалами [1]. Мировое потребление таких полипропиленовых пленок в 2000 г. составило 3167 тыс. т.

Высокие темпы производства многослойных полимеров, малые сроки службы и устойчивость к биодegradации создают проблему накопления многокомпонентных отходов, содержащих полимерное сырье. Переработка таких отходов связана с рядом трудностей. Сложны сбор и транспортировка отходов, имеющих малый удельный вес. Еще одна проблема заключается в большом количестве типов пленок в композите, которые имеют разную толщину, плотность, наполнение и существенно отличаются по своим физико-химическим свойствам.

Поскольку проблема утилизации и переработки многослойных полимерных материалов появилась недавно, то существенных разработок, широко освещенных в литературе и запатентованных, не было. Это связано не только с новизной проблемы, но и со сложностью и многогранностью задачи, поскольку рынок многослойных упаковочных материалов стремительно развивается и быстро появляются новые материалы. Ряд полимеров, которые входят в состав упаковки, при попытке совместной переработки являются несовместимыми. Многослойная упаковка может включать также алюминий, слои красителя, бумагу, которые делают невозможным переработку данных отходов известными методами экструзии, литья и т. д. Но, тем не менее, проблема требует решения, поскольку, исходя из темпов роста производства многослойной полимерной упаковки, очевидно, что ее количество будет увеличиваться. Необходимо создание методов переработки,

позволяющих разделять многослойную упаковку хотя бы по видам и утилизировать. Важно создание технологий, позволяющих перерабатывать металлизированные полимеры, которые характеризуются большими сроками биодegradации и не могут быть переработаны стандартными методами.

Материалом исследований послужили многослойные полимерные отходы упаковочных материалов, преимущественно пищевых продуктов, выбираемые из общей массы коммунальных отходов в местах складирования в соответствии с методикой отбора проб отходов, утвержденной 8 января 2003 г. постановлением № 3 Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. Поскольку целью исследований было изучение состава отходов многослойной полимерной упаковки, то однослойная упаковка (преимущественно полиэтилен и полипропилен) в выборках не учитывалась. В результате исследования было изучено 17 видов упаковочных материалов с разным числом полимерных слоев. При чем исследованию подвергались не только отечественные упаковочные материалы, но и многослойная полимерная упаковка, выпускаемая за рубежом. Большинство упаковок оказались трехслойными и двухслойными. Барьерный слой представлен в основном этиленвиниловым спиртом, который растворялся при расслоении пленок и идентифицировался по ИК-спектру после отделения от растворителя методом выпаривания. Разделение исследуемых выбранных упаковочных материалов по слоям было осуществлено в растворе эпихлоргидрина и ксилола (50 : 50) в течение 24 ч.

Для идентификации полимерных материалов был использован метод ИК-спектроскопии с применением ИК-спектрометра Nescus. Полученные спектры были обработаны с применением лицензионного программного обеспечения OMNIC в диапазоне 450–4000 см⁻¹ и пособий [2, 3, 4].

С помощью разрывной машины INSTROM MODEL 750 было определено относительное удлинение при разрыве пленок, полученных в

результате переработки, и первичных пленок, используемых при изготовлении многослойных пластиков идентичной толщины. Полученные денные анализировались с помощью программного обеспечения Sheops. Погрешность оборудования составляла 1% от измеряемой величины. Для определения относительного удлинения из полимера вырезались лопатки длиной 15 см, шириной 1 см.

Поскольку механические свойства полимера не всегда полностью отражают процессы деструкции, то для определения энергии активации полученных полимерных материалов по методу Осавы использовали дифференциальную сканирующую калориметрию. Этот метод состоит в определении угла наклона кривой, построенной в координатах $\lg(v) = f(1000/T)$ [5]. Аппарат, на котором осуществляли исследование – DSC 2010 производства DU PONT, содержит термоячейку с разделами для образца сравнения и исследуемых композиций. Прибор определяет значение температуры с точностью до 0,01°C и рассчитывает значение энтальпии с точностью 0,01 Дж/г. Азот был использован как среда для проведения анализа.

Многослойный полимер, полученный соэкструзией, можно разделить, сдвинув один слой относительно другого. Такое движение может возникнуть при набухании одного либо обоих полимеров. Склеенные полимеры также можно разделить, растворив клей, удерживающий вместе разнородные пленки. Учитывая то, что приходится иметь дело с очень тонким слоем полимера (несколько десятков микрометров), можно предположить, что такие слои не будут являться серьезным препятствием для ряда растворителей, которые могут вызвать либо набухание полимера, либо растворение клеевой композиции. Поэтому возможным и, очевидно, единственным

способом, позволяющим разделить полимеры, является химическое воздействие на многослойную композицию органическими растворителями. Подбираемый растворитель (или смесь) не должен растворять сепарируемые в дальнейшем полимеры, должен иметь небольшую стоимость, легко проникать через полимерные слои, растворять клеи, используемые для соединения слоев полимеров, быть нетоксичным и т. д.

Для исследования возможности разделения многослойной упаковки были использованы широко употребляемые растворители, среди которых были выбраны те, расслаивающее воздействие на полимер которых оказалось наибольшим. Этими веществами оказались: тетрагидрофуран, диметилформамид, циклогексанон, эпихлоргидрин, этиленгликоль, диоксан, глицерин. Из данных веществ были составлены смеси с целью поиска оптимизации, эффекта синергизма или аддитизма, поскольку очевидно, что один растворитель не может успешно справляться с широкой гаммой полимерных упаковочных материалов. При этом было также отмечено, что нагревание значительно улучшает эффект расслоения. Поэтому дальнейшее исследование продолжалось при нагревании смесей растворителей. Результаты исследований по расслоению полимеров с использованием различных растворителей приведены в табл. 1.

В результате проведенных экспериментов было отмечено, что наилучшее расслаивающее воздействие оказывают растворители, имеющие циклическую структуру. При исследовании воздействия на полимерную композицию таких веществ, как тетрагидрофуран, эпихлоргидрин, циклогексанон, был отмечен наиболее высокий эффект разделения слоев. Растворители линейного строения оказывали менее выраженный эффект разделения многослойных полимеров.

Таблица 1

Расслаивающее воздействие смесей растворителей на многослойные полимеры при нагревании до кипения, оцененное по пятибалльной шкале

Смесь растворителей 1 : 1	Многослойная полимерная упаковка от				
	чипсов	кофе	семечек	арахиса	вермишели «Ролтон»
Циклогексанон : эпихлоргидрин	3	4	5	4	5
Циклогексанон : глицерин	5	4	5	5	4
Циклогексанон : этиленгликоль	3	5	3	5	4
Циклогексанон : диоксан	3	5	3	3	5
Эпихлоргидрин : хлорбензол	3	5	3	5	5
Эпихлоргидрин : глицерин	0	0	0	5	4
Этиленгликоль : глицерин	4	5	4	4	5
Диоксан : глицерин	3	5	3	3	5

Для удаления слоя алюминия с поверхности разделенных многослойных полимерных композиций была применена обработка раствором щелочи при нагревании до 70–90°C. Скорость удаления зависит от концентрации раствора щелочи (табл. 2). Полимер при этом не деградирует [6].

Таблица 2

Зависимость времени удаления алюминия с полимера от концентрации щелочи

Концентрация щелочи, % мас.	Время, с
3	120
5	40
10	25
15	10
20	3

Для сепарирования полученных полимерных пленок был выбран метод мокрого фракционирования, как самый надежный и приемлемый для разделения полимеров, входящих в состав многослойной упаковки, поскольку их число ограничено и в подавляющей массе представлено полиэтиленом, полипропиленом, полиэтилентерефталатом, полиамидом. При этом степень разделения при мокром фракционировании достигает 99,9% [7].

Состав выделенных слоев многослойных полимерных композиций, переработанных по вышеуказанному способу, приведен в табл. 3.

В результате разделения 17 упаковок было получено 32 пленки в составе которых: 6 изготовлены из полиэтилентерефталата, 6 – из полиэтилена, 14 – из полипропилена, 1 – из поли-

амида 6,12, 3 – из сополимера винилацетата с этиленом, 2 – не идентифицированы. Не идентифицированные пленки, судя по спектрам, принадлежат к классу полиамидов. Таким образом, состав всех пленок выражается в процентном соотношении следующим образом: ПЭТФ – 18,8%, ПЭ – 18,8%, ПП – 43,7%, ПА – 3,1%, сополимер этилен-винилацетат – 9,3%, не определено – 6,3%. Следует отметить, что в некоторых случаях внутренние барьерные слои при расслоении многослойных полимеров растворялись. Спектры сухого остатка, полученного после отгонки растворителя, подтверждают данное предположение и указывают на возможное наличие поливинилового спирта в качестве барьерного слоя.

Исходя из данных, приведенных в табл. 3, можно отметить, что по численному составу на полиолефины и полиэтилентерефталат (не считая их сополимеров) приходится около 80% всех пленок.

Согласно же потреблению полимеров на изготовление упаковочных материалов, только на долю биоксиально ориентированного полипропилена приходится более 80% всех пленок. Из оставшихся материалов 10–15% – это сополимеры полиэтилена. Остальные полимеры в сфере упаковки составляют ничтожно малый процент. Таким образом, из проведенного исследования можно заключить, что для разделения всего многообразия пленок целесообразно выделить только три полимера: ПП, ПЭ, ПЭТФ, которые в массовом выражении составят около 90% всех пленочных материалов, используемых для упаковки. Выделение других полимеров из общей массы упаковки будет экономически неоправданно и технически сложнее реализуемо.

Таблица 3

Состав полимерных многослойных упаковочных композиций

№	Упаковка от	Наружный слой	Внутренний слой	Средний слой или металл
1	Кофе (Франция)	ПЭТФ	Поливинилацетат-ПЭ	Алюминий
2	Пюре (Испания)	ПЭТФ	ПЭНД	Алюминий
3	Арахиса (Франция)	ПЭТФ	ПЭНД	ПЭВД
4	Фисташек (Германия)	ПП	ПП	Алюминий
5	Кофе (Беларусь)	ПЭТФ	ПЭНД	Поливиниловый спирт
6	Вермишели «Ролтон» (Беларусь)	ПП	ПЭНД	–
7	Семечек (Беларусь)	ПП	ПП	Алюминий
8	Чипсов (Беларусь)	ПП	ПП	Алюминий
9	Чипсов (Франция)	ПП	ПП	Алюминий
10	Свеклы (Германия)	ПА 6,12	Не установлен	
11	Сыра (Германия)	Не установлен	ПЭТФ	Алюминий
12	Рыбы (Канада)	ПП	Поливинилацетат-ПЭ	
13	Шоколада (Франция)	ПП	ПП	
14	Йогурта (Беларусь)	Бумага	ПЭТФ	Алюминий
15	Мяса (Франция)	Поливинилацетат-ПЭ	–	–
16	Мяса (Беларусь)	Полипропилен	ПП	–
17	Пирожного (Франция)	ПЭ	ПП	–

На основе полученных данных была разработана технология по переработке отходов многослойных пластиков. Прессованные отходы многослойных пластиков подвергаются измельчению до размеров 5×5 см. Расслоение измельченных многослойных полимерных материалов осуществляется при воздействии смеси растворителей в обогреваемом реакторе с рамной мешалкой.

Смесь растворителей, применяемая для разделения пластиков, регенерируется путем перегонки и используется многократно. После перегонки остается сухой остаток, который представляет собой технологический отход, состоящий из остатков растворившегося красителя, внутренних барьерных слоев и загрязнений, присутствующих в полимере до обработки. Количество данного отхода не превышает 1–2% от массы перерабатываемых полимеров. Для утилизации отхода предлагается использовать термические методы обезвреживания.

Слой алюминия удаляется растворением в щелочном растворе гидроксида натрия при перемешивании. Концентрация раствора щелочи снижается в процессе растворения алюминия от 20–30 до 3% мас. Время пребывания упаковочных материалов в растворе щелочи зависит от концентрации раствора и температуры и контролируется визуально до полного исчезновения металлического покрытия. Для рационального расходования щелочи и сокращения времени данной стадии в процессе используются две ванны со щелочью, в одной из которых (с низкой концентрацией – менее 5% мас., создавшейся в результате выработки исходного насыщенного раствора) происходит первичное удаление слоя алюминия в течение 20–30 мин с целью донасытить раствор образующегося алюмината. Затем полимерные отходы направляются в ванну с высокой концентрацией щелочи для полного удаления слоя алюминия. Насыщенная ванна сливается для регенерации алюмината натрия и заполняется раствором из ванны, в которой происходило основное удаление алюминия. А в основную ванну наливается новый высококонцентрированный раствор щелочи.

Раствор, в котором щелочь израсходовалась на растворение алюминия с образованием алюмината натрия, подвергается регенерации с выделением данной соли. Выделенная соль упа-

ковывается как товарный продукт, используемый в технологиях очистки сточных вод в качестве коагулянта. Мойка полимеров после обработки щелочью происходит в промывочном танке в проточной воде, где полимеры с удельной плотностью более 1 г/см³ (полиэтилентерефталат, полистирол, полиамиды) тонут и отделяются. Полиолефины с плотностью менее 1 г/см³ удаляются с поверхности воды. Полиолефины поступают во вторую ванну с 43%-ным водным раствором изопропанола или другой смеси с плотностью жидкости 0,935–0,940 г/см³, что необходимо для разделения полиолефинов на полиэтилен и полипропилен. Сушка полимеров реализуется на сетке в токе горячего воздуха, нагнетаемого воздуходувкой. При сушке полиолефинов расход воздуха подбирается таким образом, чтобы отделить нерасслоившиеся участки, которые возвращаются на начало технологии. Помимо сушки на данной стадии технологического процесса можно осуществлять дополнительное разделение полимеров [8].

Чтобы узнать, как изменились свойства пленок, полученных после разделения по разработанной технологии, были определены механические свойства и энергия активации. Относительное удлинение при разрыве пленок, полученных в результате переработки, составило: ПЭ – 210%, ПП – 315%, ПЭТФ – 240%. Относительное удлинение при разрыве первичных пленочных материалов было следующим: ПЭ – 300%, ПП – 340%, ПЭТФ – 290%. Исходя из полученных данных можно заключить, что наибольшие изменения произошли в полиэтилене. Возможно, это связано с более низкой температурой плавления, чем у других полимерных материалов.

Однако механические свойства многослойных пластиков, полученных в результате переработки, не дадут представлений о степени деструкции макромолекул и о возможном сроке службы полимера. Для отражения процессов деструкции, которым полимер подвергся в результате переработки, в наибольшей степени подойдет определение энергии активации полимера и сравнение этого показателя с аналогичным у первичных полимеров. Энергия активации первичных и вторичных полимеров, определенная по методу Осавы, приведена в табл. 4.

Таблица 4

Энергия активации первичных и вторичных полимеров, полученных при переработке многослойных пластиков, Дж/моль

Вид полимера	Первичный полимер	Вторичный полимер	Уменьшение энергии активации, %
Полиэтилен	24,71	13,67	44,68
Полипропилен	56,25	52,19	7,22
Полиамид	71,28	65,43	8,21
Полиэтилентерефталат	63,86	59,54	6,76

Из данных таблицы видно, что свойства полученных полимеров, за исключением полиэтилена, отличаются незначительно. Если уменьшение значения энергии активации полипропилена, полиэтилентерефталата, полиамида находится на одном уровне, то для полиэтилена характерно уменьшение энергии активации практически на 50%. Это показывает на значительные изменения, происходящие в полимере при разделении многослойного пластика. Возможно, это связано с тем, что температура плавления полиэтилена наименьшая среди всех исследованных полимеров. Поэтому при переработке, проводившейся при нагревании, именно полистилен претерпел наибольшие превращения, в результате чего имеет место наибольшее снижение энергии активации по сравнению с первичным полимером. Необходимо учитывать данный факт и использовать полученный вторичный полиэтилен с учетом снижения его прочностных свойств.

Сегодня в странах Западной Европы решение проблемы отходов многослойных упаковочных материалов заключается в их сжигании совместно с другими горючими отходами. Вместе с тем при сжигании многослойных отходов теряется значительное количество полимеров, металла и другого ценного сырья, а также имеют место выбросы вредных веществ в атмосферу. В Беларуси данный тип отходов в настоящее время складировается на полигонах. В результате разработки технологии по переработке многослойных полимерных упаковочных материалов было найдено решение, позволяющее сохранять полимерное сырье и возвращать его в цикл производства. Найдены растворители, способные наиболее быстро расслаивать полимерные слои. Установлено, что наибольшей эффективностью обладают растворители, включающие в свою химическую формулу бензольное кольцо либо имеющие разветвленное строение и содержащие атомы азота, хлора, кислорода. Была подобрана смесь из эпихлоргидрина, тетрагидрофурана и циклогексана, которая оказалась оптимальной не только по скорости расслоения полимеров, но и по температуре кипения, что важно для сохранения полимеров в исходном состоянии.

В настоящее время разработка данной технологии является одним из немногих решений рециклинга многослойных полимерных материалов, которое можно противопоставить сжиганию или складированию данного вида отходов. При сравнении эффектов, получаемых от внедрения разработанной технологии, в большей степени будет выражен экологический эффект, связанный с уменьшением содержания объемной и биологически недеградируемой упаковки на полигонах, а также эффект экономии нефтехимического сырья, на базе которого производится синтез мономеров. Однако вопрос переработки многослойной полимерной упаковки требует решения, поскольку, учитывая темпы роста производства упаковочных материалов и усложнение их состава, проблема их утилизации в недалеком будущем станет чрезвычайно остро.

Литература

1. Чубыкин А. И. Рынок многослойных полиэтиленовых пленок // Флексо плюс. – № 2. – Апрель, 2004. – С. 25–32.
2. Тарутина Л. И., Позднякова Т. О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
3. Казицина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
4. Koji Nakanishi. Infrared Absorption Spectroscopy. Practical. Holden-Day Inc, San Francisco and Nankodo Company Limited, Tokyo, 1964. – 232 p.
5. C. Y. Kao, W. H. Cheng, B. Z. Wan. Investigation of catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry // Thermochemica Acta. Vol. 292., 1997. – P. 95–104.
6. Xie Jiazhong. Separation and recovering method of waste composite aluminium plastic packing material. CN 1357561. 10.07.2002.
7. Haebekle Wilhelm. Flotation separation device for plastic waste. DE 4217464 02.12.1993.
8. Tatefuku Teruo, Yamazaki Shigeki, Iwasaki Tashihiko. Dry separation of waste plastic by specific gravity and shape. JP 2000126691 09.05.2000.