

УДК 678.041

Л.Ю. Смоляк, науч. сотрудник; Н.Р. Прокопчук, профессор; О.Я. Толкач, ассистент

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕЦИКЛИНГА РЕТ-БУТЫЛОК В ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ТЕРМОПЛАСТКОМПОЗИТЫ

Technology of PET-bottles' recycling into highly filled compositions is considered. Possible adaptation of equipment and technology designed for PE- recycling to PET is discussed.

В последние годы одним из наиболее динамично развивающихся является рынок полимерной тары — бутылок из полиэтилентерефталата (ПЭТФ, английская аббревиатура PET). PET-упаковка занимает ведущее место в технологии разлива прохладительных напитков и пива и используется практически в равных объемах с традиционными стеклянными бутылками. В связи с таким ростом производства соответственно возросло и количество отходов использованных РЕТ-бутылок [1].

Существующие технологии рециклинга полимеров, разработанные для производства изделий из отходов того или иного типа пластика, часто не приспособлены для переработки столь специфического материала, как ПЭТФ. Одним из оригинальных направлений рециклинга термопластичных полимеров является вторичная переработка полимеров в термопласткомпозиаты, реализованная ОАО ППТИ «Агрострой» в г. Молодечно.

Технология основана на плавлении отходов полимеров в смесителе, заполненном нагретым наполнителем — песком (см. рисунок).



Рис. Технологическая схема получения изделий из термопласткомпозиатов

Получаемая масса после перемешивания подается в пресс-форму, где оформляется в изделие и охлаждается. Состав термопласткомпозиата соответствует содержанию полимера 20-30 % (здесь и далее — массовых), а свойства его позволяют использовать полученные изделия в строительных технологиях, в частности в качестве плитки для пола в хозяйственных помещениях. Данная технология и конструкция смесителя были разработаны для переработки отходов полиэтиленовой (ПЭ) пленки, а потому наиболее подходят именно для технологических режимов переработки данного типа полимера: температура в смесителе около 200°C, показатель текучести расплава полимера ПТР — 2,0 г/10 мин (высокая вязкость). При переработке отходов полимеров, требующих иных режимов формования, технологический процесс получения изделий из термопласткомпозиатов требует существенных изменений и порой не обеспечивает минимальных необходимых физико-механических свойств готовых изделий.

Проблема рециклинга ПЭТФ по описанной выше технологии, таким образом, включает две группы факторов: теоретическую оценку остаточного ресурса полимера и адаптацию имеющегося оборудования к режимам переработки полиэтилентерефталата.

Оценка остаточного ресурса полимера и возможности его вторичного использования. Высокие физико-механические свойства ПЭТФ, как конструкционного термопласта, неоспоримы. Расчет энергии активации термоокислительной деструкции E_d по данным динамической ТГ [2] показывает, что первичный ПЭТФ деструктирует с очень высокой энергией активации $E_d=195-205$ кДж/моль, т. е. обладает исключительно высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции (табл. 1). Высокая стойкость полимера к окислительной деструкции (старению) свидетельствует о перспективах рециклинга без потери свойств.

Таблица 1

Энергии активации термоокислительной деструкции ПЭТФ

Образец PET-бутылки	E_d , кДж/моль
Минвода «Дарида» (чистая)	199
То же с клеем этикетки	194
То же с клеем этикетки и бумажной этикеткой	187
Бутылка зеленая «Спрайт»	198
Из-под масла подсолнечного «Brolio» со следами масла	165

Анализ качества отходов PET-бутылок показал, что вне зависимости от цвета и вида бутылок материал сохраняет очень высокую энергию активации, характерную для первичного ПЭТФ, среднее значение E_d составляет 201 кДж/моль. Различные виды загрязнения образцов (остатки крышки, бумага, клей, масло) снижают E_d на 5–10%, и для последующего рециклинга отходы бутылок должны быть очищены.

Для установления долговечности изделий из полиэтилентерефталата и прогнозирования сроков их надежной эксплуатации была использована единая эмпирическая зависимость [3], полученная из известной формулы Журкова и Бартенева на базе экспериментального материала по определению долговечности полимеров:

$$\tau = 10^{(\alpha E_d + \beta)} \times e^{E_d/RT}$$

где τ – долговечность полимерного материала; E_d – эффективная энергия активации процесса деструкции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; α и β – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы полимера.

Для предварительной оценки долговечности было изготовлено 5 образцов черепицы с ПЭТФ-связующим и песком (табл. 2).

Таблица 2

Оценка долговечности экспериментальных образцов

Образец	E_d , кДж/моль
Содержание ПЭТФ = 19%; $T = 290^\circ\text{C}$	143
Содержание ПЭТФ = 20%; $T = 275^\circ\text{C}$	160
Содержание ПЭТФ = 22%	153
Содержание ПЭТФ = 24% (отходы МПО «Химволокно»)	151
Содержание ПЭТФ = 30%	179

Показано, что в процессе получения черепицы из ПЭТФ материал подвергается заметной термоокислительной деструкции и E_d существенно снижается: в лучшем варианте со 190 до 179 кДж/моль; а в худшем – со 190 до 143 кДж/моль. Однако среднее значение E_d – 157 кДж/моль достаточно высоко даже при неотработанной технологии изготовления изделий с ПЭТФ-связующим.

Расчет долговечности термопласткомпозиата на основе ПЭТФ показал, что такие изделия теоретически в 5–10 раз долговечнее, чем с ПЭВД-связующим в тех же условиях эксплуатации. Для климата Республики Беларусь расчетная долговечность составляет более 200 лет.

Технологические особенности формования изделий термопласткомпозиатов с использованием вторичного ПЭТФ. К основным свойствам полиэтилентерефталата, используемого для производства бутылок, относятся: температура плавления – 235–240°C, температура начала разложения (по данным ТГА) – 350°C. Молекулярная масса полимера не превышает 40000, что наряду с высокими температурами переработки определяет очень низкую вязкость расплава. Плотность ПЭТФ составляет около 1,4 г/см³ в отличие от ПЭ, у которого плотность 0,92–0,96 г/см³. Таким образом, в общем случае, чтобы обеспечить необходимое количество связующего для создания однородной массы, необходимо примерно в 1,5 раза больше ПЭТФ, чем ПЭ.

Для установления рецептуры композиции был проведен ряд экспериментов по определению оптимального количества связующего в термопласткомпозиате. По результатам, приведенным в табл. 3, можно определить наиболее приемлемую рецептуру для получения изделий из термопласткомпозиата с ПЭТФ-связующим. Содержание ПЭТФ от 30 до 38% позволяет получать однородную массу в смесителе с хорошей пропиткой наполнителя связующим и изделия без видимых дефектов.

Количество связующего менее 30% не позволяет сформировать однородную массу, а количество ПЭТФ больше 40% приводит к появлению свободного расплава полимера в смесителе, который также легко вытекает из формы при прессовании, что является причиной недопрессовок, облоя и утончения изделия.

Таблица 3

Выбор рецептуры термопласткомпозиата

Соотношение компонентов ПЭТФ : песок	Содержание ПЭТФ, %	Характеристика термопласткомпозиата	
		расплав	изделие
1 : 6	14,3	рыхлая масса, песок не пропитан связующим	не оформляется, хрупкое, мало связующего
1 : 4	20,0	- « -	хрупкое, поверхность рыхлая
4 : 9	30,7	достаточно однородная масса, наполнитель пропитан полностью	поверхность рыхлая, нет глянца, заметны включения песка
1 : 2	33,3	- « -	- « -
3 : 5	37,5	- « -	поверхность однородная, нет глянца
2 : 3	40,0	наполнитель пропитан полностью, на дне смесителя скапливается избыток расплава	поверхность однородная, глянец, утончение изделия, большой облой

Следует отметить, что все полученные по данной технологии изделия (плитка пола) являются достаточно хрупкими и потому не могут считаться изделиями удовлетворительного качества.

Температурные режимы формования ПЭТФ определяются вышеприведенным интервалом температур между плавлением и термическим разложением. На имеющемся оборудовании температурный режим формования поддерживался на уровне 260–270°C с помощью нагревательных элементов смесителя.

В то же время нельзя не отметить, что при загрузке полимера в смеситель при первом контакте песка с температурой 400–450°C идет интенсивное разложение некоторого количества ПЭТФ, о чем свидетельствует значительное газовыделение. Последствия этого «первого контакта» крайне негативно сказываются на всем процессе, т. к. продукты разложения ПЭТФ – низкомолекулярные компоненты и сажа образуют слой на поверхности песка, который препятствует хорошей адгезии полимера к наполнителю.

Температура пресс-формы также играет важную роль при формовании изделий из термопласткомпозита с ПЭТФ-связующим. Для литья под давлением ПЭТФ рекомендуемая температура формы находится в пределах 110–140°C, что позволяет снизить температурные напряжения при охлаждении изделия.

Вязкость полимера, а точнее его крайне низкая вязкость (хорошая текучесть), приводит к тому, что значительная часть полимера просто вытекает из смесителя и пресс-формы. Конструкция пресс-формы с перетеканием такова, что при смыкании полуформ избыток полимера свободно уходит в зазор. При дальнейшем прессовании за счет высокой текучести расплав свободно вытекает из формы, что ведет к недопрессовке и браку в изделии (облой).

Таким образом, можно сформулировать следующие причины возможного не удовлетворительного качества изделий из термопласткомпозитов на основе ПЭТФ-связующего и песка-наполнителя.

1. Конструкция смесителя, не рассчитанная на переработку низковязких полимеров, конструкция формы, не подходящая для переработки низковязких полимеров и не позволяющая осуществить мягкое охлаждение изделия (т. е. форма без обогрева).

2. Технология нагрева и смешения композиции, при которой в качестве теплоносителя выступает нагретый до высоких температур наполнитель (песок), способствует образованию на поверхности наполнителя слоя продуктов термоокислительной деструкции, препятствующего контакту со связующим.

Для преодоления основного критического фактора – хрупкости изделия – могут быть предложены следующие варианты.

– Раздельный подогрев связующего и наполнителя, причем нагрев и плавление ПЭТФ должны осуществляться в инертной среде и при температурах, не приводящих к его окислительной деструкции, далее смешение компонентов в шадящем режиме (250–270°C) короткое время.

– Модификация ПЭТФ определенным количеством полиэтилена, согласно литературным данным [1], должна сказаться положительно на снижении хрупкости полимера.

– Выбор наполнителя – песка, определяемый его доступностью и дешевизной, представляется неудачным для низкомолекулярного полимера типа ПЭТФ. Более перспективным представляется использование волокнистого наполнителя, например стекловолокна, которое придаст необходимые свойства прочности к изгибу и удару.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РБ и технической поддержке ОАО ППТИ «Агрострой».

ЛИТЕРАТУРА

1. Зинович З.К., Халецкий В.А. Рециклинг полимеров: информационные, экологические и технологические аспекты. Научное издание. – Минск: Издательство С. Лаврова, 1999. – 256 с.
2. Прокопчук Н.Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным динамической термогравиметрии // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С.24–25.
3. Толкач О.Я. Прогнозирование долговечности материалов на основе полиолефинов по данным термоокислительной деструкции: Автореф. дис. ...канд. технических наук: 05.17.06 / Бел. гос. технологический ун-т. – Минск, 1999. – 20 с.

УДК 547.786

И.П. Антоневиц, доцент; А.М. Звонко, профессор; Н.И. Ермоленко, студент

АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРИЛОКСИДЫ В РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ С β -ФЕНИЛАКРИЛОИЛОКСИРАНОМ

The 1,3-dipolar cycloaddition reaction of aromatic nitrile oxides with β -phenylacryloyloxirane as dipolarophile gives regioisomeric 3-aryl-4-(2-methyl-2,3-эпохупропионил)-5-фенил-2-изоксазолины и 3-арил-5-(2-метил-2,3-эпохупропионил)-4-фенил-2-изоксазолины as major products.

Изучение реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения β -фенилакрилоилоксирана (1) с рядом ароматических нитрилоксидов было предпринято с целью поиска путей синтеза новых изоксазолиновых производных, содержащих два ароматических кольца в азотсодержащем гетероцикле, например 3-арил-5-фенил-4-(2-метил-2,3-эпохипропионил)-2-изоксазолинов. Последние представляют интерес, так как близки по структуре некоторым каннабимиметикам, которые относятся к блокаторам биорецепторов [1]. Следует отметить, что данная работа является продолжением проводимых на кафедре органической химии БГТУ исследований по синтезу различных азотсодержащих гетероциклических соединений [2, 3].

Генерирование нитрилоксидных диполей вследствие их высокой реакционной способности осуществлялось непосредственно в реакционной смеси путем дегидрохлорирования хлорангидридов гидроксисоединений (гидроксимоилхлоридов) (4) под действием триэтиламина (Схема 1) [4, 5]. Используемые для данного исследования гидроксимоилхлориды (4) были синтезированы из альдоксимов (3 а-в), доступных с высокими выходами из соответствующих ароматических альдегидов (2 а-в) по стандартной методике [6]. Превращение альдоксимов в гидроксимоилхлориды (4 а-в) и далее проведение реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения достигалось с использованием трех вариантов экспериментальных методик, а именно: действием N-хлорсукцинимиды или газообразного хлора для хлорирования оксимов (3) с предварительным выделением или без выделения гидроксимоилхлорида (4).