Доклады Национальной академии наук Беларуси

2006 январь–февраль Том 50 № 1

УДК 678.5.002.8

*А. В. ЕВСЕЙ, член-корреспондент Н. Р. ПРОКОПЧУК*

# РЕЦИКЛИНГ ПЭТФ ТАРЫ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*Белорусский государственный технологический университет* *Поступило 03.08.2005*

Рециклинг полимерных отходов имеет важное стратегическое значение как с экологической точки зрения (метод утилизации трудноразлагаемых полимерных материалов), так и с позиции ресурсосбережения (значительная экономия нефти и природного газа) [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% перерабатывается 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, 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 наилучших 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 1,5 мм в зависимости от перерабатываемого участка бутылки.

Предварительное гранулирование предполагает перевод полимера из твердой фазы в жидкую, и воздействие на расплав температурно-силовых 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 и имеют высокую стоимость. В нашей республике при получении изделий из флексов сушка проводится в основном в токе теплого воздуха. Проведенные нами исследования показывают, что такая сушка недостаточно эффективна. После тщательной сушки флексов под вакуумом прочностные свойства литьевых изделий значительно повышаются (таблица).

**Влияние сушки и температуры формы на механические свойства образцов из вторичного ПЭТФ**

| Сушка | Прочность при изгибе, МПа | Ударная вязкость, кДж/м$^2$ | Прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение, % |
|---|---|---|---|---|
| – | 6,8 | 3,0 | 6,5 | 1,8 |
| + | 96 | 11 | 48 | 5,0 |

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 ОД-103).

Проведя серию экспериментов мы пришли к выводу, что образцы с максимальными свойствами получаются при следующих условиях: сушка сырья под вакуумом (абсолютное давление 250 Па) в течение 5 ч при температуре 125 °С, температура литья – 260 °С, температура формы – 85 °С. Однако образцы, полученные из ПЭТФ флексов, несколько уступали по прочности на разрыв, ударной вязкости и прочности на изгиб образцам, полученным при тех же условиях из гранулята первичного пищевого ПЭТФ.

Затем вводили модифицирующие первичные термопласты, способные образовывать в смесевых композициях переходный слой с повышенной устойчивостью в температурно-силовых 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 $-CH_2-CH_2-$. 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 одной группе – 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 мас.%. Перед литьем ПЭТФ флексы сушили до остаточной влажности 0,005 мас.% и смешивали их с модифицирующим полимером. Стандартные образцы в виде лопаток и брусков получали на литьевой машине модели KuASY 60/20M, термостатировали не менее суток и испытывали. Прочность при растяжении определяли по ГОСТ 11262-80, прочность при статическом изгибе по ГОСТ 4648-71, ударную вязкость по ГОСТ 4647-80.

На представленной ниже гистограмме приведено сопоставление свойств литьевых образцов из смеси с оптимальной концентрацией модифицирующего термопласта. 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.

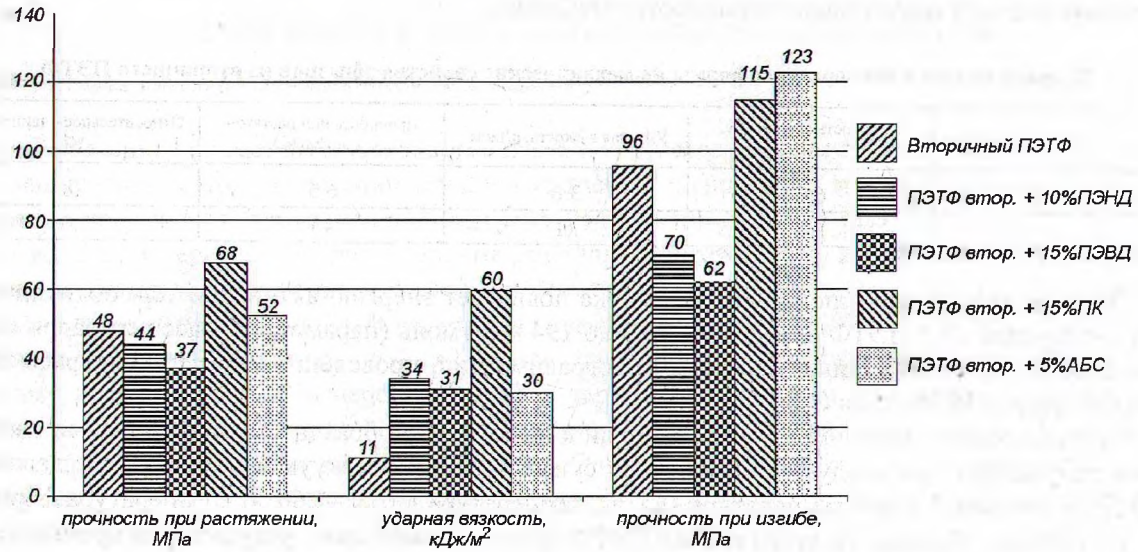


Рис. 1. Механические свойства литьевых образцов из полимерных смесей на основе ПЭТФ матрицы

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 – АБС-сополимер протекает с еще большей энергией активации – 239 кДж/моль, что указывает на возможность образования химических сшивок макромолекул ПЭТФ с функциональными группами АБС-сополимера. 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.

С другой стороны, комплекс механических свойств во многом определяется состоянием поверхности полимерного изделия. Нами проведены исследования поверхности образцов. Морфология поверхности лопаток изучалась на электронном микроскопе Ieol ISM–5610LV (Япония) (рис. 2). Установлено, что образцы сильно различаются по морфологии поверхности. Наиболее гладкой, не содержащей дефектов, обладает образец смеси ПЭТФ-ПК (рис. 2, *а*). Такая гладкая, не шероховатая поверхность, на наш взгляд, образуется при отверждении расплава смеси потому, что оба полимера имеют близкие температуры плавления и хорошо совмещаются. В этом случае отверждение происходит во времени синхронно и ПЭТФ-матрица при затвердевании не «возмущается» механическими напряжениями, что и обуславливает формирование равномерной структуры.

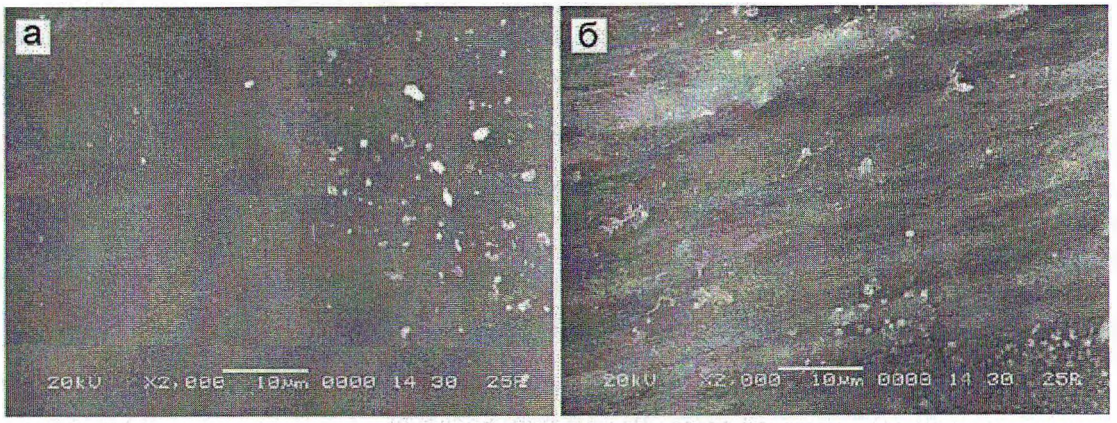


Рис. 2. Электрофотография поверхности образца: *а* – смесь ПЭТФ-ПК; *б* – смесь ПЭТФ-ПЭВД

Вторым по качеству поверхности является образец из смеси ПЭТФ-АБС. Разность температур плавления компонентов хотя и несколько больше чем в предыдущем случае, но не настолько велика, чтобы создавались напряжения на поверхности образца из-за разности жесткости матрицы и модификатора. Таким образом, второй компонент затвердевает позже, что способствует релаксации напряжений.

На поверхности образца из ПЭТФ-флексов без добавки другого термопласта наблюдаются выступы и углубления, иногда в виде кратеров, что создает концентраты механических напряжений на поверхности образца и снижает его свойства. Неровность поверхности связано с тем, что расплав вторичного полимера не может быть идеально однородным в объеме и при его отверждении, флуктуации плотности приводят к созданию рельефной поверхности.

При охлаждении смесей ПЭТФ-ПЭВД и ПЭТФ-ПЭНД ПЭТФ-матрица начинает затвердевать раньше, чем модифицирующий компонент, так как 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 так как материал находится в высокоэластичном состоянии (температура стеклования для ПЭТФ равна 80 °С) они деформируются (рис. 2, *б*). По изложенной причине ПК и АБС-пластик способствуют формированию гладкой и ровной поверхности, а полиэтилен – образованию волнистой с выступающими слоями.

По данным рентгенофазового анализа образцы из ПЭТФ-флексов, ПЭТФ-ПК и ПЭТФ-АБС имеют аморфную структуру. Для примера на рис. 3, *а* представлена дифрактограмма ПЭТФ образца. В тоже 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 дополнительно способствует образованию внутренних напряжений при охлаждении ПЭТФ матрицы и неблагоприятно сказывается на свойствах изделия. Следовательно, морфология поверхности образцов полностью коррелирует с комплексом механических свойств.

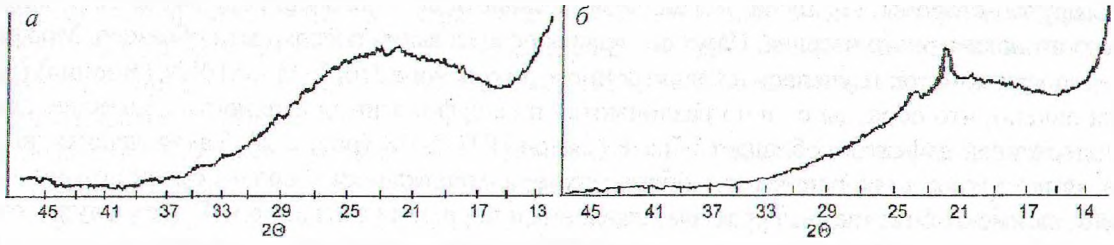


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы снятые на ДРОН-3 при CuKd излучении: *а* – образец из ПЭТФ-флексов; *б* – образец из смеси ПЭТФ-ПЭВД

Таким образом, нами разработана технология рециклинга использованных ПЭТФ бутылок на оборудовании, широко применяемом в Беларуси при переработке пластмасс. Теоретически и экспериментально обосновано применение 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 6-05-830-76) конструкционного и антифрикционного назначения и поэтому перспективны для машиностроения, электро- и радиотехники.

По разработанной технологии выпущена на Производственном республиканском унитарном предприятии «Термопласт» опытная партия изделия «полуподшипник стиральной машины “Мара”».

Данная работа выполнена по заказу и при финансовой поддержке Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь.

## Литература

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. Пономарева 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 – Behälterrecycling // Kunststoffe. 2001. Bd. 91. N 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.

*YAUSEI A. U., PROKOPCHUK N. R.*

## RECYCLING OF PET BOTTLES BY JET MOLDING

### Summary

The technology allowing the manufacturing of a qualitative constructional material out of recycled PET is developed. Interaction of components of a blend on micro- and macrolevels is described.