

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678. 674' 524' 420

С.Д.Евменов, Е.Б.Силинина, А.В.Смирнов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В мировом производстве и потреблении конструкционных пластмасс одно из ведущих мест занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ). По данным экспертов американской компании «De Witt and Co» мировые мощности по производству ПЭТФ на конец 1998 г. составляли около 6 млн. т. Полагают, что к 2005 г. производство этого материала возрастет до 10 млн. в связи с расширяющимся использованием этого вида пластмасс для производства тары (прежде всего бутылок для газированных напитков, пива, растительного масла). По прогнозу «Eastman Chemical» [1], крупнейшего в мире производителя ПЭТФ, среднегодовые темпы роста мирового потребления этого пластика в ближайшие 5 лет составят 15–17 %.

В Россию по разным оценкам только в 2000 г. для изготовления бутылок было ввезено до 500 тыс. т. ПЭТФ. А за более чем 10 лет массового потребления в нашей стране напитков в упаковке из этого материала на полигонах твердых бытовых отходов накоплено по некоторым оценкам не менее 2 млн. т. использованной пластиковой тары [2]. Поэтому актуальность вопроса утилизации тары и упаковки из ПЭТФ не вызывает сомнений.

В настоящее время весьма распространенным методом переработки вышедших из употребления изделий из ПЭТФ является их расщепление с помощью метанола (метанолиз) до диметилтерефталата, выход которого может достигать 85%, и

гликоля, очистка которых проводится в несколько стадий [3]. Продукты расщепления можно использовать снова как сырье для проведения процесса поликонденсации ПЭТФ, однако имеющиеся в этих продуктах примеси позволяют использовать полученный полимер, в основном, для изготовления легкоплавких и растворимых kleев.

В данной работе исследована возможность получения на основе использованной тары из ПЭТФ вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТФ) и создания на его основе композиционных материалов с целью улучшения эксплуатационных характеристик.

Следует учитывать, что термическое и деформационное воздействие, оказываемое на материал при получении тары (литье под давлением ПЭТ-формы и последующий раздув бутылки), а также условия эксплуатации могут инициировать протекание процесса термоокислительной деструкции. Это может оказать негативное влияние на качество вторичного полимерного сырья, поэтому для выяснения возможного протекания данного процесса материал, из которого изготовлены бутылки, исследован методами

ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа.

Сравнивая экспериментально полученный ИК-спектр с литературными данными (рис.1) можно сделать вывод, что серьезных химических изменений в процессе переработки и эксплуатации в материале не произошло, о чем свидетельствует практически полное совпадение пиков колебания структурных звеньев.

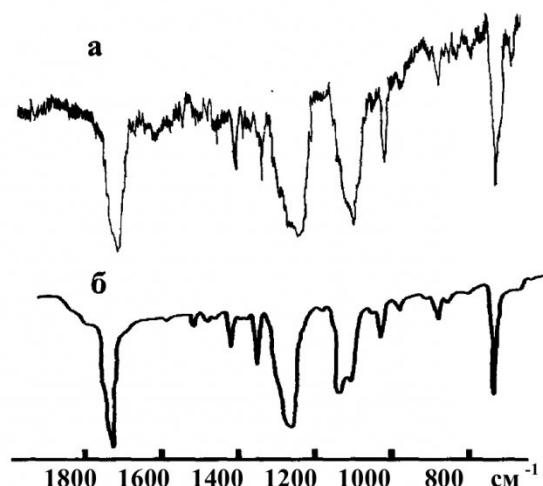


Рис. 1. ИК-спектры ПЭТФ (а - вторичного; б - первичного [5])

Результаты дифференциально-термического анализа также показали практическое совпадение с классическими представлениями поведения данного материала при нагревании. Известно, что ПЭТФ может кристаллизоваться при нагревании при температурах значительно ниже температуры плавления, но выше температуры стеклования. Пик при температуре 118°C на полученной кривой ДТА (рис.2) говорит о

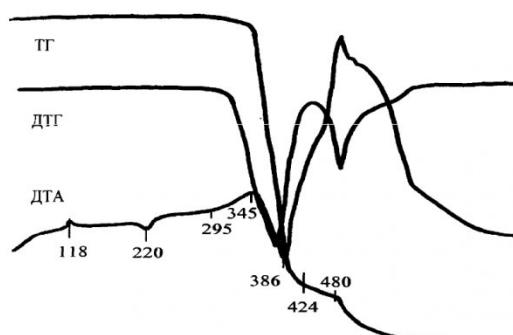


Рис. 2. Результаты дифференциального термического анализа вторичного ПЭТФ

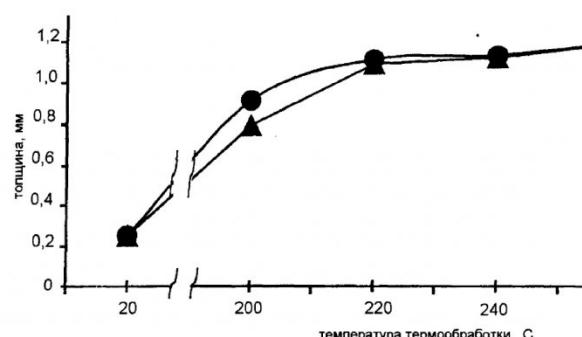


Рис. 3. Изменение толщины материала в зависимости от температуры термообработки

так называемой «холодной» кристаллизации. При этом происходит упорядочение близлежащих соседних звеньев в аморфных областях, не сопровождающееся перестройкой в расположении макромолекул [4]. Экзотермический пик «холодной» кристаллизации предшествует эндотермическому пику плавления полимера ($T=220^{\circ}\text{C}$). Характерный пик при температуре 386°C свидетельствует о протекании процесса деструкции, который характеризуется значительной потерей

Таблица 1
Характеристики ПЭТФ после дробления и термообработки

Вид материала	ПТР, г/10 мин	Молекулярная масса
Не измельченный	27,1	37 200
Измельченный	40,6	36 000
Измельченный термообработанный	44,6	34 800

Традиционная схема получения вторичного полимерного сырья из бывших в употреблении изделий включает в себя следующие стадии: предварительная сортировка и очистка, измельчение, отмыка, сушка, грануляция [6]. При этом стадии

измельчения и грануляции характеризуются наиболее интенсивным механическим и термическим воздействием на материал, что может способствовать протеканию процессов механо- и термоокислительной деструкции, и, как следствие, ухудшать

Таблица 2
Эксплуатационные свойства ПЭТФ

Наименование показателя	Первичный ПЭТФ [7]	ПЭТФ бутылка	Вторичный ПЭТФ
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	30 – 45	41,2	8,5
Прочность при статическом изгибе, МПа	85 - 100	18,65	12,84
Ударная вязкость, кДж/м ²	5 - 8	2,01	1,03

массы (ТГ) с большой скоростью (ДТГ). Экзотермический пик при температуре 480°C (ДТА) свидетельствует о протекающих реакциях окисления, сопровождающихся незначительной потерей массы.

Из анализа ИК-спектров и результатов дифференциального термического анализа можно сделать вывод, что во время изготовления и эксплуатации ПЭТФ бутылок в материале не произошло существенных изменений в химическом строении, остались прежними температуры физических и химических превращений полимера. Это дает возможность получать из него вторичный ПЭТФ для его повторного использования.

Таблица 3
Эксплуатационные свойства наполненных композиций на основе ВПЭТФ

Наименование показателя	Наполнитель	
	тальк	стекловолокно
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	28,81	93,21
Прочность при статическом изгибе, МПа	33,51	85,77
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,18	9,51

Таблица 4
Эксплуатационные свойства композиции ВПЭТФ + ПЭНД

Наименование показателя	Содержание ПЭНД, %		
	5	7,5	10
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	10,2	11,67	15,24
Прочность при статическом изгибе, МПа	17,73	23,39	28,76
Ударная вязкость, кДж/м ²	2,06	2,48	2,98

эксплуатационные характеристики ВПЭТФ. Поэтому влияние этих стадий на свойства материала исследовалось в первую очередь.

Измельчение в процессе эксперимента производилось на роторной дробилке непрерывного действия типа ИПР, используемой для дробления отходов пластмасс. Критериями оценки являлись производительность и качество измельченного материала. Предвари-

жения в продольном направлении составляет до 200-250, а в поперечном – до 400-450%.

С этой целью материал перед дроблением помещали в термошкаф и выдерживали там 60 сек при температурах 200, 220, 240 и 260°C. Температурный интервал был выбран на основании результатов дифференциально-термического анализа, т. к. на данном участке не наблюдается каких-либо физических превращений, сопрово-

изменению молекулярной массы полимера и величине показателя текучести расплава (ПТР), значения которых приведены в табл. 1. Из полученных результатов видно, что молекулярная масса после дробления уменьшается на 3,22 %, а после термообработки и последующего измельчения – на 6,5%, что приводит к увеличению ПТР на 33 и 39% соответственно. Это показывает, что при термическом воздействии и высокой

Таблица 5

Эксплуатационные свойства композиции ПЭТФ + ПП

Наименование показателя	Содержание ПП, %					
	0	20	40	60	80	100
Разрушающее напряжение при разрыве, σ_p , МПа	0,51	0,50	0,63	0,93	1,19	2,22
Модуль упругости при разрыве, E_p , Мпа	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07
Относительное удлинение при разрыве, ε_p , %	27,45	16,34	15,70	19,43	20,59	33,15
Ударная вязкость, $a_{уд}$, кДж/м ²	1,03	181,7	176,3	175,7	170,4	144,3
Твердость, МПа	131,4	103,6	132,3	158,0	140,0	96,62
Теплостойкость по Вика, °C	87	172	159	170	160	154

тельно порезанный ПЭТФ массой 0,2 кг загружался в дробилку и измельчался в течение 30 минут. Выход дробленого материала нужного размера частиц (≤ 5 мм) составил всего около 10% от массы загрузки. Это связано с тем, что из-за небольшой толщины стенки бутылки (~0,28 мм) происходит частичное сминание и проскальзывание материала между ножами дробилки без полного разрезания. Однако толщину подаваемого на дробление материала можно увеличить проведением процесса термической релаксации, т.к. технология получения ПЭТФ тары включает стадии раздува и осевого растяжения заготовки (так называемой ПЭТ-формы), в результате чего степень растя-

жающихся изменением внутреннего теплосодержания системы (рис. 2). Кратковременное тепловое воздействие увеличивает толщину стенки ПЭТФ тары в 5–6 раз уже при 220°C, которая при дальнейшем повышении температуры практически не изменяется (рис. 3). Последующее измельчение материала, прошедшего термическую релаксацию, показало резкое увеличение интенсивности процесса при существенном уменьшении времени – через 5 мин дробления выход материала с нужным размером частиц составил 92,5 %.

Возможное протекание процессов механо- и термоокислительной деструкции в материале при термообработке и измельчении оценивалось по

частоте циклических деформационных нагрузок режущих элементов на измельчаемый материал протекают термо- и механодеструкция, ведущие к ухудшению эксплуатационных свойств (табл. 2). Тем не менее из полученного материала можно получать изделия неответственного назначения.

Следует заметить, что современное оборудование для измельчения отходов пластмасс, выпускаемое рядом фирм (например, LARTA GmbH, NETZSCH-CONDUX Mahltechnik GmbH, Weima), дает возможность производить переработку тонкостенных изделий (пленок, тканей, ПЭТ-тары), а также волокон и пенопластов за счет оригинальной конструкции и взаимного расположения ре-

Таблица 6

Эксплуатационные свойства композиции ПЭТФ + ПА

Наименование показателя	Содержание ПА, %					
	0	20	40	60	80	100
Разрушающее напряжение при разрыве, σ_p , МПа	0,512	0,779	0,744	1,046	1,126	1,138
Модуль упругости при разрыве, E_p , Мпа	0,02	0,045	0,042	0,056	0,054	0,041
Относительное удлинение при разрыве, ε_p , %	27,45	17,33	17,59	18,57	21,1	27,41
Ударная вязкость, $a_{уд}$, кДж/м ²	1,03	0,77	0,98	1,85	2,35	1,11
Твердость, МПа	131,45	197,97	210,36	190,70	184,27	140,9
Теплостойкость по Вика, °C	187	216	216	208	225	213

жущих органов. Применение такого оборудования значительно снижает степень механического воздействия на материал и практически исключает необходимость проведения стадии термообработки, что обязательно приведет к улучшению характеристик ВПЭТФ.

Одним из реальных путей повышения эксплуатационных свойств вторичных полимерных материалов является создание композиций на их основе. В качестве наполнителей может использоваться широкая гамма органических и неорганических веществ, таких как тальк, каолин, стеклянные и углеродные волокна. В данной работе в качестве дисперсного наполнителя использован тальк, в качестве волокнистого – стекловолокно длиной 10 мм, т.к. эти материалы широко используются для наполнения полимеров. Приготовление композиций проводилось на одношнековом экструдере, содержание наполнителей составляло 30%. Характеристики полученных композиций приведены в таблице 3.

Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что введение во вторичный ПЭТФ дисперсного и волокнистого наполнителя приводит к существенному уве-

личению прочностных свойств композиций.

В последние годы все чаще в качестве наполнителя используются сами полимеры, что принципиально изменяет свойства смеси по отношению к исходным материалам. Эффект взаимоусиления полимер-полимерных композиций и факторы, определяющие это явление, подробно обсуждаются в [8]. Там, в частности, указывается, что можно получать различные композиционные материалы, используя любые сочетания полимеров и не опасаясь при этом нежелательных последствий при использовании смеси «несовместимых» полимеров.

Для получения полимер-полимерных композиций на основе ВПЭТФ были использованы полиэтилен низкого давления (ПЭНД), полипропилен (ПП) и полиамид (ПА).

Использование ПЭНД в качестве компонента обусловлено тем, что крышки для ПЭТФ бутылок изготавливаются из этого материала, поэтому одновременной переработкой данных полимеров можно решить вопрос их совместной утилизации. Масса крышки к массе ПЭТФ тары составляет от 5 до 10 % (для разного объема выпускае-

мых бутылок), поэтому исследовались композиции с содержанием ПЭНД 5, 7,5 и 10 % (табл. 4). При введении ПЭНД эксплуатационные характеристики смесей по сравнению с ВПЭТФ увеличиваются в 1,5–2 раза, причем наилучшими свойствами обладает композиция с содержанием ПЭНД 10 %.

Содержание ПП и ПА в смеси составляло 20, 40, 60 и 80 %. Из полученных результатов (табл. 5,6) следует, что эффект взаимоусиления приводит к улучшению эксплуатационных характеристик композиций, причем содержание компонентов в смеси может колебаться в широких пределах в зависимости от желаемого результата.

Таким образом, реальным способом утилизации тары из ПЭТФ – ценного полимерного сырья является возможность ее переработки по типовой технологической схеме для получения вторичного полиэтилентерефталата. На базе этого материала, используя различные наполнители, можно создавать композиционные материалы, по своим свойствам относящиеся к конструкционным пластмассам общетехнического назначения [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарева В. Т., Лихачева Н. Н., Ткачик З. А. Использование пластмассовых отходов за рубежом. // Пластические массы. 2002. № 5. с.44 – 48.
2. Кузнецов С.В. Вторичные пластики: переработка отходов ПЭТФ бутылок // Пластические массы. 2001. №9. с.3 – 8.
3. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. -Л.: Химия, 1987. 176 с.
4. Практикум по химии и физике полимеров / Н.И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; Под ред. В. Ф. Куренкова; -М.: Химия, 1990. -304с.
5. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. - М.: Химия, 1979. 503 с.
6. Вторичное использование полимерных материалов / Под ред. Е.Г. Любешкиной. -М.: Химия, 1985. 192 с.
7. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т.3./ Ред. коллегия: Кабанов В. А. (гл. ред.) и др. -М.: Советская энциклопедия, 1979. 1150 с.
8. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. -М.: Химия, 1980. 304 с.
9. Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б. Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий: Справ. изд. - Л.: Химия, 1987. 416 с.

Автор статьи:

Евменов
Сергей Дмитриевич
- канд. техн. наук, доц., зав. каф.
технологии переработки пластмасс

Силинина
Екатерина Борисовна
- аспирант каф. технологии перера-
ботки пластмасс

Смирнов
Алексей Валерьевич
- инженер каф. технологии перера-
ботки пластмасс