

ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПЛАСТМАСС

Редактор Франческо Ла Мантиа

*Перевод с англ. под редакцией
д-ра хим. наук, проф. Геннадия Е. Заикова*

Санкт-Петербург

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

2006

УДК 678.06
ББК 35.71Англ
В87

В87 Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под. ред. Г. Е. Заикова — СПб.: Профессия, 2006. — 400 стр., ил.

ISBN 5-93913-116-6

ISBN 1-85957-325-8 (англ.)

Цель настоящего издания — дать представление о современном состоянии проблемы утилизации использованных полимерных материалов, и она касается, в основном, технологий механической переработки, химической переработки и восстановлении энергии, их преимуществ и недостатков. В издании приведена информация о строении и важнейших свойствах наиболее распространенных восстанавливаемых полимерных материалов. Кроме того, обсуждаются свойства и характеристики многих категорий химикатов-добавок и некоторых специфических смесей.

Книга насыщена информацией и содержит богатую библиографию; она позволит неспециалистам в области вторичной переработки пластмасс воспользоваться краткими, но всеобъемлющими сведениями о состоянии проблемы; одновременно книга содержит неocenимые данные для тех, кто уже работает в этой области.

УДК 678.06
ББК 35.71Англ

All right reserved. Except as permitted under current legislation no part of this publication may be photocopied, reproduced or distributed in any form or means or stored in a database or retrieval system, without the prior permission from the copyright holder.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 5-93913-116-6
ISBN 1-85957-325-8 (англ.)

© *Rapra Technology Limited*, 2002
© А. Чмель, перевод, 2006
© Изд-во «Профессия», 2006

Содержание

Предисловие к русскому изданию	13
Предисловие	15
1. Структура и свойства наиболее распространенных утилизируемых полимеров	18
1.1. Введение	18
1.2. Полиэтилентерефталат	19
1.3. Полиэтилены высокой и низкой плотности	22
1.4. Поливинилхлорид	24
1.5. Полипропилен	26
1.6. Полистирол	29
1.7. Другие полимеры	31
1.7.1. Полиметилметакрилат	31
1.7.2. Поликарбонат	32
1.7.3. Полиамиды (найлоны)	34
1.7.4. АБС-пластик	36
2. Основы деструкции и стабилизации полимеров	39
2.1. Введение	39
2.2. Деструкция полимеров	41
2.2.1. Введение	41
2.2.2. Термодеструкция	42
2.2.2.1. Разрыв цепей с деполимеризацией	43
2.2.2.2. Статистический разрыв без распада	45
2.2.2.3. Термическая реакция без разрыва цепи	46
2.3. Термоокислительная деструкция	47
2.4. Фотодеструкция и фотоокисление	53
2.4.1. Введение	53
2.4.2. Полимеры с собственными хромофорами	53
2.4.3. Полимеры с примесными хромофорами	55
2.5. Разрушение окисленных полимеров	56
2.6. Стабилизация полимеров	58
2.6.1. Введение	58
2.6.2. Термостабилизаторы	59
2.6.3. Антиоксиданты	60
2.6.3.1. Антиоксиданты, обрывающие цепную реакцию	61
2.6.3.2. Антиоксиданты, разрушающие пероксиды	64
2.6.3.3. Дезактиваторы металлов	65
2.7. Фотостабилизация полимеров	65
2.7.1. Поглотители УФ-света	66
2.7.2. Фотоантиоксиданты	67
2.8. Синергизм в химии антиоксидантов	69
2.8.1. Составы антиоксидантов для практических приложений	70
2.9. Деструкция и стабилизация химических и механических полимерных смесей	72
2.10. Заключение	75

3. Добавки	79
3.1. Введение	79
3.2. Добавки, предотвращающие запотевание	80
3.3. Антистатики	80
3.4. Порообразователи	81
3.5. Красители и пигменты	82
3.6. Связующие	82
3.7. Наполнители и армирующие наполнители	82
3.8. Модификаторы ударных свойств	83
3.9. Смазки	83
3.10. Инициаторы кристаллизации	85
3.11. Добавки, увеличивающие блеск	85
3.12. Пластификаторы	86
3.13. Стабилизаторы	87
3.13.1. Противоокислительные добавки	88
3.13.2. Антиоксиданты	88
3.13.2.1. Антиоксиданты, обрывающие цепную реакцию	89
3.13.2.2. Антиоксиданты, разрушающие гидропероксид	91
3.13.3. Биостабилизаторы	93
3.13.4. Стабилизаторы против гидролитической деструкции	94
3.13.5. Пламегасящие добавки	94
3.13.6. Тепловые стабилизаторы	95
3.13.7. Дезактиваторы металлов	96
3.13.8. Фотоантиоксиданты	97
3.13.9. Тушители возбужденных состояний	99
3.13.10. Абсорберы УФ-света	100
4. Способы предварительной обработки	103
4.1. Хранение	103
4.1.1. Хранение объемного сырья	104
4.1.2. Хранение измельченных отходов	104
4.1.2.1. Сухое хранение в промышленной упаковке	104
4.1.2.2. Сухое хранение в картонных бочках	105
4.1.2.3. Хранение в сухих бункерах	105
4.1.2.4. Хранение во влажных бункерах	105
4.1.2.5. Влажное хранение в смесительных контейнерах	105
4.2. Транспортировка	105
4.2.1. Механические конвейеры	106
4.2.1.1. Ленточные конвейеры	106
4.2.1.2. Ковшовые конвейеры	106
4.2.1.3. Терочные машины	107
4.2.1.4. Вибрационные конвейеры	107
4.2.1.5. Винтовые конвейеры	107
4.2.1.6. Барабан с ячеистым диском	108
4.2.2. Поточные конвейеры	108
4.2.2.1. Конвейеры давления	109
4.3. Устройства для дробления	109

4.3.1. Резка	110
4.3.1.1. Гильотинный резак/Расщепитель	110
4.3.1.2. Измельчитель с режущими роликами (резаки и измельчители с дисковыми ножами, резаки с двумя режущими роликами)	110
4.3.1.3. Пилы	110
4.3.1.4. Резательные мельницы	111
4.3.1.5. Конструкция резательных мельниц	111
4.3.1.6. Типы роторов	112
4.3.2. Ударное измельчение	113
4.3.2.1. Молотковые мельницы	113
4.3.2.2. Ударные истиратели (<i>Impact Grinders</i>)	114
4.3.2.3. Струйные и нагнетательные мельницы (<i>Jet and Blower Mills</i>)	114
4.3.2.4. Мельницы с зубчатыми дисками (<i>Toothed Disk Mills</i>)	114
4.3.2.5. Универсальные мельницы	114
4.3.3. Измельчение стрижкой	114
4.3.3.1. Щековые дробилки	114
4.3.3.2. Винторезные измельчители	115
4.3.4. Резка ударным дроблением или давлением	115
4.3.4.1. Валковое оборудование	115
4.3.5. Криогенное тонкое истирание и сепарация с помощью истирания	115
4.4. Фракционирование	116
4.4.1. Сортировка с помощью сита	116
4.4.1.1. Стационарные решетки	117
4.4.1.2. Проточные экраны	117
4.4.1.3. Верховые экраны	117
4.4.1.4. Решетки	117
4.4.1.5. Барабанные экраны	117
4.4.1.6. Вибрирующие экраны	117
4.4.2. Фракционирование в потоке	117
4.4.2.1. Зигзагообразные сортировщики	119
4.4.3. Валковое фракционирование	119
4.5. Сортировка	120
4.5.1. Сортировка крупных изделий	120
4.5.1.1. Сортировка по магнитным свойствам	121
4.5.1.2. Сортировка по оптическим свойствам	121
4.5.2. Сортировка измельченного сырья	121
4.5.2.1. Сортировка по плотности	121
4.5.2.2. Сортировка по различию в смачиваемости	124
4.5.2.3. Сортировка с помощью электростатики	124
4.5.2.4. Сортировка на основе спектроскопических свойств	124
4.5.2.5. Селективное растворение	126
4.5.2.6. Низкотемпературное растворение	126
4.5.2.7. Сортировка на основе магнитных свойств	126
4.6. Промывка	128
4.7. Сушка	129
4.7.1. Механическая сушка	130
4.7.2. Термическая сушка	130
4.8. Технологии кондиционирования	130

4.8.1. Агломерация	130
4.8.2. Повторная грануляция	131
4.5.2.1. Пластификация	131
4.8.2.2. Фильтрация раствора	131
4.8.2.3. Гранулирование	136
5. Свойства: поведение вторичного сырья при переработке	137
5.1. Введение	137
5.2. Вторичная переработка полиолефинов и поливинилхлорида	138
5.2.1. Введение	138
5.2.2. Полиэтилены	138
5.2.2.1. Полиэтилен высокой плотности	138
5.2.2.2. Полиэтилен низкой плотности и линейный полиэтилен низкой плотности	144
5.2.3. Полипропилен	146
5.2.4. Полистирол	149
5.2.5. Поливинилхлорид	152
5.3. Вторичная переработка технических термопластов	156
5.3.1. Введение	156
5.3.2. Высокотехнологичные полимеры	157
5.3.3. Полимеры общего назначения	163
5.3.4. Полимерные смеси	174
5.3.5. Выводы	178
5.4. Вторичная переработка полимерных композитов	179
5.4.1. Введение	179
5.4.2. Композиты на основе реактопластов	180
5.4.3. Композиты общего назначения на основе термопластов	184
5.4.4. Технические термопластичные композиты	188
6. Смеси исходного и вторично переработанного гомополимеров	199
6.1. Введение	199
6.2. Полиэтилен	200
6.2.1. Технология и механические свойства	200
6.3. Полипропилен	202
6.3.1. Реологические свойства и перерабатываемость	202
6.3.2. Механические свойства	204
6.4. ПЭТ	209
6.5. ПВХ	213
6.6. Полиамиды	216
6.7. Модели, предсказывающие свойства гомополимерных смесей	219
6.8. Заключение	220
7. Модификация вторично переработанных пластмасс	222
7.1. Введение	222
7.2. Причины склонности к деструкции восстановленных полимеров	223
7.2.1. Полимерные включения	223
7.2.2. Неполимерные включения	225
7.2.3. Расход стабилизаторов при первом цикле использования полимера	226

7.3. Модификация вторично переработанных пластмасс	230
7.3.1. Восстановление стабильности	230
7.3.1.1. Восстановление стабильности полиолефинов	231
7.3.1.2. Повторная стабилизация стирольных и технических пластмасс	233
7.3.1.3. Повторная стабилизация ПВХ	234
7.3.1.4. Повторная стабилизация смешанных пластмасс	235
7.3.2. Ударная модификация	236
7.3.3. Наполнители	236
7.3.4. Улучшение совместимости	237
7.3.4.1. Нереактивные агенты совместимости	238
7.3.4.2. Реактивные агенты совместимости	240
7.3.5. Реактивные «восстанавливающие» молекулы	241
7.4. Выводы	242
Приложение. Строение стабилизаторов, упоминаемых в тексте	244
8. Оборудование для вторичной переработки пластмасс	246
8.1. Введение	246
8.2. Смешанные пластмассы — предварительная обработка и переработка	247
8.2.1. Сортировочная станция для пластмассовых отходов в Германии	247
8.2.1.1. Вскрытие мешков	247
8.2.1.2. Отделение фольги и пленки	247
8.2.1.3. Извлечение жести	247
8.2.1.4. Извлечение коробок из-под напитков	247
8.2.1.5. Отделение алюминия	249
8.2.2. Завод по вторичной переработке полимерных отходов	249
8.2.2.1. Загрузка (введение вторичного сырья в процесс переработки)	249
8.2.2.2. Начальная резка	249
8.2.2.3. Предварительная сортировка/предварительная промывка	249
8.2.2.4. Дополнительное перемалывание	251
8.2.2.5. Промывка	251
8.2.2.6. Механическая сушка	251
8.2.2.7. Этапы аэрации	251
8.2.2.8. Термическая сушка	251
8.2.2.9. Агломерация	251
8.2.3. <i>Sortec 3.0</i> : — Полностью автоматизированный завод по вторичной переработке полимерных отходов	252
8.2.3.1. Сухая механическая обработка	252
8.2.3.2. Влажная механическая обработка легкой фракции	252
8.3. Восстановление ПЭТ из бутылок для безалкогольных напитков	254
8.3.1. Предварительная обработка	254
8.3.2. Основной процесс	256
8.3.3. Конечная обработка	256
8.4. Завод по вторичной переработке ковровых покрытий	256
8.4.1. Технологический процесс	256
8.5. Завод по вторичной переработке оконных рам	258
8.5.1. Схема комплекса	260
8.6. Завод по вторичной переработке холодильно-рефрижераторного оборудования	260

8.6.1. Предварительная разборка и удаление хладагента	262
8.6.2. Закрытая резка и процесс разделения	262
8.6.3. Отделение металлов	262
8.6.4. Восстановление газа в замкнутых системах	262
8.7. Литье под давлением высококачественных изделий из смешанных и загрязненных пластмасс — технология <i>SelecTec</i>	263
8.7.1. Напольная плитка из отслуживших ковровых покрытий	263
8.8. Производство паллет для работы в тяжелых условиях по технологии литья под низким давлением	264
9. Применение вторично переработанных пластмасс	265
9.1. Введение	265
9.1.1. Причины использования вторично переработанных пластмасс	265
9.1.2. Препятствия для использования вторично переработанных пластмасс	267
9.1.3. Выбор областей применения для вторично переработанных пластмасс	268
9.2. Полиэтилентерефталат	269
9.2.1. Волокно	270
9.2.1.1. Одежда	270
9.2.1.3. Ковровые изделия	271
9.2.1.3. Тканый текстиль	272
9.2.1.4. Нетканый текстиль	272
9.2.2. Упаковка	273
9.2.3. Прочие применения	273
9.3. Полиэтилен высокой плотности	274
9.3.1. Упаковка	274
9.3.2. Брус	274
9.3.3. Трубы	277
9.3.4. Изделия, отлитые под давлением	278
9.3.5. Пленка	279
9.3.6. Другие изделия	279
9.4. Поливинилхлорид	280
9.4.1. Строительные и конструкционные изделия	281
9.4.2. Упаковка	281
9.4.3. Одежда	282
9.4.4. Другие изделия	282
9.5. Полипропилен	282
9.5.1. Применение в автомобильной промышленности	283
9.5.2. Другие изделия	283
9.6. Полиэтилен низкой плотности	284
9.6.1. Пленочная продукция	284
9.6.2. Другие изделия	284
9.7. Полистирол	285
9.7.1. Строительные материалы	286
9.7.2. Кондиционеры грунта	286
9.7.3. Упаковка	286
9.8. АБС-пластик	286

9.9. Полиамид	288
9.10. Полиуретан	288
9.11. Смеси пластмасс	289
9.12. Выводы	289
10. Химическая переработка	292
10.1. Введение	292
10.2. Полиэфиры	296
10.2.1. Гидролиз	298
10.2.2. Алкоголиз	300
10.2.3. Гликолиз	300
10.2.4. Другие реакции деполимеризации	303
10.2.5. Химическая модификация ПЭТ	304
10.3. Полиамиды	306
10.4. Полиуретаны	309
10.5. Поликарбонаты	313
10.6. Полистирол и стиролы	314
10.7. Поливинилхлорид	317
10.8. Полиметилметакрилат	318
10.9. Политетрафторэтилен и другие полимеры	321
11. Извлечение энергии из пластмассовых отходов	328
11.1. Введение	328
11.2. Топливо и энергия	336
11.3. Извлечение энергии посредством сжигания	337
11.4. Методы извлечения энергии из пластмассовых отходов	340
11.5. Извлечение энергии путем совместного сжигания с бытовым мусором и уличными твердыми отходами	341
11.6. Сопоставление моно- и смешанного сжиганий	344
11.7. Сжигание с ископаемым топливом	345
11.7.1. Топливо из городских отходов	345
11.7.2. Топливо из упаковочных материалов (ТУМ)	345
11.7.3. Энергия, извлеченная из тепличной пленки	350
11.7.4. Полимерное топливо как замена ископаемого топлива	351
11.8. Технология сжигания топлива из упаковочных материалов	352
11.8.1. Колосниковое сжигание (КС)	353
11.8.2. Сжигание с флюидизированным слоем (СФС)	353
11.8.3. Сжигание распыленного топлива (СРТ)	357
11.8.4. Технология осциллирующей печи (Циклический процесс)	358
11.8.5. Вращающиеся печи для обжига цемента (ВПЦ)	360
11.9. Извлечение энергии из пластмассовых отходов в печи для обжига цемента	360
11.10. Конверсия резины в энергию	360
11.10.1. Энергетические станции только для резины	362
11.10.2. Совместное сжигание	362
11.10.3. Печи для обжига цемента	362
11.10.3.1. Отработанные шины	363
11.10.3.2. Измельченные отходы	363

11.10.3.3. Топливо из бытовых отходов	365
11.10.3.4. Концентраты пластмассовых отходов как вторичное топливо	365
11.11. Извлечение энергии из бытовых отходов – некоторые цифры	366
11.12. Сжигание МТО	369
11.13. Извлечение энергии при совместном сжигании	
отходов автомобильной промышленности (ОАП) и МТО	371
11.14. Извлечение энергии из пластмассовых отходов, смешанных с осадком канализационных стоков	374
11.14.1. Печи с флюидизированным слоем	375
11.14.2. Печи для флюидизированного слоя с предварительной сушкой	375
11.14.3. Многотопочные печи	377
11.14.4. Многотопочные флюидизаторы	377
11.15. Извлечение энергии из реактопластов	378
11.16. Технологии сжигания для смешанных пластмассовых отходов (СПО) как источника топлива	379
11.16.1. Технология флюидизированного слоя	379
11.16.1.1. Сжигательные установки с циркулирующим флюидизированным слоем (ЦФС)	379
11.16.1.2. Сжигательные установки с внутренним циркулирующим флюидизированным слоем (ВЦФС)	380
11.16.2. Технология сжигания в установке стокерного типа	382
11.17. Достижение высокого КПД при извлечении энергии из СПО	382
11.17.1. Тепловой КПД	384
11.17.2. Использование энергии	384
11.17.3. Планирование станции по извлечению топлива из отходов	384
11.18. Программа АРМЕ для оценки осуществимости	
сжигания СПО	385
11.18.1. Испытания на опытной ЦФС-станции <i>Ahlstrom</i>	385
11.18.2. Испытания на полупромышленной ВЦФС-станции <i>Ebara</i>	385
11.19. Экологическое влияние топлива из пластмассовых отходов	386
11.20. Защита от загрязнения окружающей среды при извлечении энергии	387
11.21. Извлечение энергии из пластмассовых отходов на малых сжигательных станциях	390
11.22. Выводы	391

Предисловие к русскому изданию

«Вставайте, Граф! Вас ждут Великие Дела!» Такими словами будил слуга Сен-Симона — французского социалиста-утописта. Применительно к теме данной книги следует сказать, что вторичная переработка полимеров — это не утопия, а насущная реальность и это (на сегодняшний день) действительно Великое Дело.

В настоящее время человечество производит полимеров столько же, сколько выпускается в мире чугуна, стали, проката и цветных металлов вместе взятых, если мы будем считать производство не в единицах веса, а по объему. Таким образом, анализируя путь, пройденный человеком, следует считать, что на смену каменному, бронзовому, а затем и железному веку пришел полимерный.

Много полимеров — много отходов. Тут есть две проблемы — экономическая и экологическая. Экономическая проблема ясна — нужно постараться вновь использовать отходы в качестве сырья. К сожалению, до сих пор подавляющее большинство полимерных отходов сжигают на свалках или на специальных заводах по сжиганию отходов. Тут уместно вспомнить слова английского ученого Джеймса Баттона: «Одно из двух, либо человечество сделает так, чтобы было меньше дыма, либо дым сделает так, чтобы было меньше людей». Итак, сжигать отходы полимеров — это плохо и невыгодно.

Если закопать в землю кусок, например, полиэтилена, то и через 50 лет он в земле не разложится (возможно, что он не разложится и через 100 лет, у нас на этот счет нет экспериментальных данных) и будет загрязнять окружающую среду.

Следует помнить, что нефть (основной источник полимеров) становится все дороже, за ней следует идти все дальше (на север, в море, в пустыню и т. д.) и глубже. Настала пора решительной экономии. Есть один выход — наладить вторичную переработку всех полимерных отходов (это программа максимум). К сожалению, тут есть много проблем.

Одна из них — это сортировка полимерных отходов перед вторичной переработкой, так как многие полимеры не смешиваются (как вода и масло) и их совместная вторичная переработка даст полимерную смесь с плохими механическими свойствами. Даже полиэтилен не смешивается с полипропиленом, хотя и тот и другой являются полиолефинами.

Вторая проблема — износ полимера при первичной эксплуатации. Полимер стареет (окисляется, разрушается) и нужно знать, насколько он постарел. Это важно для того, чтобы решить задачу (дилемму): использовать ли только этот полимер по второму разу или добавлять его к новому (свежему) полимеру, а если добавлять, то сколько?

В 1975 г. в Мадриде состоялась очередная Генеральная Ассамблея Международного союза по теоретической и прикладной химии (*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*). На заседании Ассамблеи выступил глава советской делегации академик Н. М. Эмануэль (академик-секретарь Отделения общей и технической химии Президиума АН СССР) и предложил создать специальный комитет с глобальной задачей — «Химия для нужд человечества» (*Chemical Research Applied to World Needs, ChemRAWN*).

В программу комитета включили следующие задачи:

1. Что будем делать, когда нефть и газ кончатся? — Как перестроить химическую промышленность на возобновляемое сырье?
2. Как химия поможет в борьбе с голодом в мире («Химия и Пища»)?

Сюда входили вопросы по созданию новых регуляторов роста, искусственной пищи и т. д.

3. Охрана окружающей среды (в том числе и борьба с отходами, вторичное использование сырья, в частности, полимерного сырья).
4. Коррозия.
5. Катализ и т. д.

В данный момент задача номер один из этого списка временно отложена, так как люди нашли новые запасы нефти и газа. Задача номер два в значительной степени пока решена, так как была повышена урожайность сельскохозяйственных культур. Таким образом, задача номер три автоматически переместилась на первое место.

Предлагаемая читателям книга представляет несомненный интерес для широкого круга специалистов, работающих в области полимерного материаловедения, и, в частности, химии и физики полимеров. Она полезна преподавателям и студентам, технологам и исследователям, химикам и физикам, научным работникам и работникам заводских лабораторий. Книга написана хорошим языком, легко читается и легко усваивается читателем.

Проф. Г. Е. Заиков
Институт биохимической физики
Российская Академия Наук

Предисловие

Вторичная переработка (рециклинг) бывших в употреблении пластмасс является важной проблемой для полимерной промышленности. Хотя содержание пластмассовых изделий в отходах относительно невелико (около 7–8 % по весу), низкий удельный вес делает эти отходы хорошо заметными (около 18–20 % по объему). Благодаря высокой стойкости к воздействию окружающей среды данные материалы сохраняются в естественных условиях в течение длительного времени. Однако с точки зрения влияния на окружающую среду утилизация полимерных отходов может рассматриваться как важный экономический фактор, поскольку энергия и материалы поступают в повторное использование. Это позволяет сократить использование естественных ресурсов, снизить выбросы в окружающую среду, уменьшить потребление энергии и, кроме того, дает экономическую выгоду, при этом необходимо, чтобы техника вторичной переработки позволяла получать чистый и дешевый продукт (энергию или материалы).

В мире предлагаются и разрабатываются различные стратегии вторичной переработки. В настоящее время наибольший прогресс достигнут в механической и химической переработке и в восстановлении энергии, хотя они различаются по степени распространенности, по своим достоинствам и недостаткам. Механическая переработка с помощью соответствующих установок обеспечивает простое вторичное использование тех же самых материалов с учетом некоторых потерь в их свойствах. Восстановление материалов посредством химической переработки выдает продукт в виде мономеров, из которых получается новое полимерное сырье, а также химические вещества и топливо; однако этот метод требует привлечения значительных ресурсов и специального оборудования. Восстановление энергии позволяет полностью ликвидировать материал после извлечения его энергетического содержимого.

Цель представленной Вашему вниманию книги — дать представление о современном состоянии проблемы утилизации использованных полимерных материалов, которая касается, в основном, трех упомянутых выше технологий.

Настоящее издание адресовано читателям, которые интересуются проблемой отходов полимерных материалов как на исследовательском, так и на промышленном уровнях. Хотя авторы придерживались строгого академического стиля, в книге использован простой и понятный язык, и она содержит массу сведений, которые будут полезны для любого читателя, испытывающего интерес к проблеме.

В первой главе книги *«Строение и свойства наиболее распространенных утилизируемых полимеров»* представлена информация о строении и важнейших свойствах наиболее распространенных вторично используемых пластмассах. Кроме того, обсуждаются свойства основных сополимеров и смесей каждого из этих полимеров. Изделия из пластмасс подвергаются многочисленным разрушающим воздействиям, проявляющимся при их изготовлении, обработке и использовании. Во второй главе *«Основы деструкции и стабилизации полимеров»* рассмотрены явления разложения и стабилизации полимерных материалов. На стадии производства полимеры подвергаются действию температур и напряжений, способных вызывать химические реакции в условиях ограниченного доступа кислорода. Напряжения часто бывают более значительными при операциях повторной переработки, где необходимы сильные сдвиговые усилия для достижения однородного смешения конечного продукта. После того как процесс производства изделия завершен, полимерный материал попадает в совершенно иные условия, в которых он будет подвержен окислительной деструкции в течение продолжительного времени (часто в течение многих лет). Деструкция на этом этапе ускоряется воздействием солнечного света и многих других факторов.

Тепловая и фотоокислительная стабилизация становится необходимым шагом для продления жизни полимерных изделий. В этой главе также затронуты основные принципы стабилизации.

Впечатляющий рост промышленности полимерных материалов, охватывающий как сырьевые, так и восстановленные материалы, в полной степени связан с разработками в области различных добавок и наполнителей, улучшающих функциональные свойства изделий в течение всего срока эксплуатации. Химикаты-добавки для пластмасс выбираются в соответствии с типом полимера и требованиями к его долговременным характеристикам. Свойства и характеристики многих категорий добавок составляют содержание третьей главы *«Добавки»*.

Глава *«Способы предварительной обработки»* описывает все возможные виды механической обработки (хранение, измельчение, резка, сортировка, промывка и т. д.), которые применяются по отношению к потребительским полимерным отходам до начала операций по их повторной переработке, в частности по механической переработке.

Механическая переработка рассмотрена в главах 5–7. В первой из этих трех глав *«Свойства: поведение вторичного сырья при переработке»* описывается изменение свойств — реологических и механических — различных классов полимеров (полиолефинов, технических полимеров, полимерных смесей и композитов) при осуществлении операций с расплавами, входящими в цикл переработки. Следующая глава *«Смеси исходного и вторично переработанного гомополимеров»*

касается свойств некоторых специфических смесей, приготовленных из сырьевого и восстановленного полимеров. Эта технология часто применяется в промышленности полимерных материалов, но на смеси этого типа следует обратить особое внимание, потому что их конечные характеристики сильно зависят не только от относительного содержания двух исходных полимеров, но также от структуры и морфологии восстановленного компонента.

Как правило, переработанные материалы рассматриваются как материалы с худшими свойствами, чем их сырьевые аналоги: переработка–выработка. Фактически, для многих материалов это устоявшееся мнение соответствует реальности. Основной причиной ухудшения свойств является, как будет показано в главе 2, деструкция полимеров как во время рабочего цикла, так и во время операций по восстановлению. Улучшение свойств с помощью подходящих химикатов-добавок необходимо всегда. Возможные подходы к этой проблеме рассмотрены в главе «*Модификация вторично переработанных пластмасс*».

Следующая глава «*Оборудование для вторичной переработки пластмасс*» описывает заводы по переработке отходов, которые сортируют и восстанавливают сырье из бытового мусора.

Как упоминалось выше, свойства восстановленных пластмасс всегда хуже, чем исходных материалов и именно по этой причине их используют в менее ответственных приложениях. В главе «*Применения вторично переработанных пластмасс*» описывается замкнутый (или первичный) рынок, а также каскадные (или вторичные) рынки для этих материалов.

Производство ценных химических продуктов из полимерного мусора является другим возможным подходом к ликвидации отходов. Преимущества и недостатки альтернативных технологий описаны в главе «*Химическая переработка*».

Все вышеназванные технологии призваны извлечь материальное содержание из полимерных отходов. Другим подходом к утилизации пластмассовых изделий является использование содержащейся в них энергии. Различные варианты этого решения описаны в главе «*Извлечение энергии энергии из пластмассовых отходов*».

Книга невелика по объему, однако она насыщена информацией и содержит богатую библиографию; это позволит неспециалистам в области вторичной переработки пластмасс воспользоваться краткими, но полезными сведениями о состоянии проблемы; одновременно книга содержит неоценимые данные для тех, кто уже работает в данной сфере.

Франческо Ла Мантия
Июль 2002

1. Строение и свойства наиболее распространенных утилизируемых полимеров

И. Мак-Эван, В. Арриджи и Дж. М. Г. Кауи

1.1. Введение

Утилизация пластиковых отходов является общемировой проблемой из-за воздействия мусора на окружающую среду и экологию планеты. Под давлением национальных законодательств и общественного протеста захоронение полимерных отходов на свалках становится все более непопулярным. Эти факторы, а также возрастающая экологическая грамотность привели к разработке программ по утилизации изделий из полимерных материалов. В настоящее время предложено несколько путей утилизации пластмассового мусора, среди которых можно назвать переработку биоразлагаемых полимеров, термопереработку, химическую переработку и вторичное использование полимерных материалов. Для вторичного использования утилизированных пластмасс достаточно стимулов: экологический аспект, спрос потребителей, требования законодательства и низкая стоимость.

Перед вторичной переработкой пластмассы должны быть разделены по типу полимерных материалов. В 1990-х гг. Общество полимерной промышленности США ввело кодирование, которое ныне используется большинством производителей. Код состоит из треугольника с номером и сокращенным названием полимера. Наиболее распространенные утилизируемые полимеры и их области применения приведены в табл. 1.1. Кроме того, используется несколько способов сортировки и идентификации, включая воздушную сортировку, флотацию-осаждение, пенную флотацию, селективное растворение, инфракрасную спектроско-

пию в среднем и ближнем диапазонах, рентгеновский анализ и электростатический метод. Присутствие загрязнений также должно учитываться при подготовке к переработке; вода, бумага и металл — самые распространенные примеси из тех, что должны удаляться. Важным свойством полимеров, которое способствует процессу переработки, является их плотность; она используется во флотационных методах.

Существует несколько способов вторичной переработки пластмасс. Первичная переработка включает в себя повторное использование низкосортных материалов и обрезков (отходов) непосредственно на заводе по переработке отходов. Она применяется по отношению к термопластичным полимерным материалам (термопластам), которые имеют очень низкий уровень загрязнения. Вторичная переработка заключается в разделении, очистке и повторном использовании базовых продуктов в виде чистых полимеров или смесей. Для третичной переработки полимерные обрезки подвергаются химической обработке в целях получения таких субстанций, как мономеры, химикаты или топливо. Наконец, полимерные отходы можно сжигать с восстановлением энергии. Строение полимера и способ его использования для изготовления конкретных изделий диктует тип переработки. Свойства некоторых полимеров существенно ухудшаются при загрязнении в составе полимерной композиции, поэтому они должны быть полностью отделены от полимеров других типов. Многие полимерные материалы не плавятся и их нельзя переработать таким способом; другие могут быть разложены до исходного мономера нагреванием.

В первой главе мы представим информацию о строении и важнейших свойствах наиболее распространенных утилизируемых полимерных материалах. Существуют и другие полимеры, которые можно подвергать вторичной переработке, но их немного, поэтому здесь ограничимся только краткими сведениями о деструкции этих материалов. Кроме того, мы обсудим свойства основных сополимеров и смесей на их основе. Мы коснемся наиболее важных способов вторичной переработки, которые обсудим в последующих главах.

1.2. Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, ПЭТ) — это линейный термопластичный полиэфир, который имеет широкое коммерческое применение в виде синтетического волокна, а также в виде пленок и изделий, изготавливаемых экструзией и литьем под давлением. ПЭТ получают по двухстадийной технологии. Первая стадия включает реакцию терефталевой кислоты и 1,4-этандиола при 150 °С для получения димеров и тримеров с двумя гидроксильными концевыми группами. В ходе этого процесса удаляется вода. Вторая стадия — это нагрев этой смеси до 260 °С, во время которого ПЭТ образуется в результате реакции поликонденсации с высокой степенью полимеризации. Обычно материал с более низкой молекулярной массой ($M_n \sim 20\,000$) применяется для изготовления волокон; в других приложениях используется материал с более высокой молекулярной массой.

Таблица 1.1. Структура наиболее распространенных утилизируемых полимеров

Символ	Полимер	Строение	Применение
1 ПЭТ	Полиэтилен терефталат (ПЭТ)		Бутылки, пленка, волокна
2 ПЭВП	Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)		Пакеты, бутылки
3 ПВХ	Поливинилхлорид (ПВХ)		Трубы, фитинги
4 ПЭНП	Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)		Пакеты, пленка
5 ПП	Полипропилен (ПП)		Упаковка пищевых продуктов, пленка
6 ПС	Полистирол (ПС)		Пена
7 Другие	Полиметилметакрилат (ПММА)		Краска для дорожных знаков, глазурь
7 Другие	Поликарбонат (ПК)		Глазурь
7 Другие	Полиамид 6 (ПА, нейлон)		Ковровые покрытия, волокна
7 Другие	Сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом (АБС-пластик)		Детали автомобилей

Достигнутая регулярность строения полимерной цепи повышает способность к кристаллизации, которая в значительной степени определяет механические свойства. Фениленовая группа в основной цепи придает жесткость скелету и повышает температуру стеклования и температуру плавления. Химическая стойкость ПЭТ близка к таковой у ПА, и он проявляет очень хорошие барьерные свойства. ПЭТ обладает способностью существовать в аморфном или кристаллическом состояниях, причем степень кристалличности определяется термической предисторией материала. Волокна и тонкие пленки из ПЭТ изготавливают экструзией с охлаждением при комнатной температуре. Степень кристалличности может быть отрегулирована отжигом при некоторой температуре между температурами стеклования T_g и плавления T_m ; максимальная скорость кристаллизации достигается при -170°C .

Термодеструкция ПЭТ имеет место в температурном диапазоне $290\text{--}310^\circ\text{C}$. Деструкция происходит статистически вдоль полимерной цепи; основными летучими продуктами являются терефталевая кислота, уксусный альдегид и монооксид углерода. При 900°C генерируется большое число разнообразных углеводородов; в основном летучие продукты состоят из диоксида углерода, монооксида углерода и метана. Для предотвращения окисления ПЭТ во время переработки можно использовать широкий ряд антиоксидантов. Полезные свойства ПЭТ приведены в табл. 1.2.

ПЭТ находит разнообразные применения благодаря широкому спектру свойств, а также возможности управлять его кристалличностью. Основное при-

Таблица 1.2. Свойства ПЭТ

Свойство		Литература
Коэффициент теплового расширения (расплав), /К	$6,55 \times 10^{-4}$	[1]
Сжимаемость (расплав), Мпа	$6,99 \times 10^6$	[1]
Плотность, г/см ³ :		
аморфный	1,335	[2]
кристаллический	1,420	[3]
Диэлектрическая постоянная (23 °С, 1 кГц)	3,25	[4, 5]
Относительное удлинение при разрыве, %	12–55	[6]
Температура стеклования, °С:		
аморфный	67	[7]
кристаллический	81	
Температура плавления, °С	250–265	[4, 5]
Показатель преломления (линия Na):		
аморфный	1,576	[4]
кристаллический	1,640	
Предел прочности при растяжении, МПа	172	[4, 5]
Модуль упругости при растяжении, МПа	$1,41 \times 10^4$	[8]

менение связано с изготовлением бутылок для газированных напитков, поскольку ПЭТ обладает замечательными барьерными свойствами. В этом случае аморфный ПЭТ подвергается двусосному растяжению выше T_g для создания кристалличности.

Проблемой, связанной с переработкой ПЭТ, является его тенденция к самопроизвольной кристаллизации с течением времени, то есть «старение». Это приводит к изменению свойств материала, что может вызвать изменение размеров изделия (усадку и коробление).

Другие области применения ПЭТ охватывают текстильные волокна, электрическую изоляцию и изделия, получаемые раздувным формованием. Для многих применений лучшими свойствами обладают сополимеры ПЭТ.

Вторично ПЭТ перерабатывают всеми основными способами. Однако и здесь есть некоторые проблемы. Например, вещества, с помощью которых приклеивают этикетки, могут при переработке вызывать обесцвечивание и потерю прозрачности материала, а остаточная влага способна вызвать деструкцию полимера. В свою очередь, продукты разложения вызывают пожелтение материала и изменяют его механические свойства. Недавно было установлено, что ПЭТ можно подвергать пиролизу для получения активированного угля.

Полимером, подобным ПЭТ, является полибутилентерефталат (ПБТ), где этиленгликольная группа заменена на бутиленгликольную. Это влечет некоторое изменение свойств, в частности, снижение температур стеклования и плавления, уменьшение полярности и увеличение эластичности. В таких приложениях, как бутылки для газированных напитков, используются смеси ПЭТ с полиэтиленнафталатом (ПЭН). ПЭН более дорогой материал, но он медленнее кристаллизуется и имеет менее выраженные эффекты старения.

1.3. Полиэтилены высокой и низкой плотности

Полиэтилен (ПЭ) — это термопласт, относящийся к семье полиолефинов, и его доля в полимерных отходах является самой значительной. Свойства ПЭ в большой степени зависят от степени разветвленности цепи. В основном ПЭ выпускают в двух формах, а именно в виде полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). ПЭНП производится посредством иницированной радикальной полимеризации этилена. Реакция ведется под высоким давлением (1500–3000 атм) и при высокой температуре (80–300 °С), поскольку для получения продукта с высокой молекулярной массой требуется высокая концентрация мономера. Вследствие экстремальных условий полимеризации, результирующий полимер имеет высокую степень разветвленности за счет коротких и длинных боковых цепей, что ограничивает кристалличность примерно до 50 % и приводит к относительно широкой области плавления. ПЭВП производят с помощью катализаторов Циглера–Натты или компании *Phillips Petroleum*; этот полимер более линеен и обладает более высокой степенью кристалличности, чем ПЭНП. За последние 20 лет достигнут значительный прогресс в разработке новых катализа-

торов. Новый класс металлоценовых катализаторов привел к улучшенному процессу полимеризации и созданию новых полимеров с управляемыми свойствами. Несмотря на одинаковое химическое строение, разные типы ПЭ образуют ряд материалов с существенно различающимися свойствами ввиду различия по степени разветвленности, по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению.

Температура плавления ПЭ относительно низкая, как и следует ожидать от полимеров с гибкими углерод-углеродными связями и дисперсионными неполярными межмолекулярными силами. В литературе много лет обсуждалась проблема температуры стеклования ПЭ и приводились значения от -130 до -30 °С. ПЭ является нерастворимым полимером при комнатной температуре; растворы можно приготовить при нагревании полимера в углеводородах или галогенизованных углеводородах. Степень разветвленности влияет не только на свойства в твердом состоянии, но существенно изменяет поведение расплавов. Присутствие длинных цепей может вызвать подавление тенденции полимерных цепей к образованию зацеплений по сравнению с таковой в более линейных структурах, а это снижает вязкость расплава. ПЭ окисляется при контакте с сильными окислителями, а на воздухе — под действием УФ-излучения и при высокой температуре. Деструкция ПЭ происходит при 270 °С, и она дает широкий спектр углеводородов с 1–70 атомами углерода. Главными продуктами разложения являются пропен и 1-гексен. Основные свойства ПЭВП и ПЭНП приведены в табл. 1.3.

ПЭ широко применяется благодаря своей низкой стоимости, хорошей перерабатываемости, высокой ударной прочности, отличной химической стойкости и прекрасным электроизоляционным свойствам. Наиболее распространенное применение как ПЭВП, так и ПЭНП находят в качестве упаковочной пленки, главным образом, для пищевых продуктов. С учетом хороших изоляционных свойств, ПЭ также много используется для изготовления оболочек кабелей и

Таблица 1.3. Свойства ПЭ

Свойство	ПЭВП	ПЭНП	Литература
Коэффициент теплового расширения, /K	13×10^{-5}	10×10^{-5}	[9]
Плотность, г/см ³	0,941–0,965	0,910–0,925	[9]
Диэлектрическая постоянная (1 кГц)	2,32	2,28	[9]
Относительное удлинение при разрыве, %	90–800	20–130	[6]
Температура стеклования, °С	–	-80 ± 10	[10]
Ударная прочность по Изоду, МПа	>110	5,5–96	[9]
Температура плавления, °С	138	113	[6]
Показатель преломления	1,54	1,51	[11]
Предел прочности при растяжении, МПа	17,9–33,1	15,2–78,6	[9]
Модуль упругости при растяжении, МПа	413–1034	55,1–172	[9]