

Современные тенденции и технологии переработки и рециклинга

Полиэтилентерефталата ПЭТ (PET)

1. Общая информация и характеристики полиэтилентерефталата.

Мировое производство пластмасс возрастает на 4 – 6 % ежегодно и по прогнозам, к 2017 г. достигнет 280 млн. тонн. При этом, наиболее быстро развивающимся сегодня является рынок полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Полиэтилентерефталат произвел настоящую революцию в мире упаковки, коренным образом изменив ситуацию на мировом рынке в этой сфере производства. За последние 15 лет число мировых производителей ПЭТ удвоилось. С начала 1990-х годов двадцатого века по настоящее время наблюдается интенсивное развитие мирового производства ПЭТ. С 1990 по 1995 гг. темпы роста мирового спроса на ПЭТ в среднем составляли 15% в год, с 1995 по 2000 гг. рост в среднем составлял уже 20 % ежегодно. Последние несколько лет рост мирового рынка ПЭТ составляет в среднем 10 % в год. Материалы из ПЭТ были разработаны в начале 1940-х и с тех пор показали широкую универсальность их применения в различных сферах жизнедеятельности человека: в легкой, пищевой промышленности, в станко и приборостроении, в машиностроении, в медицине и фармацевтике. Полиэтилентерефталат прекрасно подходит для изготовления различных пленок, упаковок и емкостей. Высокие потребительские свойства тары, изготовленной из ПЭТ, обеспечили этому материалу стремительный рост в производстве упаковки для напитков и пищевых продуктов. ПЭТ-тара в настоящее время активно вытесняет такие традиционные виды сырья для упаковки, как стекло и картон.

Особенностью полиэтилентерефталата является то, что вторичный материал на его основе достаточно легко поддается переработке. Важно и то, что вторичный ПЭТ гомогенизируется легче, чем другие вторичные пластмассы. Эти особенности вторичного полиэтилентерефталата позволили ему стать на сегодняшний день самым перерабатываемым пластиком в мире с широкими возможностями использования, начиная с гранул и пленок для упаковки, заканчивая предметами одежды, ковров, офисной мебели. Чаще всего ПЭТ-отходы используются повторно для производства пластиковых бутылок, пленок и волокон. Так, например, в США из вторичного ПЭТ производится почти половина всего полиэфирного волокна. В мире с конца XX века наблюдается формирование рынка вторичного полиэтилентерефталата, который тесно связан как с экологическими, так и с экономическими аспектами. Общемировой объем переработки вторичного ПЭТ сегодня достигает более 1 500 000 тонн ежегодно.

2. Источники образования отходов ПЭТ(PET).

По мере того как спрос на ПЭТ растет, естественно увеличивается количество отходов. Сегодня отходы ПЭТ составляют более 30% от всех отходов пластмассы, 80% которых сейчас перерабатываются. Отходы ПЭТ образуются на всех стадиях процесса переработки сырья в изделия (экструзия, литье, прессование, вакуумформование, выдувание и заготовки) и имеют, поэтому самые разнообразные формы и размеры — от маленьких обрезков до больших компактных кусков или разной конфигурации литников и облоя. Например, процесс вакуумформования листовых материалов сопровождается образованием ПЭТ-отходов в количестве 15-35 % от полной производительности формовочного оборудования. Причем, при литье (инъекции) удельные показатели образования отходов увеличиваются при уменьшении размера литьевых изделий. Объем отходов ПЭТ при изготовлении преформ составляет 0,5-1,0 % в зависимости от сырья и применяемых технологий, а при изготовлении емкостей из преформ в среднем образуется 0,3 % отходов полиэтилентерефталатов. Однако, основной вклад в состав отходов ПЭТ вносят пластиковые бутылки из-под напитков. Особенно это характерно для России, где более 85% ПЭТ-гранулята используется для изготовления ПЭТ-преформ (диаграмма № 1), из которых в дальнейшем выдуваются бутылки.

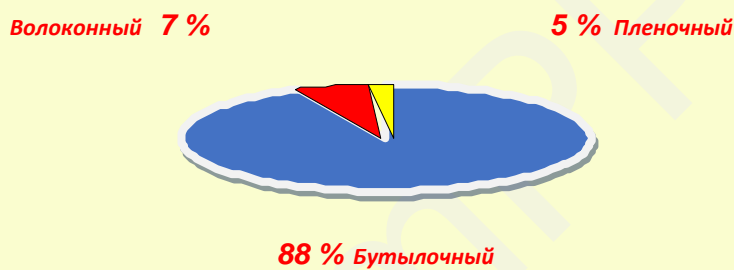


Диаграмма №1. Структура потребления ПЭТ гранулята в России (2016 г.)

Сегодня в РФ в год перерабатывается в ПЭТ-бутылки более полумиллиона тонн ПЭТ и, соответственно, столько же образуется отходов высококачественного полимера широкого спектра применения. Причем, на долю только Москвы и Московской области ежегодно приходится около 70 тысяч тонн отходов полиэтилентерефталата, что приблизительно может соответствовать 1,2 млрд. единиц упаковки и тары из полиэтилентерефталата.

3. Сбор, хранение и подготовка отходов ПЭТ(РЕТ) к переработке.

Организация сбора, хранения, транспортировки и подготовка отходов полиэтилентерефталата к переработке является одним из серьезных экономических факторов формирования рынка вторичного ПЭТ. Дело в том, что для загрязненных и смешанных отходов затраты на их подготовку к использованию в качестве вторичного сырья могут превосходить стоимость первичного сырья. Увеличению затрат на сбор и переработку отходов полиэтилентерефталата способствует высокая доля ручного труда при сборе и сортировке отходов, использование во многих случаях импортного, т. е. более дорогостоящего оборудования, постоянный рост в последние годы затрат на энергоресурсы, высокий уровень налогообложения. Современные технологии

позволяют снизить расходы на сбор вторичного ПЭТ до 50 % себестоимости промежуточного продукта переработки ПЭТ, используя так называемые «флекссы» - хлопья размером 5-10 мм различной степени чистоты. Частично вторичный полиэтилентерефталат собирается и заготавливается на промышленных предприятиях, где образуются производственные отходы в процессе переработки сырья в изделия. Однако основной объем сбора приходится на бывшие в употреблении ПЭТ-бутылки. Первичную сортировку ПЭТ-бутылок проводят в приемных пунктах и на мусоросортировочных заводах, а также на свалках, при этом основное внимание уделяется сортировке по цвету. Идентификация бутылок, не вызывает затруднений поскольку все бутылки из-под напитков изготовлены из ПЭТ, а на бутылках из-под других жидкостей, изготовленных из ПЭТ, нанесена маркировка – знак рециклинга с цифрой "1". Собранные бутылки обычно прессуются в кипы, и отправляются на переработку.

4. Основные направления переработки вторичного ПЭТ.

Выделяют несколько основных направлений переработки вторичного полиэтилентерефталата, которые условно можно разделить на три основные группы: механические, химические и термические (таблица № 1)

Таблица № 1

Способ переработки ПЭТ отходов	Степень загрязнения отходов ПЭТ	Доля по способу переработки %	Область применения после процессов рециклинга
Механический	Низкая/Средняя	65 - 70	Волокно, пленка, монополь, тара, шинный корд, стреп лента, шпагат, конструкционный пластик
Химический	Средняя/Сильная	5 - 10	Волокно, пленка, монополь, тара, шинный корд, стреп лента, шпагат, конструкционный пластик, сырьё для синтеза
Термический	Средняя/Сильная	15 - 20	Пиролиз/Жидкое топливо/Тепловая энергия

Рассматривая варианты утилизации или рециклинга ПЭТ можно выделить следующие направления:

Захоронение. Самый без перспективный вариант, поскольку ценное полимерное сырье закапывается, а огромные территории становятся непригодными для строительства и сельскохозяйственных нужд.

Сжигание. Этот метод активно используют, например, в США, а вырабатываемая при этом энергия используется для нужд населения. Метод экологически небезопасен. Кроме того, сжигание не является экономически целесообразным.

Радиодеструкция. Метод подразумевает разрушение химических связей макромолекул полимеров с помощью нейтронов, гамма-излучения, бета-частиц, что способствует процессам фото- и термоокислительной деструкции, и образованию низкомолекулярных продуктов, которые могут быть задействованы в биоциклических процессах. В России этот метод практически не используется.

Термическое разложение. Термическое разложение способ утилизации вторичного полимерного сырья, при котором оно «распадается» на низкомолекулярные соединения. Сюда относятся: пиролиз и каталитический термолиз. Так, в США при переработке пластиковой тары из ПЭТ получают мономеры – диметилтерефталат и этиленгликоль, которые, в свою очередь, снова применяются для получения ПЭТ.

Химический рециклинг ПЭТ - сольволиз. При сольволизе ПЭТ подвергается деполимеризации при взаимодействии с химическими веществами, такими как, метанол (метанолиз с получением мономера диметилтерефталата); этиленгликоль (гликолиз с получением мономера бисгидроэтилтерефталата); кислоты (гидролиз с получением терефталевой кислоты) или щелочи (омыление). Методы сольволиза достаточно энергоемки, требуют высокотехнологичного оборудования и поэтому весьма дорогостоящи. Однако эти методы дают возможность использовать сырье более низкого качества, поскольку химические процессы позволяют производить дополнительную очистку. Данное направление предполагает, например, проведение процесса деполимеризации отходов ПЭТ нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, снова идущих на синтез ПЭТ. Процесс является непрерывным. Это наиболее распространенный, экономичный и безопасный для окружающей среды способ переработки отходов ПЭТ. Распространенным способом химической переработки отходов полиэтилентерефталата является гликолиз и поликонденсация вторичного ПЭТ с добавлением ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов с целью получения сравнительно недорогой ненасыщенной полиэфирной смолы. Процесс деполимеризации является относительно дорогим способом переработки вторичного ПЭТ поскольку предполагает значительные энергетические затраты или использование дорогих химических продуктов. Продукты деструкции ПЭТ из устаревших отходов широко используют снова в синтезе ПЭТ, для получения пластификаторов, лаков, материалов для покрытий и др.

Грануляция. Для переработки ПЭТ-отходов используют дробилки, мельницы, агломераторы, экструдеры. Под механическим и тепловым воздействием отходы

переходят в вязкотекучее смолоподобное состояние. На выходе из экструдера расплав продавливают через калибровочные отверстия и нарезают на гранулы, которые затем охлаждаются. Процесс проводят с использованием различных стабилизаторов, модификаторов, удлинителей молекулярной цепи, красителей и других добавок, повышающих качество гранулята. Вторичный полиэтилентерефталат может быть использован в качестве добавки для улучшения физико-механических или электромеханических характеристик другого полимера.

Агломерация. Равномерность загрузки пленочных отходов в перерабатывающее оборудование после промывки обеспечивается агломерацией. При агломерации из пленки получают окатыши произвольной формы с достаточно высокой насыпной плотностью и хорошей сыпучестью. Агломерация менее энергоемка, чем грануляция и поэтому позволяет снизить расходы на подготовку материала к дальнейшей переработке. Кроме того, агломерация протекает без изменения молекулярной массы материала при этом в процессе агломерации возможно введение в полимер красителей, удлинителей молекулярной цепи, стабилизаторов, наполнителей. Наиболее эффективны дисковые агломераторы непрерывного действия, когда отходы ПЭТФ, измельченные до размера хлопьев 5-10 мм, непрерывно подаются в зону агломерации.

Экструзия. Распространенный способ переработки измельченных отходов полиэтилентерефталата с использованием как одно-, так и двухшнековых экструдеров. ПЭТ перерабатывается литьем под давлением во всех типах литьевых машин, предназначенных для переработки термопластов. Отмечено, что применение соэкструзии смесей из переработанного вторичного и первичного ПЭТ улучшает реологические свойства вторичного полимера и делает его более пригодным для выдува. Возможен вариант, когда для литья ПЭТ смешивают с полиэтиленом низкого и высокого давления и модификаторами длины молекулярной цепи до получения композиции, по свойствам близкой к литьевому лавсану с температурой расплава - 250-260 °С. Полностью аморфная структура получается при температуре формирующего инструмента 50°С. Аморфные изделия обладают лучшей стойкостью к ударным нагрузкам, но более низкой температурой эксплуатации. Переработка «бутылка-в-бутылку» (bottle-to-bottle). Этот способ объединяет все методы получения продукта, который можно снова использовать для производства пищевой упаковки и бутылок для напитков. Несмотря на то, что в странах Европы рециркуляция "бутылка в бутылку" осваивается относительно недавно (упаковка, изготовленная из вторичного продукта, который можно снова использовать для производства пищевой тары, в соответствии с законодательством ЕС запрещалась) достигла 500 тыс. тонн в год, в США данный вид переработки развивается уже в течение многих лет и более развит чем в Европе. При переработке по принципу «бутылка в бутылку» может применяться так называемая «многослойная технология», когда вторичный полиэтилентерефталат оказывается между двумя слоями первичного полимера. Многослойные бутылки могут содержать до 50 % вторичного ПЭТ, причем отдельные емкости могут включать и большие количества вторичного материала. Эта технология используется сегодня во многих странах, таких как Швейцария, Швеция и США.

Современные методы переработки вторичного полиэтилентерефталата постоянно расширяются созданием новых технологий и усовершенствованием действующих.

Перспективные направления рециклинга ПЭТ за счет создания на его основе нано композитных материалов с использованием различных нано наполнителей (органомодифицированные алюмосиликаты, нанотрубки, фуллерены, кальциты и др.) или методом переэтерификации вторичного ПЭТ ди- и триэтиленгликолем с целью получения низкоплавких сополиэфиров.

Особое внимание при переработке вторичного полиэтилентерефталата уделяется очистке отмывке и сортировке ПЭТ-отходов, поскольку это позволяет значительно повысить качество получаемых из них изделий. Поэтому технологии этих процессов постоянно совершенствуются. Наиболее простым и экономичным способом очистки принято считать отмывку отходов ПЭТ в водных и неводных средах на аппаратах непрерывного или периодического действия. Обычно, очистка ПЭТ-отходов производится в две-три ступени, затем очищенный материал измельчается и сушится до 0,6-0,8 % остаточной влажности. Еще недавно считалось, что чем больше воды используется в процессе очистки вторичного ПЭТ, тем лучше отмывается материал. Поэтому широкое распространение получили «мокрые» дробилки (материал попадает в воду уже на этапе предварительного дробления), пропитывающие шнеки (транспортируют предварительно замоченный в воде материал), многоэтапные моечные комплексы периодического действия. В итоге требуемая чистота материала достигалась большим потреблением воды, а, следовательно, и использованием сложнейшей системы водоочистки.

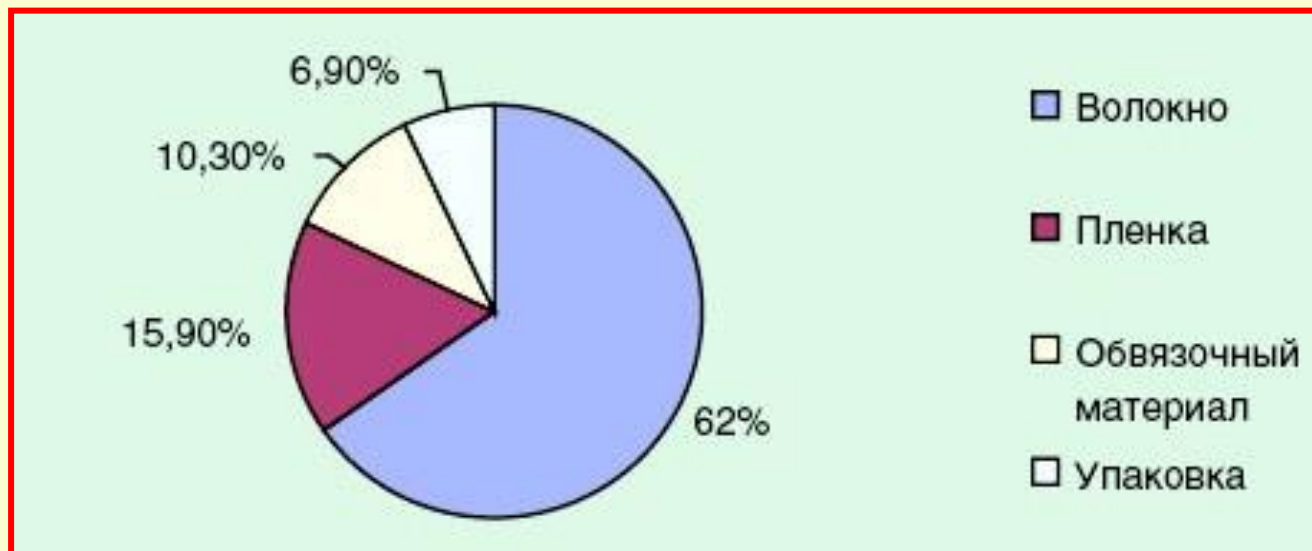
Компания "**B+B Anlagenbau GmbH**" предложила оригинальную «сухую» технологию очистки ПЭТ-отходов. Разработанное компанией устройство очищает материал на 96% уже на сухом этапе переработки, что позволяет снизить потребление воды, как минимум, в два/три раза (как следствие, снижаются и расходы на водоочистку). Высокая степень очистки достигается за счет использования повышенного трения предварительно измельченных ПЭТ-отходов (флекссы, хлопьев), что приводит дальнейшему извлечению основной массы поверхностных загрязнений (песок, пыль, бумага, этикетки, часть клея)

Бывшие в употреблении изделия из ПЭТ пройдя все стадии переработки могут быть использованы вторично не только в изделиях бытового назначения, но и в пищевой промышленности. Во многих странах принимаются государственные программы по решению проблем, связанных с рециклингом ПЭТ. В Европе и США существуют национальные программы по переработке тары и упаковки из полиэтилентерефталата. В западной Европе каждая третья ПЭТ бутылка изготовлена с применением вторичных материалов.

5. Область использования вторичного ПЭТ.

Направления роста в ближайшее десятилетие использования вторичного полиэтилентерефталата ПЭТ (PET) представлены на диаграмме 2.

Диаграмма № 2.



Область применения перерабатываемых ПЭТ-отходов определяется их молекулярными весами, которые рассчитываются исходя из их характеристической вязкости. В таблице № 2 приведен диапазон ее значений для различных областей применения ПЭТ.

Таблица № 2.

Характеристическая вязкость ПЭТ в зависимости от области применения.

Область применения	Вязкость
Намотка (волокно)	0,65-0,75
Выдув (бутылка)	0,75-0,85
Намотка (шинный корд)	0,35-0,50
Melt-blown	0.35-0.80
Экструзия (пленки)	0,75-0,85

Из диаграммы №2 выделим важную область применения вторичного ПЭТ-производство волокон. Как пример, в США и Западной Европе основная масса ПЭТ-бутылок идет на получение волокон и нетканых материалов. Это обусловлено тем, что в процессе вторичной переработки вязкость бутылочных марок ПЭТ существенно снижается (с 0,8 до 0,35 – 0,45), особенно при недостаточной сушке материала. Тем не менее, ПЭТ-волокно, формируемое из вторичной основы, имеет механические свойства, удовлетворяющие условиям производства широкой гаммы продуктов: текстиль, тканые основы для производства одежды и ковровых покрытий для жилых и офисных помещений, обивки для автомобилей, мебельных тканей. Процесс формирования волокна

требует от пластифицируемого вторичного полимера тех же реологических свойств (градиента скорости потока и не изотермального вытягивания), которыми обладает первичный полимер. Волокнистый материал, полученный из вторичного полиэтилентерефталата, можно использовать в качестве сорбента на очистных сооружениях, в качестве утеплителя или наполнителя.

Волоконные полотна из ПЭТ, изготовленные по технологии " melt-blown", применяются для производства шумоизолирующих материалов, геотекстиля, фильтрующих и абсорбирующих элементов, синтепона. Около 80 % всего вторичного европейского ПЭТ уходит на производство волокон. Волокна большого диаметра используются как утеплитель спортивной и зимней одежды, спальных мешков и как наполнитель для мягких игрушек. В Китае, признанном центре текстильной индустрии, также активно развиваются технологии переработки вторичного ПЭТ в волокно. Например, китайская компания " Jianguyin Changlong Chemical Fiber Co., Ltd.", активно продвигает технологии производства полиэфирного волокна из ПЭТ-отходов как на внутреннем, так и на российском рынке. По мнению руководства компании, этот бизнес выгоден в экономическом и социальном плане. Реологические и физико-механические свойства вторичного ПЭТ позволяют использовать его при изготовлении емкостей для мощных средств, что делает его хорошей альтернативой поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Вторичный ПЭТ обычно применяется для изготовления упаковки, не предназначенной для хранения пищевой продукции и напитков. Однако некоторые компании разработали так называемые суперчистые технологии вторичной переработки ПЭТ (Super-Clean-Recycling) и уже применяют их в промышленном производстве бутылок для напитков. Кроме того, вторичный ПЭТ можно использовать в качестве сырья при производстве клеев, эмалей.

ПЭТ находит широкое применение в производстве конструкционных материалов для строительства, композиционных материалов для машиностроительной и других отраслей промышленности. В России разработана и запатентована промышленная технология получения различных композиционных материалов на основе вторичного полиэтилентерефталата с различными наполнителями (кальциты, древесные опилки, отсеvy гравийного производства, бой стекла, пылевидная зола ТЭЦ). Эксплуатационные свойства таких композитов (таблица №3) позволяют изготавливать из них такие изделия, как кровельная черепица, тротуарная плитка, листовые материалы и т.д.

Общие физико-механические и функциональные свойства строительных материалов на основе ПЭТ, в зависимости от материала наполнителя.

Таблица 3

Модуль упругости (испытания на сжатие)	350 - 1000 МПа
Предел прочности на сжатие	50 - 75 МПа
Твердость (HRB)	60 - 80
Плотность	1,2 - 1,8 г/куб.см
Теплопроводность	0,13-0,21 Вт/К
Водопоглощение	Не более 0,6%
Морозостойкость	Не менее 200 циклов

Кроме того, из отходов ПЭТ и минеральных наполнителей (золы, песка) получают полимербетон - прочный и долговечный материал, который имеет разнообразное применение. Оптимальное соотношение наполнителя и смолы составляет от 6:4 до 9:1. Благодаря высокой теплотворной способности вторичный ПЭТ может быть использован и в качестве добавки к твёрдому топливу для промышленных установок. ПЭТ находит применение в изготовлении автомобильных компонентов, электротехнических изделий, различной фурнитуры методом литья под давлением. Классическими стали такие продукты и вторичного ПЭТ, как лист (для производства пластмассовых коробок и контейнеров) и бандажная лента (для промышленных целей). Приблизительно 9 % общего объема использования вторичного ПЭТ занимают различные контейнеры и пластмассовые коробки.

6. Развиваемые направления рециклинга ПЭТ.

Для решения задачи рециклинга полиэтилентерефталата проводятся широкие исследования в области модификации и применения следующих подходов:

1. Применение удлинителя цепи, введенного в небольших количествах от 0,5 до 3%, позволяет восстанавливать и повышать исходные значения молекулярной массы. Одним из возможных методов рециклинга вторичного полиэтилентерефталата является его химическая модификация посредством введения в полимерную матрицу ПЭТ в процессе переработки **удлинителей молекулярной цепи**, различных модификаторов. Такие модификаторы являются бифункциональными органическими соединениями, т.к. имеют по две расположенные в плоскости бензольного кольца активнее группировки. Плоское пространственное расположение гетероциклов и их напряженное состояние способствует внедрению модификаторов в структуру полимеров при переработке.

Стабилизирующее действие таких модификаторов при термической, термоокислительной и термогидролитической деструкции термопластов основано на их взаимодействии с концевыми функциональными группами гетероцепных полимеров, поэтому вторичная переработка полиэтилентерефталата с добавлением таких модификаторов позволяет добиться удлинения цепи, увеличения молекулярной массы, снизить чувствительность к действию высоких температур и влаги при переработке. Химическую модификацию исходных и вторичных полимеров можно проводить в статических условиях, что позволяет определиться в выборе вида и концентрации модификаторов. В динамических условиях можно оценить эффективность выбранных модификаторов по расчётным значениям средне вязкостной молекулярной массы. Исследования показали, что оптимальным количеством вводимых модификаторов удлинителей молекулярной цепи для вторичного ПЭТ является 1,5-2% масс.

При изучении реологических свойств модифицированных таким образом полимеров обнаружено увеличение молекулярной массы вторичного ПЭТ на 50- 100% , которое объясняется химическим взаимодействием активных гетероциклов модификаторов-удлинителей молекулярной цепи с концевыми группами модифицируемых термопластов. Увеличение молекулярной массы вторичного ПЭТ обусловлено тем, что в условиях переработки (экструзия, литьё под давлением, прессование) при термическом воздействии происходит раскрытие активного цикла модификатора с последующим взаимодействием его по концевым гидроксильным группам полимеров. Введение в состав

вторичного полиэтилентерефталата специально подобранных удлинителей цепи приводит к повышению температуры начала термоокислительной деструкции. Поглощение кислорода начинается после прохождения периода индукции и с низкой скоростью с начала момента окисления. Увеличение продолжительности течения реакции окисления и низкая её скорость на глубоких стадиях (после завершения периода индукции) при введении в состав полимеров реакционноспособных химических модификаторов приводит к повышению устойчивости этих полимеров к термоокислительной деструкции. Пики на кривых ТГ и ДТА, соответствующие термоокислительной деструкции, смещаются в высокотемпературную область и практически полностью накладываются на максимум пиролитического разложения полимеров. Уменьшение скорости развившегося автоокисления модифицированных вторичных полиэтилентерефталатов обусловлено их участием в реакциях без образования активных радикалов и подавлением вырожденного разветвления цепей окисления.

2. Метод твердофазной поликонденсации гранулированных вторичных полиэтилентерефталатов. В зависимости от природы используемых реагентов и температуры процесса можно выделить следующие разновидности твердофазной поликонденсации:

- поликонденсация в твердой фазе, т.е. поликонденсация при температурах ниже температуры плавления, как мономеров, так и полимера. В этом случае на протяжении всего процесса подвижность всех реагирующих молекул ограничена;
- поликонденсация олигомеров в твердой фазе, т. е. поликонденсация при температурах выше температуры плавления мономеров, но ниже температуры размягчения полимера. В этом случае начальная стадия поликонденсации протекает в расплаве, твердофазной является вторая стадия - поликонденсация олигомеров;
- трехмерная поликонденсация, особенно ее глубокие стадии, также может рассматриваться как разновидность твердофазной поликонденсации, так как реакционноспособные концы макромолекул оказываются малоподвижными, вследствие закрепления их в жесткой трехмерной полимерной сетке;
- реакционное формование - поликонденсация, протекающая в твердых смесях (или почти твердых), которым придана форма будущего изделия.

При поликонденсации олигомеров процесс протекает в две стадии. В начале поликонденсации в расплаве или растворе получают сравнительно низкомолекулярные полимеры-олигомеры (преполимеры, форполимеры). Дальнейшую их поликонденсацию проводят уже в самой твердой фазе. Таким образом, поликонденсация в этом случае протекает при температуре выше температуры плавления мономера, но ниже температуры плавления полимера. Структурные факторы при твердофазной поликонденсации, связанные со строением мономеров, не играют роли; большое значение приобретает строение молекулы олигомера, особенности конформационного строения полимера цепи и его надмолекулярная структура. При исследовании поликонденсации олигомеров полиэтилентерефталата было установлено, что значительное влияние на процесс роста цепи из олигомеров оказывает дисперсность их частиц. С уменьшением размера твердых частиц олигомеров существенно возрастает молекулярная масса образующегося полиэтилентерефталата. При поликонденсации в твердой фазе возникают некоторые противоречия: для ускорения процесса следует повышать температуру синтеза, при этом повышение температуры приводит к слипанию частиц порошка. Для этого разработаны меры по предотвращению слипаемости частиц

порошка предполимера: обработка частиц полиэтилентерефталата органическими жидкостями, вызывающими их кристаллизацию после которой частицы не слипаются; интенсивная вибрация для предотвращения слипаемости на ранних стадиях; использование добавок инертных мелкодисперсных порошков (от 0,1% до 10% от массы полимера). Перед твердофазной поликонденсацией полученный форполимер измельчают и подвергают предварительной термической обработке при определенной температуре, которая ниже температуры плавления форполимера, в потоке инертного газа или в вакууме. Термическую обработку проводят для повышения кристалличности и сокращения времени проведения твердофазной поликонденсации. Для более эффективного проведения реакции получения форполимера необходимо использовать катализаторы. В качестве катализатора могут быть использованы различные соединения титана, оксид цинка, ацетат цинка и ацетат марганца. Наиболее эффективно используются органические соединения титана: тетрабутилтитан, тетрапропилтитан, тетраэтилтитан, тетраметилтитан и четыреххлористый титан. Катализатор вводится в соотношении 10-100 ч. на 1000 ч. полимера, предпочтительней 25-250 ч. Дополнительно катализатор может быть введен в течение реакции. Когда добавлен катализатор, предварительная термообработка не обязательна.

3. Рециклинг ПЭТ за счет создания на его основе nano композитных материалов. Процесс формирования nano композита протекает через ряд промежуточных стадий. На первой стадии происходит образование тактоида и полимер окружают частицы и агломераты nano наполнителя. На второй стадии происходит проникновение полимера в межслойное пространство nano наполнителя, в результате чего происходит раздвижение слоев nano наполнителя. Дальнейшее увеличение расстояния между слоями (третья стадия) приводит к частичному расслоению и дезориентации nano слоёв. На последней стадии происходит эксфолиация. При образовании композита, структура которого преимущественно состоит из тактоидов, основные его характеристики лежат в том же диапазоне, что и у обычных nano композитов. Кроме этого случая можно выделить два других типа структуры композитов. Первый обладает структурой, в которой полимерные цепи интеркалированы в межслоевое пространство nano наполнителя, при этом формируется упорядоченная многослойная система, собранная из чередующихся полимерных и слоев nano наполнителя. В композитах со структурой второго типа слои nano наполнителя, полностью и однородно диспергированы в полимерной матрице, формируется эксфолированная структура. Структуру nano композитов определяют методом рентгеноструктурного анализа. Сдвиги характерных для nano наполнителя пиков в область малых углов, подтверждает получение интеркалированного nano композита, в котором хорошо сохраняется повторяющаяся многослойная структура. Отсутствие характерного для nano наполнителя пика из-за большего расстояния между слоями или из-за того, что разупорядочены, означает формирование эксфолированного nano композита. Для подтверждения данных получаемых рентгеноструктурным анализом используют растровую и трансмиссионную микроскопии. В nano композитах одновременно могут сосуществовать все указанные структуры, это зависит от степени распределения nano наполнителя в полимерной матрице. Исследования показали, что nano композитные материалы на основе вторичного ПЭТ и nano наполнителей обладают комплексом эксплуатационных характеристик, способных обеспечить их применение в различных областях промышленности. Особенностью таких nano композитов является повышенная огнестойкость и высокие, по сравнению с чистым ПЭТ барьерные свойства по отношению к кислороду и углекислому газу.

7. Итог проведенного анализа переработки и рециклинга ПЭТ(РЕТ).

Проведенный анализ основных перспективных и развивающихся направлений переработки и использования вторичного полиэтилентерефталата выявляет такие подходы к вопросу рециклинга вторичного ПЭТ, как применение удлинителей молекулярной цепи, метод твердофазной поликонденсации, а также при рециклинге ПЭТ создания на его основе nano композитных материалов с использованием nano наполнителей от углеродных трубок до органомодифицированных алюмосиликатов.

Анализ состояния и перспектив переработки и рециклинга полиэтилентерефталата в России произведен из открытых источников данных и на основании исследовательских разработок и производственных опытных работ, проведенных производственным предприятием ООО "КомПласт" в период с 2013 г. по 2018 г.

