

## Аннотация

Изучена возможность модификации рецептур полихлоропреновых клеев дешевыми химическими материалами. Введение наполнителя в рецептуры кроме технологических, экономических и прочностных преимуществ наполненных полихлоропреновых клеев позволило решить задачу по сокращению выбросов в атмосферу

Применение полимера ХТ в рецептурах полихлоропреновых клеев позволило улучшить их прочностные свойства и снизить себестоимость.

## Summary

The possibility of modification of polychloroprene glues with cheap chemicals has been studied. The addition of filling to compositions has some technological and economical advantages and allowed minimizing the throwing to atmosphere.

Application of XT polymer in composition of polychloroprene glues allowed to improve their firm and to decrease their prime.

УДК 678.5.067.002.8

**ТЕРМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ОТХОДОВ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

***В.Т. Липик, В.Н. Марцунь***

*Учреждение образования «Белорусский  
государственный технологический университет»*

Проблема переработки бытовых отходов пластмасс остро стоит на сегодняшний момент, поскольку значительная их часть не перерабатывается, а складывается на полигонах. Это связано с тем, что быстрый рост индустрии пластических материалов существенно опережает развитие инфраструктуры переработки пластмассовых отходов. В настоящее время в мире накапливается ежегодно до 20 млн. т. отходов пластмасс. Из них 15-30% по массе подвергается рециклингу, 20-40% сжигается, а остальные 35-70% складывается на полигонах. В значительной степени это касается отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полимера, широко используемого для изготовления упаковочных материалов. Отличительной особенностью данных отходов является то, что они представлены главным образом в виде предметов с большим объемом и малой массой, что затрудняет их сбор, перевозку, сортировку. Полагают, что к 2005 г. мощности по производству ПЭТФ возрастут до 10 млн. т. в связи с ожидаемым ростом спроса на него, обусловленного расширяющимся использованием этого вида пластмасс, в частности для производства бутылированной тары.

Собранные и отсортированные отходы ПЭТФ могут использоваться неоднократно. Существует множество способов переработки отходов ПЭТФ. Продукты деструкции ПЭТФ из устаревших отходов широко используют для получения пластификаторов, лаков, материалов для покрытий и др. Известны способы переработки отходов ПЭТФ методом гидролиза и гликолиза. Особенно эффективным является вариант, по которому отходы ПЭТФ смачиваются в этиленгликоле и затем деполимеризуются в экструдере при давлении 1,4- 2,1 МПа. С помощью центрифугирования дигликольтерефталат отделяют от олигомеров, которые снова можно использовать для поликонденсации [1].

Самым распространенным методом переработки отходов ПЭТФ является их расщепление с помощью метанола - метанолиз. Процесс протекает при температуре выше 150°C и давлении 1,5 МПа, ускоряется катализаторами переэтерификации. Выход диметилтерефталата достигает 85%[1].

Но существует категория отходов ПЭТФ, который подвергся значительным процессам старения, загрязнен, содержит посторонние включения. Склаживать такого рода

отходы полимерных материалов на полигонах не представляется целесообразным, поскольку сроки их распада измеряются десятилетиями. Продукты гликолиза и гидролиза таких отходов загрязнены, поэтому в данном случае целесообразно применять термические методы утилизации. Но при сжигании и пиролизе отходов пластмасс в атмосферу выделяется значительное количество загрязняющих веществ. Так, например, при горении ПЭТФ в окружающую среду выделяется больше полихлорированных dibензодиоксинов и dibензофуранов, чем при горении полистирола или полиэтилена [2]. Состав продуктов горения и пиролиза ПЭТФ не достаточно изучен. Авторы [3,4] установили, что при термодеструкции ПЭТФ выделяются метан, ацетальдегид, бензол, этилен, диоксид углерода. При этом, исходя из структурной формулы ПЭТФ, очевидно, что помимо вышеприведенных соединений, при термодеструкции данного полимера должны выделяться ароматические и полициклические ароматические вещества.

Как альтернативный вариант сжиганию и химической переработке отходов ПЭТФ может выступать термическая переработка, позволяющая получать энергию и химические вещества. Теплотворная способность пиролизных газов составляет 40 - 44 кДж/м<sup>3</sup>. Пиролизный углерод может быть использован как наполнитель или сорбент. Пиролизные масла, богатые алифатическими и ароматическими углеводородами, пригодны для дальнейшей химической переработки. Поэтому представляет интерес исследования процессов горения и пиролиза с целью переработки ПЭТФ и установления влияния процессов термической переработки ПЭТФ на окружающую среду.

В качестве предмета исследований использовали отходы бесцветной бутилированной ПЭТФ тары. Исследования проводили в лабораторной пиролитической установке с температурным диапазоном от 300 до 1000°C. Исследование состава продуктов термодеструкции ПЭТФ было проведено на хроматомасс-спектрометре HP 6890 SERIES GC System фирмы HEWLETT PACKARD на капиллярной колонке, длиной 60 м, диаметром 0,25 мм, со стационарной фазой HP-5MS (Crosslinked 5% PH ME Siloxan). Температура термостата колонки изменялась в процессе анализа от 50 до 300°C со скоростью 5°C/мин. В качестве газа носителя использовался гелий с расходом 1л/мин. Температура инжектора – 320°C. Для исследования состава газовой фазы применяли также газовый хроматограф Цвет-800 с пламенно-ионизационным детектором, с пределом детектирования  $4 \cdot 10^{-12}$  г/см<sup>3</sup>. Разделение продуктов пиролиза и горения ПЭТФ осуществлялось на капиллярной колонке длиной 60 м. В качестве газа носителя использовался азот, расход которого составлял 30 мл/мин. Расход воздуха – 300 мл/мин, водорода – 30 мл/мин. температура детектора – 290°C, температура колонок термостата изменялась от 50 до 280°C со скоростью 5°C/мин.

Объектом исследования была газовая фаза и твёрдый остаток при пиролизе ПЭТФ. Состав газовой фазы достаточно изучен и простейшие составляющие её углеводороды известны. Хотя в составе газовой фазы должны присутствовать продукты неполной термодеструкции ПЭТФ, поскольку полимер горит с большим выделением тепла (44 МДж/кг) и при активном горении происходит выброс продуктов неполной термодеструкции. Помимо этого термодеструкция ПЭТФ происходит вследствие гомолитического разрыва сложноэфирных, а не углерод-углеродных связей [5], поэтому можно предположить, что в продуктах горения и пиролиза должно содержаться значительное количество ароматических и полициклических ароматических углеводородов сложного состава. Известно, что реакции гидролиза оказывают большое влияние на процесс деструкции ПЭТФ, в результате которых должны образовываться полициклические ароматические вещества [6]. Охлаждением газовой фазы разделили продукты термодеструкции ПЭТФ на газовую, жидкую фазы и твёрдый остаток или золу. Массовое соотношение между выделенными фазами приведено на рис.1. В составе газовой фазы продуктов горения и пиролиза ПЭТФ обнаружены: CO, CO<sub>2</sub>, метан, этилен, ацетальдегид, бензол, ксилол, стирол, ацетофенон, хинолин, фталевый ангидрид, фталевая кислота и др вещества. Состав продуктов термодеструкции изменялся в зависимости от времени термообработки. Наибольшей массовой выход углеводородов в газовой фазе

наблюдался для времени термообработки 20-60 с, соответственно уменьшаясь с ростом температуры от 350 до 950°C.

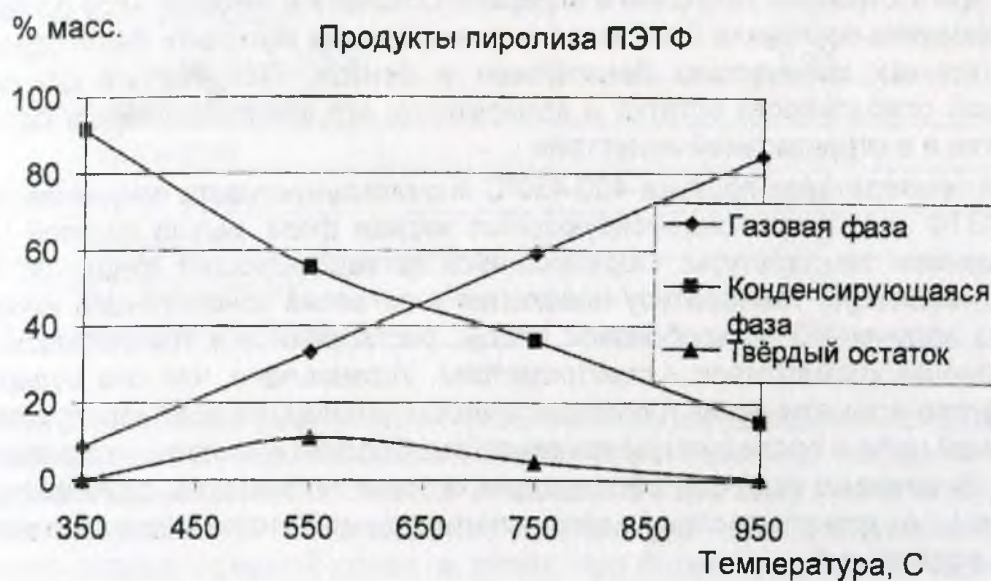


Рисунок 1 - Фазовый состав продуктов пиролиза ПЭТФ

Значительную массовую часть углеводородных продуктов разложения ПЭТФ составляют ацетальдегид (до 80%) и этилен (до 20%), что создаёт предпосылки для их дальнейшего использования. Типичная хроматограмма продуктов пиролиза ПЭТФ после отделения конденсирующейся фазы представлена на рис. 2.

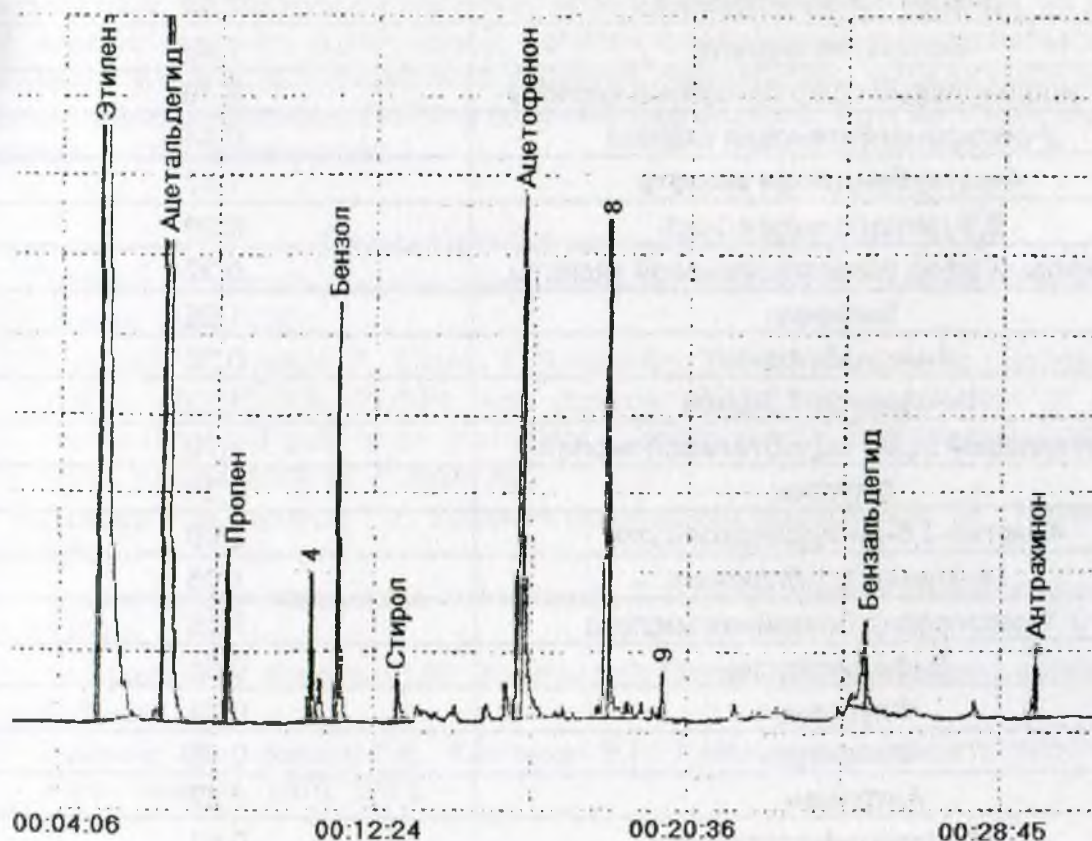


Рисунок 2 - Хроматограмма продуктов пиролиза ПЭТФ при 800°C.

Твёрдый зольный остаток, образующийся в небольших количествах, был исследован на содержание веществ, способных экстрагироваться из него. Как было установлено, при экстракции толуолом в аппарате Сокслета в течение часа потеря массы данного продукта составила 0,1% масс, а в толуольном экстракте были обнаружены в незначительных количествах бензофенон и бензол. Полученные данные говорят о большой стабильности остатка и возможности его использования в дорожном строительстве и в строительной индустрии.

При температурах порядка 400-450<sup>o</sup>C значительную часть продуктов термодеструкции ПЭТФ составила конденсирующаяся жидкая фаза, выход которой уменьшался с повышением температуры. Образующийся затвердевающий конденсат белого цвета имеет невысокую температуру плавления и по своей консистенции напоминает воск. Анализ полученной воскообразной массы, растворённой в трихлорметане проводили при помощи хроматомасс – спектрометрии. Установлено, что она содержит большое количество ароматических и полициклических углеводородов – продуктов распада полимерной цепи и последующей конденсации. Следует отметить, что в составе воска не было обнаружено веществ, обладающих острым токсическим действием, что создаёт предпосылки для его последующего использования. Состав воскообразной массы приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Полициклические ароматические соединения воскообразного вещества, образовавшегося при термодеструкции ПЭТФ

Вещества	% масс.
Ацетофенон	30,28
Фениловый эфир бензойной кислоты	19,28
Нафталин	2,55
Этанон-1,4-метилфенил	2,12
Бензойная кислота	7,48
4-метилфениловый эфир бензойной кислоты	9,19
2-оксофенилбутеновая кислота	0,94
4-метилбензойная кислота	1,17
2,3-дигидро инден-1-ол-	0,28
Метилвый эфир фенилпропеновой кислоты	0,37
Бифенил	1,09
4-метилбифенил	0,32
1Н-изоинол-1,3-дион	1,33
Диметилвый эфир терефталевой кислоты	1,70
Флуорен	0,21
4-метил-2,6-дигидроксихинолин	2,68
4-этинил 1,1-бифенил	1,05
2-1-оксопропил бензойная кислота	7,06
Дифенилэтилен	0,51
Флуоренон	0,74
Фенантрен	0,38
Антрацен	0,37
1,1-бифенил-4-илэтанон	0,41
Фенилбензгидрозин	0,49
1,1-бифенил-3-карбоксильная кислота	0,49
Фенилнафталин	0,45

Продолжение табл. 1

Флуорантен(пирен)	0,56
Флуорен-9-фенил	0,41
Терфенил(изомеры-3,2-3,4)	0,25
Дибензоатэтандиол	0,18
Вещества	% масс.
2-гексилловый эфир фталевой кислоты	0,35
Бинафталин	2,02
Динафталинбензил	2,40
Не идентифицировано	0,89

Очевидно, что состав конденсирующейся фазы обусловлен реакциями конденсации и межмолекулярной сшивки, происходящими скорее всего хаотично, поскольку большинство обнаруженных соединений состоит из осколков мономера ПЭТФ, соединённых различными способами. В зависимости от температуры термодеструкции происходит изначально разрыв эфирной связи, а затем, при более высоких температурах (500-700<sup>o</sup>C) разрываются углерод-углеродные связи с образованием бензола, толуола, фенола, ацетофенона[6]. Образующиеся радикальные частицы взаимодействуют между собой с образованием полициклических ароматических соединений, широкий спектр которых представлен в конденсирующейся фазе.

Таким образом, при разделении газовой фазы термодеструкции ПЭТФ и выделении конденсирующейся составляющей возможно получать воскообразное вещество с низкой температурой плавления, которое, может найти применение в качестве смазки, в дорожном строительстве, для изготовления клеев. Газовая фаза после отделения конденсирующейся составляющей содержит небольшое количество веществ, из которых целесообразно выделять ацетальдегид и этилен, с последующими их использованием. Применение термического рециклинга позволит переработать загрязнённые и неподлежащие сортировке отходы ПЭТФ и получить ряд веществ, которые снова можно использовать в промышленности.

#### Список использованных источников.

1. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. Л: Химия, 1987. 176 с.
2. Yasuhara A., Katami T., Okuda T., Shibamoto T. Role of inorganic chlorides in formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from combustion of plastics, newspaper, and pulp in an incinerator // Environmental Science and Technology. 2002. Vol.36. Issue 18. P.3924-3927.
3. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М: Наука, 1981. 280 с.
4. Энциклопедия полимеров. в 3-х томах. Т.1. М: Советская энциклопедия. 1972. 1224 с.
5. Званский Б.В., Карасев С.Ю., Корень А.О. Механизм термического разложения. С.21-24.
6. Алкснис А.Ф., Заиков Г.Е., Карливан В.П. Химическая стойкость полиэфигов. Рига: Зинатне, 1978. 222 с.

#### Аннотация

В работе представлены результаты исследования газовой и твёрдой фазы продуктов пиролиза отходов полиэтилентерефталата. Из газовой фазы выделена конденса-

рующая составляющая, исследован её состав и даны рекомендации по использованию продуктов пиролиза.

#### Summary

In this work the results of research of a gas and firm phase of pyrolysis products of polyethyleneterephthalate waste are submitted. the condensed component is allocated from a gas phase and its structure is investigated and recommendations on use of pyrolysis products are given.

УДК 685.34.08

### ОЦЕНКА КАЧЕСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ОБУВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*А.Н. Буркин, К.С. Матвеев, Е.А. Егорова,  
С.В. Габа, Н.А. Орехова*

*учреждение образования «Витебский  
государственный технологический университет»*

В настоящее время существует достаточное количество ресурсосберегающих технологий, ставящих своей целью рециклинг полимерных отходов с последующим вторичным использованием. Большинству из них присущ существенный недостаток, заключающийся в ориентации указанных процессов на переработку большого количества отходов. Эти технологические процессы используются, в основном, на предприятиях-производителях, и ставят своей целью переработку бракованной продукции и возврат используемых материалов в основное производство. Экономическая эффективность подобных ресурсосберегающих технологий напрямую зависит от объемов перерабатываемого сырья. По этой причине попытки использования указанных техпроцессов в условиях предприятий-потребителей продукции не приносят желаемого эффекта.

Особенно остро проблема отходов стоит перед предприятиями, занимающимися выпуском обуви. Ранее была предложена универсальная технология рециклинга отходов на самом обувном предприятии в изделия, используемые в технологическом процессе собственного или сопутствующего производства [1]. Суть универсальной технологии рециклинга заключается в создании композиционного материала, состоящего из отходов производства, при условии, что хотя бы один компонент является термопластичным материалом. Подбор различных наполнителей, в роли которых выступают термопластичные отходы, позволяет варьировать физико-механическими свойствами получаемого композита и, соответственно, его качественными показателями. В результате появляется возможность расширения сферы применения выпускаемой продукции. Этот путь является наиболее экономически целесообразным ввиду широкой гаммы материалов, применяемых на обувных предприятиях.

Основной целью проводимых исследований являлась оценка качества материалов, полученных по сокращенной технологии переработки отходов искусственных кож в подошвенный материал.

Ранее проведенные исследования [2, 3] показали, что наиболее оптимальным процессом переработки материалов является совмещение процессов термопластичной переработки (гранулирование) и формообразования (переработка гранулята в изделие) в одном процессе получения листовых материалов на шнековом экструдере, оснащенном механизмом прокатки, на котором отходы искусственных кож были переработаны в композиционный материал, пригодный для ремонта обуви и изготовления подошв.