

## ОГЛЯД СУЧАСНИХ ТЕНДЕНЦІЙ ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРІВ У ПАКУВАЛЬНІЙ ГАЛУЗІ

О. В. Пиріков, кандидат технічних наук; В. Н. Ардатов

Згідно з численними дослідженнями, в усьому світі ринок упаковки є найбільш важливим сектором у сфері споживання пластмас. Цей сектор становить третину від загальної кількості використовуваних пластмас. Ринок упаковки у всьому світі постійно зростає і споживає на сьогодні приблизно 50 млн тон пластмас. Пакувальні матеріали – це основний ринок для термопластів.

У світі відбувається стрімке зростання споживання упаковки. Його темпи становлять 5–6 % за рік, тому все більш актуальною проблемою є її утилізація. Особливо це стосується полімерної упаковки. Зберігання неутілізованих матеріалів на полігонах призведе до екологічної катастрофи. Утилізація полімерної упаковки не тільки необхідна для навколишнього середовища, але й економічно вигідна внаслідок зростання цін на сировину.

Основна частка у виробництві тари й упаковки припадає на п'ять основних видів термопластів – поліолефіни (поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), поліетилентерефталат (ПЕТФ)), пластики полістиролів (ПС), полівінілхлориди (ПВХ). Асортимент продукції, що випускається або реалізовується в пластмасовій упаковці, широкий: від ліків до крупних промислових виробів. У США більше 50 % пластмасових таропакувальних засобів використовуються для упаковки харчових продуктів і напоїв, 4 % – фармацевтичних товарів, 33 % – інших споживчих товарів (косметичних і туалетних засобів, побутових хімікатів), 13 % – промислових товарів. Тому використання пластмасової упаковки зв'язане з утворенням відходів у розмірі 40–50 кг/рік з розрахунку на одну людину.

В Україні ймовірно до 2011 р. полімерні відходи становитимуть більше 1 млн т, а відсоток їх використання досі малий. Враховуючи спе-

цифічні властивості полімерних матеріалів, – вони не піддаються гниттю, корозії, проблема їх утилізації носить, перш за все екологічний характер.

В Україні зростання виробництва полімерної упаковки відбувається в умовах відсутності власного виробництва полімерної сировини, що зумовлює гостроту питання вторинного використання полімерної упаковки. Тому необхідно розробити чітку систему, що включає такі етапи:

- організація збору відходів у населення, використовуючи для кожного виду відходів окремих сміттєвих баків;
- розділення полімерних відходів на категорії, що підлягають переробці або утилізації.

Сьогодні пріоритетним є використання відходів полімерної упаковки як вторинної сировини.

Таблиця 1

Сталий поділ ринку споживання основних полімерів

Галузі використання	Європа	США
Упаковка	38	29
Будівництво і цивільна інженерія	18	17
Автомобільна промисловість і транспорт	7	5
Електроніка і електросистеми	7	3

Необхідність упаковки обумовлена чотирма основними причинами:

1. Захисна функція упаковки:

- упаковка повинна захищати вміст від дій довкілля: пошкоджень, забруднення або витоку, забезпечувати бактерицидний захист для продуктів харчування;

- упаковка повинна захищати екологію від витоку небезпечного вмісту – отрути та

токсичних речовин;

- упаковка з пластика безпечніша, ніж скло, тому що не б'ється при перевезеннях;
- пластик краще зберігає продукт, тому що забезпечує кисневий бар'єр.

2. Пластикова упаковка найбільш містка – це одна з перших причин, через яку товари (як продукти харчування, так і хімічні речовини) пакують при перевезеннях

3. Питання естетики: пластик надає більше можливостей для того, щоб урізноманітнювати дизайн упаковки: така упаковка може бути прозорою або непроникною, розфарбованою, з металевими або дерев'яними вставками.

4. Пластик дозволяє краще інформувати про представлений продукт і приваблювати покупця, крім того, він достатньо простий у використанні.

Пакувальна галузь переважно базується на термопластах і їх похідних (табл. 2).

Реактопласти застосовуються лише в 1 % випадків виготовлення упаковки.

Полімерні композити: за статистикою упаковка з них не виробляється, якщо лише не рахувати ексклюзивних варіантів.

Каучук: у споживанні каучуку за статистикою не значиться пакувальна галузь, проте згадуються обробки для пляшок і контейнерів.

Таблиця 2

### Частка використання різних видів полімерів для виробництва упаковки

Види пакувальних матеріалів	Частка використання, %
Термопласти	95
Термореактивні полімери	1
Композитні матеріали	<1
Каучук	<1

Можливості наведених матеріалів широко відомі:

- Поліолефіни найбільш важливі і становлять 65 % пластика.
- Використовуються і інші варіанти: PET, PVC, полістирол.
- Термореактивні полімери – поліуретан використовуються лише в 1 % випадків.
- Поліакріл, поліаміди та полікарбонати використовуються лише у спеціальних випадках.
- Композитні матеріали – поліестер із скловолокна і RRIM – найбільш рідкісні у застосуванні.

Лише споживання ПВХ зменшується через посилення вимог по екології. Пластики складають 17 % всіх матеріалів, використовуваних в пакувальній галузі, в нього пакують 50 % вироблених товарів.

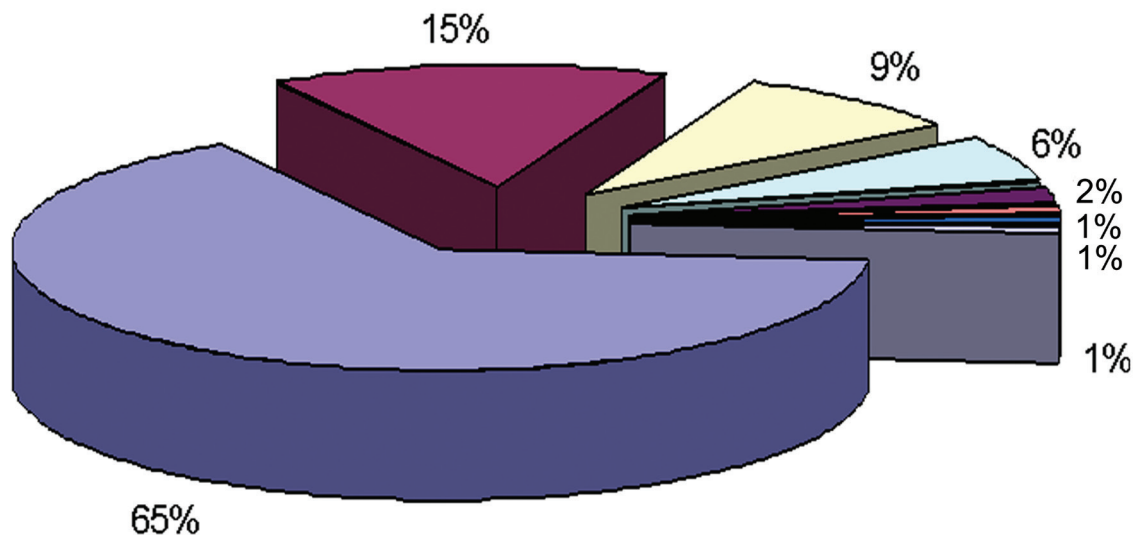


Рис. 1. Розподіл вживання різних видів полімерів в пакувальній галузі:

■ – поліолефіни; ■ – PET; ■ – PVC; ■ – PS; ■ – поліаміди; ■ – термореактивні полімери; ■ – композитні матеріали; ■ – інші

Нині існують такі способи корисного використання вторинної полімерної сировини:

- повторне використання;
- спалювання з метою здобуття енергії;
- термічне розкладання (піроліз, деструкція, розкладання до вихідних мономерів і ін.);
- вторинна переробка – спалювання. При спалюванні відбувається безповоротна втрата цінної хімічної сировини та забруднення довкілля шкідливими речовинами димових газів.

Але при використанні нового устаткування і сучасних способів фільтрації це один із перспективних способів утилізації. Чисті полімерні відходи мають енергетичну цінність у середньому на 60 % вище, ніж у вугілля.

Значне місце в утилізації вторинної полімерної сировини приділяється термічному розкладанню як способу перетворення ВПС у низькомолекулярні з'єднання. Важливе місце серед них належить піролізу.

Таблиця 3

### Утилізація пластикових відходів в країнах Європи

Країна	Загальний обсяг переробки, %	Переробка для вторинного використання, %	Енергопереробка, %
Данія	85	19	66
Германія	70	51	19
Франція	69	22	47
Італія	62	42	20
Великобританія	57	41	16

Піроліз – це термічне розкладання органічних речовин з метою здобуття корисних продуктів. При нижчих температурах (до 600 °С) утворюються здебільшого рідкі продукти, а вище 600 °С – газоподібні, аж до технічного вуглецю.

Піроліз ПВХ з додаванням відходів ПЕ, ПП і ПС при  $T = 350$  °С і тиску до 30 атм у присутності каталізатора Фріделя-Крафтса і при обробці суміші воднем дозволяє отримувати багато коштовних хімічних продуктів з виходом до 45 %, таких як бензол, толуол, пропан, кумол, альфа-метилстирол і інші, а також хлористий водень, метан, етан, пропан.

Незважаючи на ряд недоліків, піроліз, на відміну від процесів спалювання ТБО, дає можливість здобуття промислових продуктів, використовуваних для подальшої переробки.

Ще одним способом трансформації вторинної полімерної сировини є каталітичний термоліз, який передбачає застосування нижчих температур. у деяких випадках щадні режими дозволяють отримувати мономери, наприклад, при термолізі ПЕТФ, ПС і ін. Отримувані мономери можуть бути використані як сировина при проведенні процесів полімери-

зації і поліконденсації. У США з використаної ПЕТФ-тари отримують дефіцитні мономери – диметилтерефталат і етилгліколь, які знову використовуються для синтезу ПЕТФ заданої молекулярної маси і структури, необхідної для виробництва пляшок.

Повторно перероблені пластмаси можна використовувати в більшості технологічних процесів, включаючи лиття під тиском, компресійне пресування, екструзію, екструзію з роздуванням рукава, каландрування, термоформування і ротаційне формування. Проте в процесі потрібно внести ряд змін. Відновлені матеріали можуть відрізнитися за своїми властивостями від оригінальних пластмас унаслідок деструкції під час їх тривалого використання і при повторній переробці, а також через наявність домішок інших полімерів, забруднень і паперу. Визначальним чинником є джерело відновленого матеріалу, наприклад, це можуть бути промислові або побутові відходи.

Вторинні матеріали більшою мірою придатні для товарів, у яких колір виробу не критичний. Пластмаси з побутових відходів зазвичай мають різноманітні кольори та вторинний

полімер виходить темно-зеленим або чорним. При незначному забарвленні можна додавати фарбники, аби приховати вихідний колір. Ін-

шим рішенням є використання відновлених пластмас для виготовлення деталей, прихованих від оточуючих.

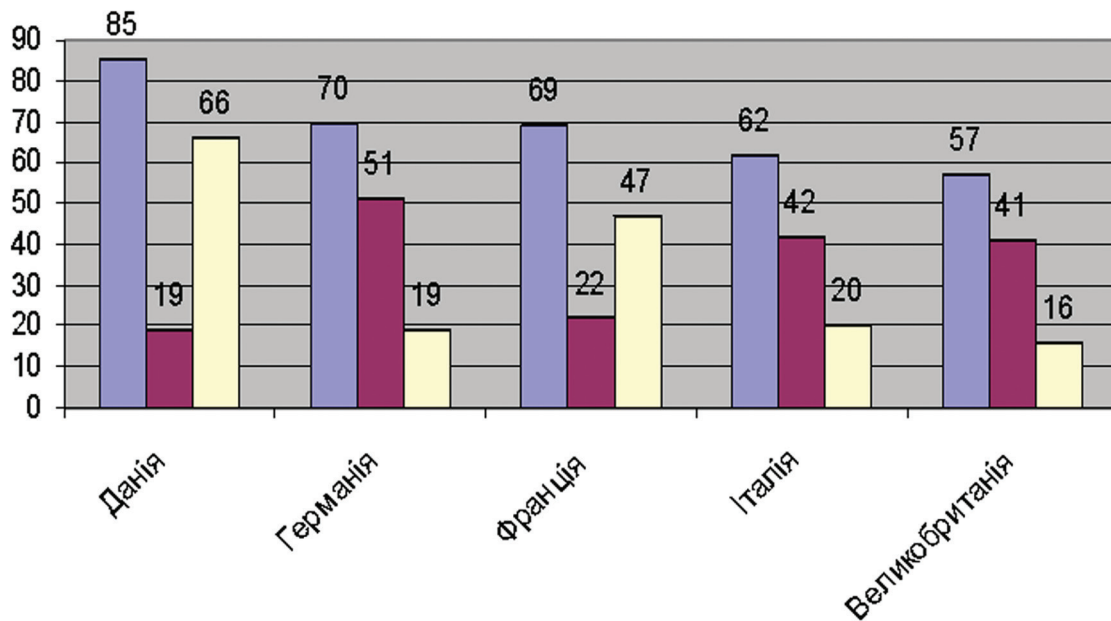


Рис. 2. Обсяги переробки полімерної упаковки у країнах Європи:

■ – загальний об'єм переробки (%); ■ – переробка для вторинного використання (%); □ – енергопереробка (%)

Найбільш відповідними технологічними процесами є ті, які мають широкий діапазон технологічних параметрів, тобто відсутня необхідність попадання у вузькі рамки специфікацій. Такими процесами є компресійне лиття, лиття під тиском і екструзія. Інші способи формування можна застосовувати лише тих випадках, коли вторинний полімер має властивості, близькі до оригінального.

Щоб забезпечити можливість введення більшої частки матеріалу, слід застосовувати спеціальні технологічні прийоми, серед яких:

- соекструзія – процес отримання багатошарового виробу із середнім шаром з відновленого матеріалу, що утворює «сандвіч» із бічними шарами з оригінального полімеру;
- багатокомпонентне литво під тиском, де відновлені полімери утворюють сердечник в товстостінному виробі, в якому стінки зроблені з оригінального матеріалу;
- екструзія і литво під тиском спінених полімерних матеріалів – тут для утворен-

ня пір у матеріалі використовуються газипороутворювачі; таким чином знижується вага виробів;

- екструзія і литво під тиском «змішаних» пластмас – технології, які успішно застосовуються при введенні значної долі ПЕ як єдиний.

Перевага цих технологій полягає в тому, що часто вони не вимагають промивання матеріалів перед переробкою, а недолік – низька міцність і висока повзучість. Дані проблеми значною мірою удається здолати, підсилюючи контроль за сировинними матеріалами, застосовуючи наповнювачі.

Вторинна переробка однорідних полімерів – відносно просте завдання, якщо їх структура збереглася і ні під час виготовлення, ні під час первинного використання не було значної деструкції. Зрозуміло, процес деструкції, наслідком якого можуть бути структурні та морфологічні зміни, спричинені зменшенням молекулярної маси, утворенням гілок, інших

хімічних груп і таке інше, призводить до істотного погіршення всіх фізичних властивостей.

Якщо вторинні матеріали, що зберегли свої властивості, можуть бути використані в тих же напрямках, що первинні полімери, то вторинні матеріали зі зниженими властивостями менш можна використовувати лише в специфічних застосуваннях. Тому при механічній повторній переробці однорідних полімерів завдання полягає в тому, аби уникнути подальшої деструкції в ході технологічного процесу, тобто уникнути погіршення властивостей кінцевого матеріалу. Цього можна досягти правильним вибором устаткування для переробки, умов переробки невіданням стабілізаторів.

Для перетворення відходів термопластів на сировину, придатну для подальшої переробки у виробі, необхідна його попередня обробка. Вибір способу попередньої обробки залежить здебільшого від джерела утворення відходів і міри їх забрудненості. Так, однорідні відходи виробництва та переробки ПЕНП зазвичай переробляють на місці їх утворення, для цього потрібна незначна попередня обробка – головним чином подрібнення і грануляція.

Відходи у вигляді виробів, що вийшли з ужитку, вимагають ґрунтовнішої підготовки. Попередня обробка відходів сільськогосподарської плівки ПЕ, мішків з-під добрив, відходів із інших компактних джерел, а також змішаних відходів включає такі етапи: сортування (груба) і ідентифікація (для змішаних відходів), подрібнення, поділ змішаних відходів, миття, сушка. Після цього матеріал піддається грануляції.

Попереднє сортування передбачає грубе розділення відходів за різними ознаками: габаритами, формою і, якщо це потрібно і можливо, – за видами пластмас. Попереднє сортування виконують, як правило, вручну на столах або стрічкових конвеєрах; під час сортування одночасно видаляють із відходів різні сторонні предмети та включення.

Розділення змішаних (побутових) відходів термопластів за видами проводять такими основними способами: флотацією, розділенням у важких середовищах, аеросепарацією, електросепарацією, хімічними методами і методами глибокого охолодження. Найбільш

поширений метод флотації, який дозволяє розділяти суміші таких промислових термопластів, як ПЕ, ПП, ПС і ПВХ. Розділення пластмас виробляється при додаванні у воду поверхнево-активних речовин, які вибірково змінюють їх гідрофільні властивості.

У деяких випадках ефективним способом розділення полімерів може виявитися розчинення їх у загальному розчиннику або в суміші розчинників. Обробляючи розчин парою, виділяють ПВХ, ПС і суміш поліолефінів; чистота продуктів – не менше 96 %. Методи флотації і розділення у важких середовищах є найбільш ефективними й економічно доцільними зі всіх перерахованих вище.

Відходи, з вмістом сторонніх домішок не більше 5 % із складу сировини надходять на вузол сортування відходів, у процесі якого з них видаляють випадкові чужорідні включення і вибраковують дуже забруднені шматки. Відходи, що пройшли сортування, подрібнюють у ножових дробарках мокрою або сухою подрібнення до отримання рихлої маси з розміром часток 2–9 мм.

Продуктивність подрібнювального пристрою визначається не лише його конструкцією, кількістю і довжиною ножів, частотою обертання ротора, але і виглядом відходів. Так, найнижча продуктивність при переробці відходів пінопластів, які займають дуже великий обсяг і їх важко компактно завантажити. Вища продуктивність досягається при переробці відходів плівок, волокон, видувних виробів.

Для всіх ножових дробарок характерною особливістю є підвищений шум, який пов'язаний зі специфікою процесу подрібнення вторинних полімерних матеріалів. Для зниження рівня шуму подрібнювач разом з двигуном і вентилятором укладають у шумозахисний кожух, який може виконуватися роз'ємним і мати спеціальні вікна із заслінками для завантаження подрібнюваного матеріалу.

Подрібнення – дуже важливий етап підготовки відходів до переробки, тому що ступінь подрібнення визначає об'ємну щільність, сипучість і розміри часток отриманого продукту. Регулювання ступеня подрібнення дозволяє механізувати процес переробки, підвищити



якість матеріалу за рахунок усереднювання його технологічних характеристик, скоротити тривалість інших технологічних операцій, спростити конструкцію переробного устаткування.

Далі подрібнені відходи подають на відмивання в мийну машина. Відмивання здійснюють у декілька прийомів спеціальними миючими сумішами. Віджату в центрифуга-грохоті масу з вогкістю 10,15 % подають на остаточне зневоднення до сушарної установки, до залишкового вмісту вологи 0,2 %, а потім у гранулятор.

Світовий досвід вживання вторинного ПЕТФ.

У США і Західній Європі його використовують переважно для здобуття волокон і нетканих матеріалів. Це зумовлено тим, що в процесі вторинної переробки в'язкість темно-зелених марок ПЕТФ істотно знижується (з 0,8 до 0,4 – 0,6), особливо при недостатній сушці матеріалу. Розроблені технологія і устаткування для формування багатошарових бутлів з використанням 80 % вторинного ПЕТФ як середній шар, і такі бутлі вже з'явилися на ринку.

Очищений і подрібнений ПЕТФ можна змішувати з іншими полімерами та наповнювачами, одержувати нові композитні матеріали із спектром нових властивостей.

Композиційний матеріал із відпрацьованими відходами від компакт-дисків із полікарбонату. Суміш ПЕТФ з 10–50 % полікарбонату має підвищену термостійкість і опір ударним навантаженням.

Зазвичай для ефективної переробки полімеру його піддають модифікації. Існують такі методи модифікації полімеру:

- хімічні (зшивання пероксидами, наприклад, пероксидом дикумілу, малеїновим ангідридом, кремнійорганічними рідинами і ін.);
- фізико-хімічні (введення різних добавок

органічної природи, наприклад, технічних лігнінів, сажі, термоеластопластів, воску і ін.), створення композиційних матеріалів;

- фізичні (введення неорганічних наповнювачів: мела, оксидів, графіту і ін.) і технологічні (варіювання режимів переробки).

Усі основні проблеми збору і переробки полімерних відходів в Україні мають не технологічні, а головним чином екологічний і економічний характер. На Українському ринку є найрізноманітніше устаткування для збору, підготовки і переробки будь-яких полімерних відходів, як вітчизняного, так і імпортного виробництва.

Головні проблеми пов'язані переважно з відсутністю необхідних економічних умов для збору та переробки полімерних відходів, що примушує підприємців: використовувати більш дешевше устаткування, що має, як правило, гірші технічні характеристики; використовувати як сировину первинні матеріали, оскільки вигода від зниження витрат на вторинну сировину порівнянна з втратами від зниження якості продукції, що випускається, продуктивності устаткування при переробці вторинної сировини; відмовлятися від використання вторинної сировини через відсутність попиту на продукцію з використанням відходів, що характеризується нижчою якістю та меншою кількістю функціональних властивостей.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе / А. Ф. Николаев. – М. : Химия, 1964. – 784 с.
2. Бабаджанов Л. С. Метрологическое обеспечение измерений толщины покрытий. Теория и практика / Л. С. Бабаджанов, М. Л. Бабаджанов. – М., 2004.