

УДК 541.64

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.4.11

О РЕЦИКЛИНГЕ ОТХОДОВ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**© В. В. Чернова*, Е. М. Захарова, А. С. Шуршина,
Е. И. Кулиш***Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.***Email: chernovavv-uust@mail.ru*

Рассмотрена возможность вовлечения отходов, полученных при переработке вторичного полиэтилентерефталата, в повторное использование. Показано, что реальным способом утилизации отходов вторичного полиэтилентерефталата является его совместная переработка с первичным полимером. Утверждается, что добавление к первичному полимеру вторичного, приводит в общем случае к существенному увеличению значений модуля упругости, но сопровождается уменьшением значений разрывного напряжения и разрывного удлинения.

Ключевые слова: *вторичный полиэтилентерефталат, отходы, переработка, рециклинг*

Введение

Мировое производство пластических масс ежегодно возрастает на 5–9% и по прогнозам аналитиков к 2025 г. достигнет более 370 млн. т. По данным Минпромторга в России ежегодно образуется 3,5–5 млн. т пластиковых отходов [1]. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из самых распространенных полимерных материалов, используемых в производстве таких изделий, как бутылки для воды, упаковка для пищевых продуктов и текстиль [2]. Благодаря своей легкости, прочности и универсальности ПЭТФ стал незаменимым материалом в современном обществе [3–5]. Преимуществом ПЭТФ по сравнению с другими полимерами является то, что он обладает высокой механической прочностью и влагостойкостью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе [6]. Однако рост использования ПЭТ также привел к глобальному кризису в сфере управления отходами, а именно к увеличению количества отходов [7]. Пластиковый мусор не подвергается процессам биологического разрушения. Одним из способов его утилизации может быть его вторичное использование [8–10]. Весьма перспективным способом переработки ПЭТФ может стать вовлечение его в рециклинг [11–12], используя в качестве добавки к первичному ПЭТФ, т.к. в среднем вторичный полимер имеет только 60% свойств первичного. Целью данной работы стало получение композиции, состоящей из первичного и вторичного ПЭТФ, и создание на ее основе материала с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками.

Экспериментальная часть

В работе использовали два образца: 1) ПЭТФ-вивилен, представляющий собой смесь, состоящую из 25% вторичного ПЭТФ и 75% первичного ПЭТФ (образец №1), и 2) отходы, получаемые при переработке вторичного ПЭТФ (образец №2). Оба образца были предоставлены АО «ПОЛИЭФ» г. Благовещенск, Башкортостан. ПЭТФ-вивилен представлял собой гранулы серого цвета, а отходы вторичного ПЭТФ – спекшиеся агломераты, которые были пропущены совместно с ПЭТФ-вивилен на роторном измельчителе в течение 5 мин. Получение композитов на основе смесей ПЭТФ-вивилен и отходов вторичного ПЭТФ осуществляли методом прессования на автоматическом гидравлическом прессе “AutoMH-NE” (Carver, США) при 290 °C и выдержке под давлением 1 200 кгс в течение 3 мин.

Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-2017 на разрывной машине “Shimadzu AGS-X” (Shimadzu, Япония) при температуре 20 °C и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на экструзионном пластометре mi2.2 (Göttfert, ФРГ). Оценку показателя текучести расплава проводили при массе груза 2,16 кг при температуре 260 °C. Был использован стандартный капилляр из закаленной стали длиной 0,8 мм и внутренним диаметром 2,095 мм. Полимер предварительно прогревался в экструзионной камере в течение 5 мин.

Реологические исследования проводили на модульном динамическом реометре “HaakeMars III” при 270 °C в интервале скоростей сдвига от 0,1 до 100 с⁻¹.

В качестве модификатора использовали алюмосиликатные микросферы с плотностью 0,5803 г/см³, насыпной плотностью 0,42 г/см³ и средним размером частиц 100–200 мкм.

Обсуждение результатов

Для возможности вовлечения отходов производства ПЭТФ в рециклинг, их реологические характеристики должны сохраняться близкими к первоначальным значениям. Однако основной проблемой при переработке рас-

плава любого ПЭТФ является снижение вязкости расплава, которое происходит за счет термической гидролитической деструкции. Действительно, прохождение измельчения в роторном диспергаторе сопровождается незначительным увеличением значений ПТР как образца №1, так и образца №2, что свидетельствует о протекании деструктивных процессов. Так, значения ПТР образцов №1 и №2, прошедших только стадию измельчения, составляют 17,0 и 54,4 г/10 мин соответственно. В том же случае, когда образцы подвергаются также процессу диспергирования, это приводит к увеличению значений ПТР до 18,0 и 55,8 г/10 мин соответственно.

О незначительном протекании процессов деструкции свидетельствуют и данные реометрии. Как видно из рис. 1, значения динамической вязкости образцов №1 и №2, прошедших только стадию измельчения, составляют 1 400 и 450 Па·с соответственно. После процесса диспергирования значения динамической вязкости составили 1 360 и 420 Па·с соответственно. В любом случае, вид кривой вязкости принципиально не изменяется и оба образца ПЭТФ ведут себя с реологической точки зрения как типичные псевдопластичные жидкости, вязкость которых уменьшается с увеличением скорости сдвига.

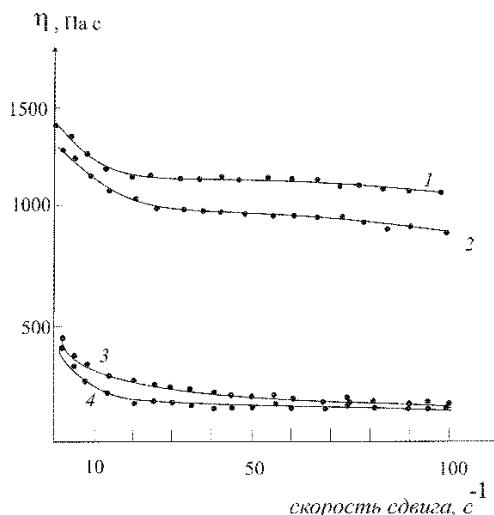


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для образцов №1 (1, 2) и №2 (3, 4), прошедших только стадию измельчения (1, 3) и стадии измельчения и диспергирования (2, 4).

Обращает на себя внимание тот факт, что образцы №1 и №2 достаточно сильно отличаются между собой как по значениям ПТР, так и по значениям динамической вязкости.

Сравнение ИК-спектров образцов №1 и №2 выявило практически полную их идентичность (рис. 2). Проведенный поиск по базам библиотек показал в обоих образцах преобладающее наличие ПЭТФ. При этом процесс измельчения и диспергирования не изменяет вид ИК-спектров.

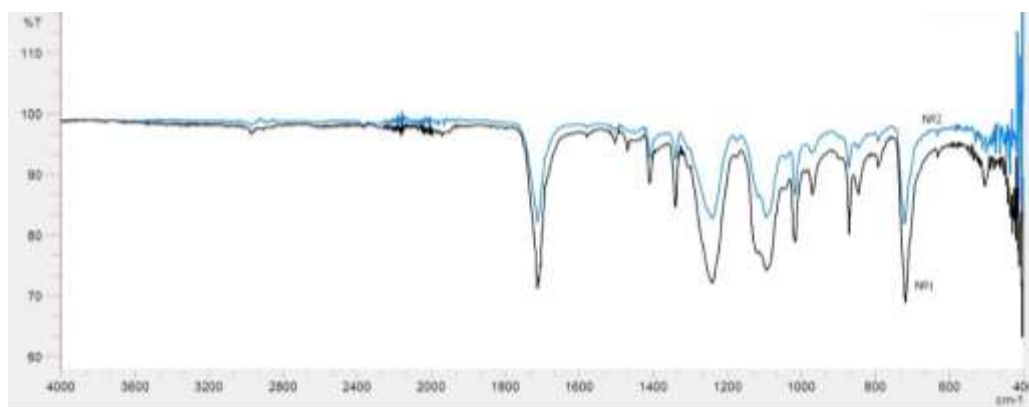


Рис. 2. ИК-спектры образцов №1 и №2.

Представление полученных данных в виде диаграммы позволяет констатировать тот факт, что изменение данных относительной реометрии (ПТР) (рис. 3а) полученных композитов, происходит практически аддитивно. О практически аддитивном изменении вязкости свидетельствуют и данные абсолютной реометрии (рис. 3б).

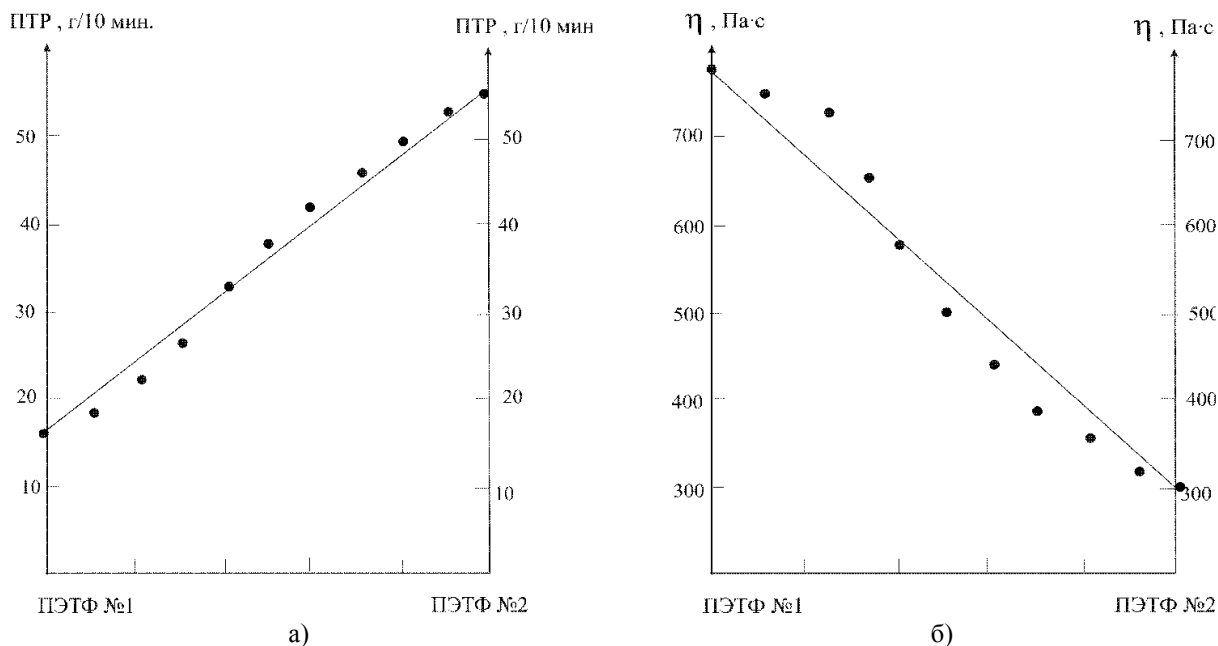


Рис. 3. Зависимость значений ПТР (а) и динамической вязкости (б) от состава композиции.

Несмотря на аддитивное изменение текучести расплава, композиты, полученные путем смешения образцов №1 и №2, демонстрируют неаддитивное изменение физико-механических свойств. Как видно из кривых 1 *рис. 4–6*, для смесевой композиции добавление вторичного ПЭТФ приводит к существенному росту значений модуля упругости, уменьшению значений напряжения при разрыве и удлинению при разрыве. Однако добавление в композицию алюмосиликатных микросфер (АСМ) приводит к интересным закономерностям (кривые 2 *рис. 4–6*). Видно, что в этом случае не происходит увеличения жесткости композиции, что безусловно является положительным моментом. Кроме того, выделяется состав композиции, содержащий 10% вторичного ПЭТФ, для которого характерны удовлетворительная прочность и относительное удлинение.

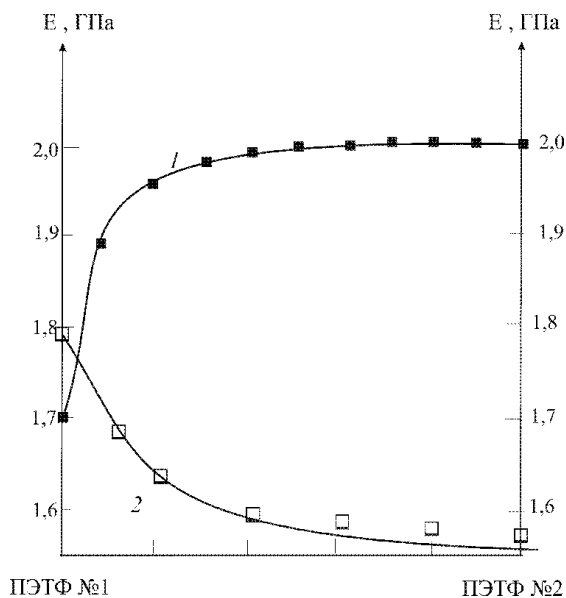


Рис. 4. Зависимость модуля упругости композиции ПЭТФ-винил – отходы вторичного ПЭТФ от состава композиции в отсутствии (1) и присутствии (2) 3% масс. алюмосиликатных микросфер.

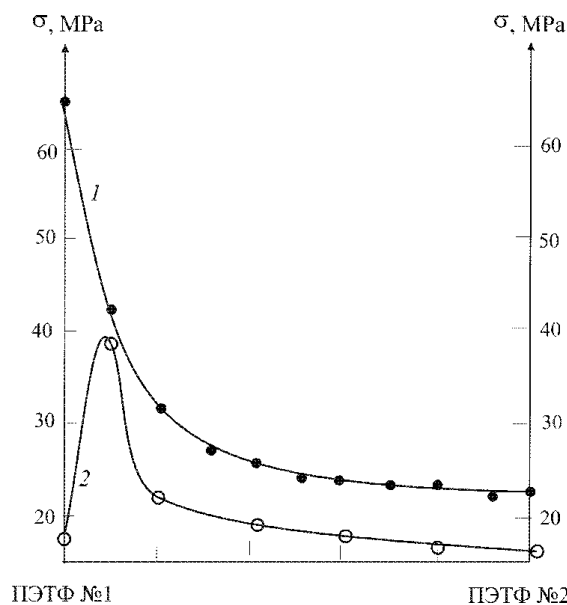


Рис. 5. Зависимость разрывного напряжения композиции ПЭТФ-вивилen – отходы вторичного ПЭТФ от состава композиции в отсутствии (1) и присутствии (2) 3% масс. алюмосиликатных микросфер.

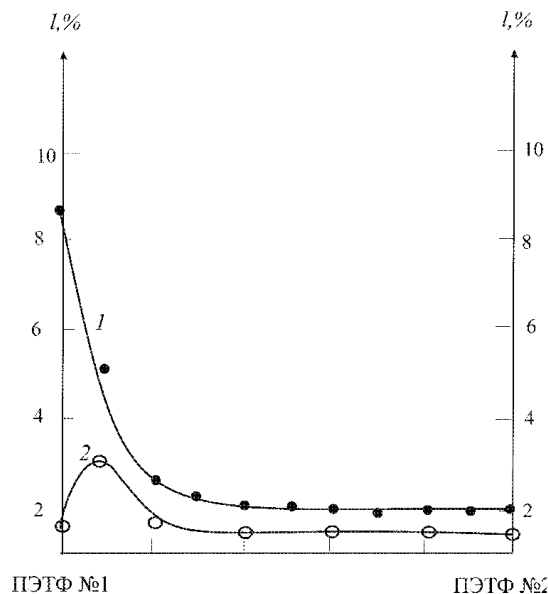


Рис. 6. Зависимость разрывного удлинения композиции ПЭТФ-вивилen – отходы вторичного ПЭТФ от состава композиции в отсутствии (1) и присутствии (2) 3% масс. алюмосиликатных микросфер.

Очевидно, что содержание алюмосиликатных микросфер (АСМ) сложным образом влияет на физико-механические свойства композиции. В связи с этим для состава 90% образца №1 – 10% образца №2 были приготовлены композиции, содержащие от 1 до 10% АСМ.

Как показало изучение значений показателя текучести расплава от содержания алюмосиликатных сфер в композиции, основной рост значений ПТР (очевидно, вызванный протеканием деструктивных процессов при наполнении расплава полимера нетекучим компонентом) начинается при содержании АСМ более 5% (рис. 7).

Именно для этих составов наблюдается существенное падение прочности (рис. 8). Значения разрывного удлинения (рис. 9) равномерно уменьшаются при наполнении композиции алюмосиликатными микросферами. Самый сложный характер влияния АСМ на свойства композиции наблюдается в случае определения модуля упругости композиции. Мы видим (рис. 10), что введение малого количества (1, 2% масс.) АСМ в композицию увеличивает жесткость материала, в то время как при дальнейшем наполнении композиции алюмосиликатными микросферами, значения модуля упругости уменьшаются.

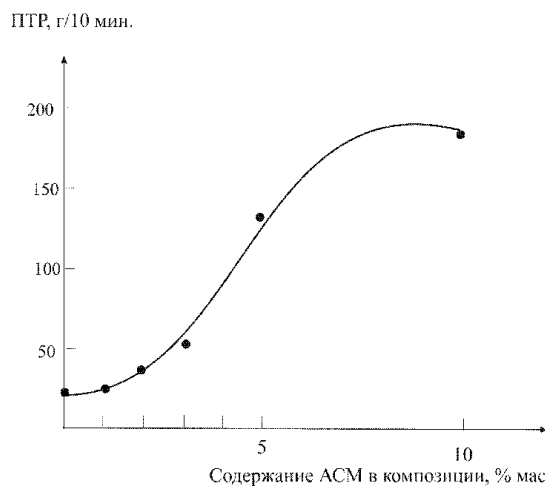


Рис. 7. Зависимость показателя текучести расплава композиции состава 90% образца №1 – 10% образца №2 от содержания алюмосиликатных микросфер.

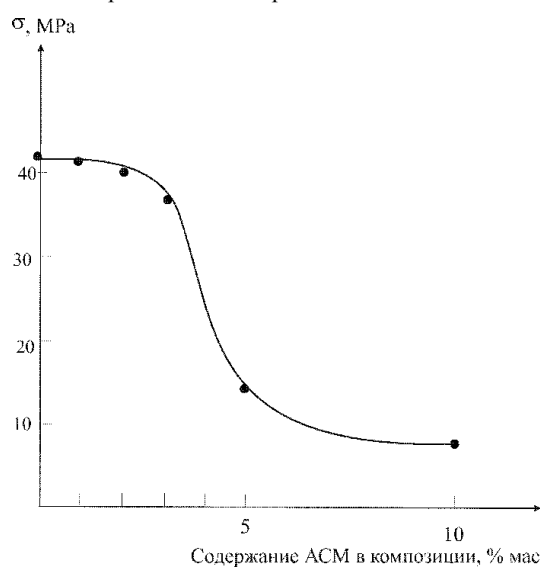


Рис. 8. Зависимость разрывного напряжения композиции состава 90% образца №1 – 10% образца №2 от содержания алюмосиликатных микросфер.

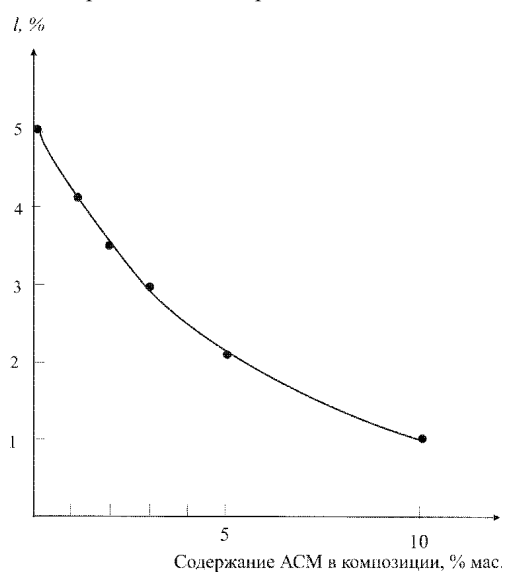


Рис. 9. Зависимость разрывного удлинения композиции состава 90% образца №1 – 10% образца №2 от содержания алюмосиликатных микросфер.

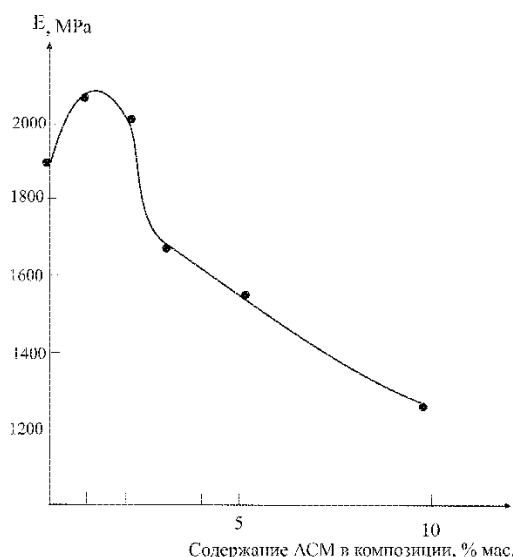


Рис. 10. Зависимость модуля упругости композиции состава 90% образца №1 – 10% образца №2 от содержания алюмосиликатных микросфер.

Таким образом, показано, что, варьируя состав композиции ПЭТФ-вивилена – отходы вторичного ПЭТФ и содержание алюмосиликатных микросфер, можно получить материалы с регулируемыми физико-механическими показателями, находящимися на уровне значений, предъявляемых к пластмассам общетехнического назначения [13]. Рекомендующим составом композиции является 90% ПЭТФ-вивилена, 10% отходов вторичного ПЭТФ, наполненных 1–3% масс. алюмосиликатных микросфер. Такой состав сочетает в себе удовлетворительные физико-механические показатели и невыраженные деструктивные процессы (судя по значениям ПТР).

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).

Работа выполнена при поддержке Евразийского научно-образовательного центра мирового уровня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сперанская О. А. Российский рынок пластика и пластиковых отходов // Полимерные материалы. 2022. №2. С. 30–34. [Speranskaya O. A. Russian market of plastics and plastic waste // Polymer Materials. Products, Equipment, Technology. 2022. No. 2. P. 30–34].
2. Gupta V. B., Bashir Z. PET fibres, films, and bottles. In: Handbook of thermoplastic polyesters. Ed. by Fakirov S. Vol. 1, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2002. P. 317–388.
3. Sarda P., Hanan J., Lawrence J. G., Allahkarami M. Sustainability performance of polyethylene terephthalate, clarifying challenges and opportunities // Journal of Polymer Science. 2022. No. 60. P. 7–31. DOI: 10.1002/pol.20210495.
4. Brandt M., Cardinale J., Aulsebrook M. L., Gasser G., Mindt T. L. An overview of PET radiochemistry, Part 2: Radiometals // Journal of Nuclear Medicine. 2018. No. 59. P. 1500–1506. DOI: 10.2967/jnumed.117.190801.
5. Ashby R. Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use // Food Additives and Contaminants. 1988. No. 5. P. 485–492. DOI: 10.1080/02652038809373681.
6. Сентяков Б. А. и др. Процессы получения и практического использования полиэтилентерефталатного волокна из вторичного сырья: монография. Старый Оскол: ТНТ, 2015. [Sentyakov B. A. et al. Processes for the production and practical use of polyethylene terephthalate fiber from recycled materials: monograph. Stary Oskol: TNT, 2015].
7. Kibria MdG., Masuk N. I., Safayet R., Nguyen H. Q., Mourshed M. Plastic waste: challenges and opportunities to mitigate pollution and effective management // International Journal of Environmental Research. 2023. No. 17. Art. 20. DOI: 10.1007/s41742-023-00507-z.
8. Джайлз Д., Брукс Д., Сабсай О. Ю. Производство упаковки из ПЭТ. М.: Профессия, 2006. 368 с. [Giles D., Brooks D., Sabsai O. Yu. Production of PET packaging. Moscow: Profession, 2006. 368 p.]
9. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика: пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 640 с. [Shires J. Plastics recycling: Science, technology, practice: Trans. from English. St. Petersburg: Nauchnye Osnovy I Tekhnologii, 2012. 640 p.]
10. Awaja F., Pavel D. Recycling of PET // European Polymer Journal. 2005. No. 41. P. 1453–1477.
11. Bhandari K. K., Joshi J. R., Patel J. V. Recycling of polyethylene terephthalate (PET or PETE) plastics – an alternative to obtain value added products: a review // Journal of the Indian Chemical Society. 2023. Vol. 100. Art. 100843. DOI: 10.1016/j.jics.2022.100843.
12. Suhaimi N.A.S., Muhamad F., Abd Razak N. A., Zeimaran E. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: a review of technologies, routes, and applications // Polymer Engineering and Science. 2022. Vol. 62. P. 2355–2375. DOI: 10.1002/pen.26017.
13. Шабурова Н. А. Материаловедение. Ч. II: Неметаллические материалы: учебное пособие. 2-е изд., испр. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. 80 с. [Shaburova N. A., Materials science. Part II: Non-metallic materials: Textbook. 2nd ed., corr. Chelyabinsk: Publishing Center of South Urals State University, 2017. 80 p.]

Поступила в редакцию 19.11.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.4.11

ABOUT RECYCLING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WASTE

© V. V. Chernova*, E. M. Zakharova, A. S. Shurshina, E. I. Kulish

*Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: chernovavv-uust@mail.ru*

The possibility of involving the waste obtained during the processing of recycled polyethylene terephthalate in reuse is considered. It is shown that the real way to recycle polyethylene terephthalate waste is to recycle it together with the primary polymer. It is argued that the addition of a secondary polymer to the primary polymer generally leads to a significant increase in the modulus of elasticity, but is accompanied by a decrease in the values of breaking stress and tensile elongation.

Keywords: recycled polyethylene terephthalate, waste, recirculation, recycling.

*Received 19.11.2025.***Об авторах / about the authors****ЧЕРНОВА Валентина Витальевна**

канд. хим. наук, доцент,
доцент кафедры высокомолекулярных соединений
и общей химической технологии ИХЗЧС, зав. лаб. ЛРиМП
Уфимского университета науки и технологий
Email: chernovavv-uust@mail.ru

CHERNOVA, Valentina Vitalievna

PhD in Chemistry, Docent,
Associate Professor of the Department of High-Molecular Compounds
and General Chemical Technology,
Head of the Laboratory of Polymer Recycling and Modification,
Ufa University of Science and Technology
Email: chernovavv-uust@mail.ru
ORCID: 0000-0002-3443-8911
Scopus ID: 35114428200

ЗАХАРОВА Елена Михайловна

канд. хим. наук,
снс ЛРиМП
Уфимского университета науки и технологий
Email: lena991999@mail.ru

ZAKHAROVA Elena Mikhailovna

Ph.D. in Chemistry,
Senior Researcher of the Laboratory of Polymer Recycling
and Modification,
Ufa University of Science and Technology
Email: lena991999@mail.ru
Scopus ID: 26028213800

ШУРШИНА Ангела Саматовна

канд. хим. наук, доцент,
доцент кафедры высокомолекулярных соединений
и общей химической технологии ИХЗЧС,
снс ЛРиМП
Уфимского университета науки и технологий
Email: anzhela_murzagil@mail.ru

SHURSHINA Angela Samatovna

Ph.D. in Chemistry, Docent,
Associate Professor of the Department of High-Molecular Compounds
and General Chemical Technology,
Senior Researcher of the Laboratory of Polymer Recycling
and Modification,
Ufa University of Science and Technology
Email: anzhela_murzagil@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6737-7265
Scopus ID: 56014778000

КУЛИШ Елена Ивановна

д-р хим. наук, профессор,
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
и общей химической технологии ИХЗЧС, внс ЛРиМП
Уфимского университета науки и технологий
Email: onlyalena@mail.ru

KULISH Elena Ivanovna

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Professor of the Department of High-Molecular Compounds
and General Chemical Technology,
Institute of Chemical Physics and Chemical Properties,
Leading Researcher of the Laboratory of Polymer Recycling
and Modification,
Ufa University of Science and Technology
Email: onlyalena@mail.ru
ORCID: 0000-0002-6240-0718
Scopus ID: 7003930406