

ПЕРЕРАБОТКА МНОГОСЛОЙНОЙ ГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ УПАКОВКИ

В статье представлены особенности такого непростого и еще слабо изученного процесса, как переработка многослойной полимерной упаковки, а также описаны пути и возможности развития этого направления в ближайшем будущем.

*В. Ю. Москалёв,
основатель проекта pererabotka.info*

Многослойная гибкая полимерная упаковка составляет значительную часть упаковочных материалов. Если вы посмотрите в свою продуктовую тележку, то увидите ее повсюду: от пакетов для чипсов до тюбиков с зубной пастой. В общественной дискуссии бытует мнение, что такую упаковку нужно чуть ли не запретить, потому что она не перерабатывается. Однако не все так просто. Сегодняшнее доминирование и разнообразие многослойной упаковки вызвано эволюцией упаковочных материалов – она эффективна по своему прямому назначению. Если же обратиться к принятой международ-

ной иерархии обращения с отходами, известной формуле 3R – *Reduce, Reuse, Recycle* (предотвращение образования отходов, повторное использование, переработка во вторичные ресурсы), то переработка поставлена на третье место. В приоритете – сокращение количества отходов, и здесь гибкой полимерной упаковке есть что сказать в свою защиту. При заданной прочности и функциональности многослойная упаковка, как правило, обладает меньшим весом и лучше выполняет функции защиты продуктов, предупреждая преждевременную порчу благодаря барьерным свойствам.

Многослойная полимерная упаковка эффективно защищает продукты от преждевременной порчи, поэтому отказываться от нее не стоит.

В литературе по переработке отходов непросто найти информацию про переработку многослойной полимерной упаковки. В данной статье автор приводит актуальные сведения из практики ее переработки в России. Переработка сложных видов отходов, в том числе многослойной гибкой упаковки, в нашей стране существует. Можно назвать такие компании, как ООО Фирма «Инвестал», г. Тамбов; ИП Александр Зиновьев, г. Москва; ООО «Титан», г. Тимашёвск. Методом проб и ошибок они нашли способы переработки многослойных упаковок и некоторые пути использования полученных материалов. Есть и другие организации, и частные предприниматели, которые уже ведут работу в этой сфере, но они стараются засекретить все свои наработки и особенно тщательно скрывают область конечного применения продукции переработки. У них есть основания так поступать: ноу-хау – действительно ценные сведения и технологии – не подлежат разглашению, не будет этого сделано и в нашей статье. Приведем, однако, некоторые обобщенные данные и выводы, которые могут быть полезны всем, кто в этой области что-либо делает или собирается делать.

В чем сложность переработки такой упаковки?

Сложность понятна из названия. Многослойная полимерная упаковка содержит различные пластиковые слои, а часто также слои не из пластика. Упаковки очень разнообразны по применяемым материалам, комбинации слоев, и к тому же их поставщики стараются держать их составы в секрете. По этой причине точно описать состав и привести статистические данные не представляется возможным.

Основываясь же на практическом опыте, можем сформулировать следующее.

Основной слой упаковки – это, как правило, полиэтилен или полипропилен. Например, в распространенной упаковке для кетчупа типа дой-пак полиэтилен может содержаться в количестве более 60 %. В очень тонких упаковках чаще встречается полипропилен и его разновидности.

Следующий по применяемости – полиэтилентерефталат (далее – ПЭТ). Его в исследуемом типе упаковки обычно около 15–25 %. Автору точно не известно его предназначение, но предположительно ПЭТ вводят для прочности и получения барьерных свойств (способности удерживать кислород, не пропуская его через слой тонкой пленки, что важно для сохранности продуктов). Часто встречается также полиамид, который, видимо, ценят опять же за барьерные свойства.

Непластиковые слои – это алюминий и бумага.

Разные полимеры (например, полиэтилен и ПЭТ) практически несовместимы между собой: они имеют плохую

адгезию, и в результате механические свойства полученного расплава гораздо ниже, чем свойства чистых полимеров. Отличаются у них и другие параметры, в том числе температура плавления.

Чтобы обеспечить хорошую адгезию между слоями при производстве многослойных гибких упаковок, добавляют специальные адгезивные (склеивающие) слои – например, полиэтилен с привитыми к нему липкими группами на основе малеинового или акрилового ангидрида.

Таким образом, **в переработке гибкой многослойной упаковки существуют три основные проблемы:**

- несовместимые между собой полимеры в различных слоях одной пленки;
- адгезивные добавки, которые изменяют свойства полимеров;
- непластиковые слои, алюминий и бумага.



К сведению

Сложность переработки многослойной упаковки – в ее многослойности. В состав могут входить: полиэтилен или полипропилен, ПЭТ, полиамид, алюминий, бумага.

Далее разберем возможные способы преодоления этих проблем.

1. Несовместимые полимеры.

Как уже было сказано, несовместимость проявляется в ухудшении механических характеристик смеси и в том, что при переработке разных полимеров требуются разные тепловые режимы. А какой режим должен быть для смеси, не совсем понятно.

Как же быть? Автору приходилось слышать предание о том, что в Китае создана установка, разделяющая разные полимеры из смеси, но эти слухи не подтвердились по отношению к описываемому виду отходов: разделить нельзя. Значит, нужно думать, как минимизировать вредное влияние.

Основных путей несколько:

- совместить несовместимое. Например, добавить склеивающие вещества. В роли таких веществ могут выступить упомянутые выше добавки с малеиновым или акриловым ангидридом, уже присутствующие в этом виде отходов (или другие). Могут быть и иные способы совмещения. Например, известно, что состаренные полимеры часто обладают лучшей адгезией, – и по этой причине есть опыты добавления окисленных полиэтиленов (восков);
- хорошо размешать. Можно воспользоваться тем, что одного из полимеров почти наверняка в разы меньше, чем основного. Если основным материалом является полиэтилен, а дополнительным – ПЭТ, то при хорошем смешивании можно получить композитный материал, то есть полиэтилен с вкраплениями ПЭТ. Механические свойства будут уже не плохие, иной раз даже выше, чем у чистых материалов;

• усреднить температуру. Если температура плавления ПЭТ в среднем выше 200 °С, а температура плавления полиэтилена – около 120 °С, то температуру переработки можно выставить выше рекомендованной для полиэтилена, но ниже рекомендованной для ПЭТ. При этом в результате длительного пребывания при повышенной температуре полиэтилен начинает деструктурировать, то есть стареть. То же самое происходит и с ПЭТ, но по другой причине: из-за высокой механической нагрузки на молекулы, которые еще не вполне расплавились. В итоге побочный эффект деструкции приводит в том числе к частичному решению проблемы совместимости (впрочем, это последнее утверждение научно не доказано, а является лишь предположением автора).

Из описанных способов следуют требования к оборудованию для переработки:

- › сонаправленные двухшнековые экструдеры для хорошего перемешивания;
- › конические двухшнековые экструдеры (такие выпускает, например, австрийская фирма MAS), потому что они позволяют быстро нагревать материал до высоких температур за счет большой площади соприкосновения материала со шнеками и поверхностью цилиндра в начальной зоне, где большой диаметр шнека, но в то же время обеспечивать требуемое давление и плотность расплава в конечной зоне, где диаметр шнеков небольшой.

2. Рассмотрим теперь проблему адгезивных добавок. Долгое время она оставалась в тени, и до сих пор практически не описана в литературе. Однако мы можем сделать определенные заключения из практики и некоторых источников, описывающих близкие к интересующему нас вопросы. Если в названии любого вещества содержится слово «ангидрид», значит, в его составе есть кислород. Именно кислород обеспечивает наилучшую липкость адгезивных добавок за счет того, что, по-видимому, образует новые связи с тем материалом, с которым соприкасается. Такие же добавки могут использоваться и для улучшения печатных свойств, поскольку для типографской краски нужна более высокая степень адгезии.

При переработке пластиков с адгезивными добавками могут возникать проблемы, которых в иных случаях не обнаруживается. Липкость расплава, вероятно, способствует его зависанию в определенных зонах оборудования, например на шнеках экструдеров. Если к шнеку что-либо прилипнет, то будет оставаться там при повышенной температуре какое-то время, а значит, деструктурировать. Свойства материала будут меняться. Такое налипание может нарастать до тех пор, пока не оторвется кусок. Этот измененный по свойствам кусок полимера создаст проблемы на следующей стадии, в экструзивной головке или во впрыске, если речь идет про литье.

Таким образом, необходимы двухшнековые экструдеры, у которых есть эффект очищения одного шнека другим при их сонаправленном вращении. Пригодятся они и в последующем производстве изделий, если на этапе переработки отходов производятся только гранулы, а конечные

изделия – уже на другом оборудовании, потому что липкость никуда не денется, она сохранится и после переработки.

Другой возможный путь – добавлять скользящие добавки, и он может быть перспективным, однако об опыте их применения при переработке данного вида отходов автору неизвестно.

Есть еще одно обстоятельство, которое заставляет учитывать наличие адгезивов в смеси, и чтобы его объяснить, придется все-таки углубиться в химию.

Если вы помните про ковалентные связи, то знаете, что это связи элементов, образованные путем объединения электронных облаков. Это работает примерно так. Есть два положительно заряженных ядра – водород и углерод, они решили объединиться и поделили свои отрицательно заряженные электроны, сблизившись настолько, что оба притягиваются к электронам, а электроны, летая по общим орбитам и будучи заряженными отрицательно, удерживают всю эту «конструкцию». Так происходит, например, в полиэтилене или другом пластике, состоящем из водорода и углерода.



Рис. 1. Автор статьи с ведром, изготовленным из полиэтилена с алюминием

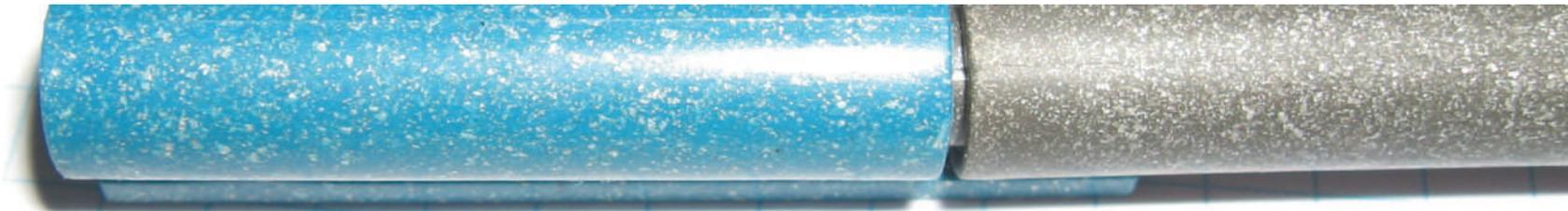


Рис. 2. Ручка из полиэтилена с алюминиевыми частицами

Однако когда в систему попадет кислород, он изменяет порядок вещей. Кислород жаден до электронов, и он перетягивает их к себе, связь его с углеродом или водородом становится полярной. Он не ограничивается этим, а также притягивает электроны из соседних молекул, поляризуя и тем самым ослабляя и их тоже.

Ослабляет – то есть ускоряет деструкцию, как тепловую, так и окислительную. Тепловая деструкция (когда электроны стали двигаться настолько сильно, что слетели с орбит) может приводить к разрушению связей. Образуются так называемые радикалы. Впрочем, дальше в эту тему углубляться не буду.

Сразу скажу, что адгезивные добавки ухудшают устойчивость полимера к старению.

Далее сошлюсь на опыт, накопленный при переработке другого вида отходов: PolyAl – это пластик и алюминий, которые получаются при переработке отходов Tetra Pak на бумажных фабриках.

Благодаря усилиям компании Tetra Pak и ряда предпринимателей вопросы переработки такого вида отхода хорошо изучены и опыт может быть перенесен на рассматриваемый вопрос. К примеру, это ведро, изготовленное в 2012 г. на Украине, с которым автор имел счастье сфотографироваться, сломалось: оно стояло на балконе, заполненное чем-то (не водой), и было однажды обнаружено треснутым (рис. 1 ▶ стр. 00).

Понятно ли, почему это произошло? Ведро состарилось. Материал под воздействием кислорода воздуха постепенно деструктировал и стал хрупким. По-видимому, вышеописанный эффект присутствия кислорода в материале делает его уязвимым, как и то обстоятельство, что изначально полимер не был рассчитан на длительную эксплуатацию, а значит, содержание в нем стабилизирующих добавок было минимальным.

Как показано в статье шведского исследователя Майкла Хамскога, подобные проблемы эффективно решаются путем включения специальных стабилизирующих добавок в процессе переработки. Названа марка Recyclostab, но существуют и другие.

Хамског не рекомендует решать проблемы старения материала путем смешивания нового с состаренным. Старение, как болезнь: давая ей новый материал, вы предлагаете ей пути развития, но не лекарство. А необходимо лекарство – добавление стабилизаторов. Отмечается, что стабилизаторы должны быть очень хорошо перемешаны с материалом, иначе они могут давать обратный эффект, ухудшая механические свойства изделия.

Отсюда требование к оборудованию – упомянутые двухшнековые сонаправленные экструдеры и хороший дозатор для порошковых материалов.

Чтобы приободрить приунывшего читателя, поговорим теперь и о позитивных моментах.

Как отмечает директор компании ProEcoPen Илья Цыгельницкий, печатные свойства материала PolyAl намного лучше, чем у других полимеров, которые готовились к печати (а они применяют определенные хитрости по активации поверхности) таким же способом. В результате получаются замечательные ручки с печатью (рис. 2 ▶ стр. 00).

Это практическое наблюдение может быть объяснено присутствием адгезивных добавок в материале. По-видимому, это распространяется на все виды многослойных гибких упаковок, и материал из них может эффективно использоваться для изделий и покрытий, где требуется печать.

3. Теперь перейдем к другой важной проблеме: непластиковые включения (бумага и алюминий). Бумагу в данной статье рассматривать не будем, так как переработка многослойных упаковок, в которых хотя бы один слой – бумага, – это отдельная сложная тема.

Алюминиевый слой применяется как барьерный. Это может быть фольга толщиной около 6 мкм или напыление (рис. 3 ▶ стр. 00).



Рис. 3. Ящик из полиэтилена с включениями алюминия

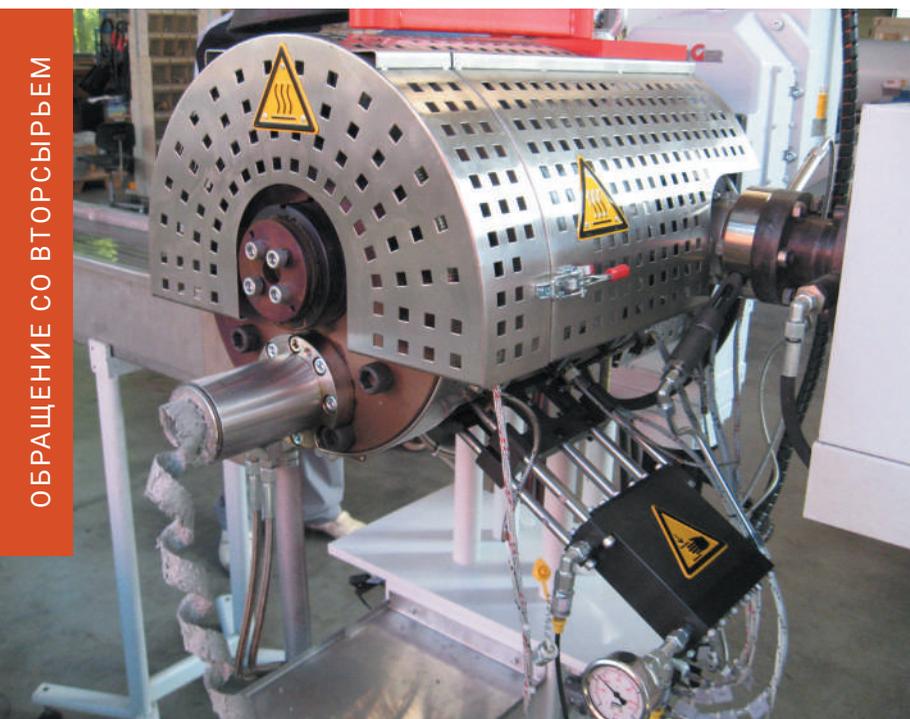


Рис. 4. Тесты в Германии

Уже прошли те времена, когда представители отрасли пластика при словах «алюминиевые включения» сразу теряли интерес к разговору о материале. Многолетний опыт вышеупомянутых компаний показывает, что ничего страшного в присутствии алюминиевого слоя нет. Существуют, конечно, определенные сложности, но многие бытовавшие ранее фобии (якобы быстро изнашивается оборудование и пр.) были развеяны практикой.

Что же делать с алюминием?

На случай, если алюминий присутствует в виде фольги, в мире известны способы его отделения, разработанные, например, в Китае. Поскольку автор не считает отделение алюминия экономически и технологически целесообразным, то в данной статье эти способы описаны не будут.

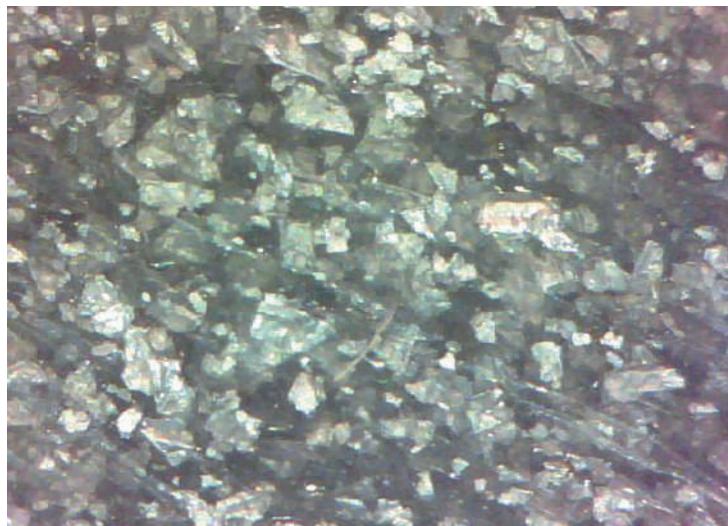


Рис. 5. Лист из полиэтилена с алюминием под микроскопом

В 2012 г. в Германии предпринималась попытка отделить алюминий из расплава полимера (рис. 4 ▶ стр. 00). Для этого применялся самоочищающийся фильтр фирмы Ettliger с разными размерами отверстий: 250 и 120 мкм. Идея была в том, что фольга будет отделена в отход, который в этом фильтре постоянно выводится из зоны фильтрации, но оказалось, что это не так. Содержание алюминия в образцах отхода (гранулы после фильтра 250 и 120 мкм) не настолько сильно отличалось, чтобы можно было говорить об эффективности фильтрации. И дальнейшее развитие данного направления в нашей стране пошло по пути облагораживания алюминиевых включений, а не их удаления.

В России в этой сфере без преувеличения достигнуты лучшие в мире результаты по переработке PolyAl и подобных материалов. Алюминий, конечно, не улучшает механических свойств изделий (так что область применения полимерного материала с его включением ограничена), зато он придает им некоторые уникальные свойства.

Как можно убедиться из практики компании ProEcoPen, алюминиевые частицы в изделиях дают им благородный вид и надежное подтверждение их вторичного происхождения, что во времена Греты Тунберг становится особенно актуальным – у людей, в том числе и у молодежи, все более активно формируется экологическое мышление.

Есть еще одно важное свойство алюминиевых частиц, потенциал которого еще только предстоит раскрыть.

Рассмотрим увеличенный под микроскопом лист, изготовленный из пластика с алюминиевыми частицами (рис. 5 ▶ стр. 00). Как можно видеть, кусочки фольги почти полностью перекрывают поверхность. Это значит, что такие слои могут быть использованы для защиты других поверхностей от воздействия солнечных лучей, которые они, предположительно, будут отражать и не пропускать в нижние слои.

Таким образом, возможно создание новых конструктивных покрытий и материалов.

Итак, переработка многослойной гибкой полимерной упаковки не только возможна, но и представляет собой большое поле для развития и инноваций. Сейчас всех предпринимателей, кто движется в этом направлении, можно сравнить с млекопитающими в эпоху динозавров: они слишком малы, ведут скрытный образ жизни и эволюционируют очень медленно. Достижения базируются скорее на методе проб и ошибок, чем на целенаправленном научном поиске. Участники рынка, как правило, не содержат лаборатории, а исследуют свойства полимеров «на зуб», «на глаз», «на цвет» и другими способами, основанными на органах чувств и интуиции.

Такова ситуация на данный момент. Проведение должных исследований в этой сфере требует финансирования, и весьма обширного.

Названия компаний и торговых марок упомянуты в статье не в рекламных целях, а с тем чтобы дать заинтересованным читателям конкретные примеры, а ищущим темы для исследований – рассказать о перспективных направлениях, где уже найдено что-то полезное. ♻️