

УДК 541.64:532.135

## ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

© 2000 г. С. А. Вольфсон

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 13.03.2000 г.  
Принята в печать 05.04.2000 г.

В обзоре рассмотрены современные методы вторичной переработки (рисайклнга) отходов полимеров – пластиков, резин, композиционных материалов, общие тенденции развития этого направления и его место в технологии, экономике и экологии XXI века. Особое внимание уделено принципиально новым подходам к этой проблеме. Показаны возможности, открываемые новым принципом твердофазного высокотемпературного сдвигового измельчения и соизмельчения вулканизованных резин, включая изношенные шины, смесей пластиков общего назначения, полимерных композитов. Рассмотрены факторы, формирующие общественное мнение в отношении утилизации отходов, и общая проблема балансирования производства, потребления и утилизации использованных полимерных материалов.

### ВВЕДЕНИЕ

Вторичная переработка полимеров – одно из направлений в утилизации отходов, образующихся при производстве, переработке и применении различных полимерных материалов. Другими направлениями являются сжигание, пиролиз, деструкция, т.е. методы утилизации, сопровождающиеся частичным или полным разрушением высокомолекулярного вещества до низкомолекулярных фрагментов.

Еще сравнительно недавно утилизацию отходов считали чисто технологической задачей, которая не привлекала внимания академической науки. За последние 25 лет положение дел коренным образом изменилось. По объемам производства и потребления синтетические полимеры превзошли такие традиционные материалы, как черные и цветные металлы, стекло, керамику. Они приблизились к строительным материалам (цемент) и продуктам переработки целлюлозы (древесина, бумага, картон). В отличие от природных полимеров, синтетические не являются биоразлагаемыми, т.е. устойчивы к действию природных факторов. Накопление неутилизируемых полимерных отходов повсеместно, особенно в экономически развитых странах, превратилось в грозную экологическую опасность, обусловленную загрязнением окружающей среды.

Долгое время специалисты полагали, что по крайней мере два метода утилизации должны быть эффективны. Это закапывание отходов в почву и их использование в виде искусственного топлива. Следует признать, что оба метода широко практикуют до сих пор. Однако в экономически развитых странах закапывать бионеразлагаемые отходы уже практически некуда и это запрещается законодательными актами (США, Западная Европа, Япония).

Положение с сжиганием отходов сложнее. Изношенные шины по своей теплотворной способности равны каменному углю. Отходы полиолефинов еще эффективнее. Однако современные полимерные материалы представляют собой многокомпонентные смеси или композиты. При их сгорании выделяются разнообразные ядовитые летучие вещества и образуются ядовитые твердые остатки. Их очистка и нейтрализация в большинстве случаев превращает процесс сжигания в экономически невыгодный. Наибольшую опасность представляет образование серосодержащих газов, окислов азота, диоксина и фуранов. Из тяжелых металлов наиболее опасны кадмий и свинец. Общественное мнение настроено против сжигания высокомолекулярных веществ, а в США даже вошел в употребление термин – "Nimby", который расшифровывается как "не-на-моем-заднем-дворе". Все же сжигание отходов занимает важное место. В Японии, Швейцарии, Швеции, Франции

сжигают более половины муниципальных отходов пластиков, а в США и Японии около 75% изношенных шин.

Подобная ситуация сложилась и при использовании в целях утилизации процессов пиролиза, каталитической деструкции и т.д. Затраты на очистку отходящих газов, разделение жидких продуктов и обезвреживание твердых остатков делали все предлагаемые процессы нерентабельными. Дело ограничилось созданием пилотных установок. С точки зрения общего энергетического баланса разрушение или сжигание высокомолекулярных веществ всегда невыгодно, особенно в том случае, когда речь идет о невозобновляемых природой веществах. Поэтому повторная переработка или в общем случае повторное (многократное) использование высокомолекулярных веществ становится стратегической целью.

Вторичная переработка полимерных отходов, и прежде всего отходов, образующихся при потреблении различных изделий, оказалась сложной задачей. Сшитые (сетчатые) полимеры, включая все изделия из вулканизированной резины, нельзя расплавить и переработать вторично. Термопластины можно расплавить и формовать многократно, но при старении и обработке они подвергаются частичному окислению, их свойства ухудшаются. Большинство отходов представляет собой смеси различных полимеров, термодинамически не совместимых друг с другом. При формировании изделий из таких смесей получаются очень хрупкие материалы. Дополнительную сложность создают разноцветные изделия. При их смешении расплавы окрашиваются в грязно-серый или коричневый цвет. Некоторые полимеры при переработке смесей вызывают деструкцию других компонентов. Например, ПВХ несовместим с ПЭТФ, вызывая его разложение.

Получается, что многие преимущества синтетических полимеров – их разнообразие, стабильность, способность образовывать пространственные сетки – затрудняют вторичную переработку. То же следует сказать о различных способах модификации поверхности, металлизации, покрытии слоем другого полимера.

Поскольку основная доля загрязнений окружающей среды приходится на упаковку, посуду разового пользования, тару и т.п., была выдвинута идея делать эти материалы из биоразлагаемых полимеров. Работы в данной области интенсивно ведутся последние 20 лет, но уже очевидно, что

для полного решения этой проблемы потребуется весьма длительное время [1].

Ситуация потребовала новых подходов не только в химии и технологии, но и в экономике, организации производства, законотворчестве. Появились новые понятия: экологически дружественные материалы (и соответственно недружественные), жизненный цикл полимера, отходы отходов (т.е. конечные отходы) и другие. Традиционно производители пластиков, резиновых изделий избегали проблем, связанных с переработкой муниципальных отходов. А именно в них накапливается большинство полимерных отходов, и их доля в экономически развитых странах все время растет, достигнув 7% от общего количества, а в США – 9%.

Около 60% в них составляют полиолефины, далее следуют ПС, ПВХ, ПЭТФ и ПУ. Доля остальных пластиков составляет всего 3.5%. Существуют отраслевые отходы. Их состав может быть разным в различных странах, зависеть от экономической конъюнктуры. Например, после финансового кризиса в России в августе 1998 г. резко изменилось общее количество и состав отходов в Москве. Общее количество муниципальных отходов сократилось на 30%, а содержание органических компонентов, включая пластики, сократилось настолько, что затруднило работу мусоросжигающих заводов.

Специалисты по каучукам и резинам часто были далеки от тех, кто занимался пластиками. Это разделение существовало и в учебных заведениях, и в бюрократических структурах. Проблемы современного рисайклинга захватывают всех специалистов, заставляя их объединяться в поиске новых эффективных решений.

### “ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ” ПОЛИМЕРА

Это понятие предполагает экономико-экологический анализ с единых позиций всей “жизни” полимера, начиная от его синтеза, через переработку, модификацию, применение, сбор и сепарацию отходов, вторичную переработку и повторное применение до окончательной утилизации отходов.

При таком анализе коренным образом меняется подход ко многим техническим задачам. Например, в автомобилестроении непрерывно возрастает удельный вес полимеров, что позволяет уменьшать расход топлива, повышать производительность труда при сборке машин, улучшать комфортность и т.д. При этом число используемых полимеров возросло до нескольких десятков. При утилизации старых автомобилей приходится

иметь дело с однородными материалами: шинной резиной, металлом корпуса, двигателя, стеклом. Разнообразие используемых пластиков делает задачу их вторичной переработки практически невыполнимой, поскольку затраты на их разделение становятся слишком большими.

Первыми унификации подверглись бамперы. Вместо разнообразных сплавов, смесей, комбинированных материалов (сталь, алюминий, резина) появились унифицированные смеси ПП и эластомеров. Уже к 1990 г. их доля в мировом производстве бамперов превысила 90%, а сейчас приблизилась к 100%. Это позволило фирмам "Montell" и "FIAT" разработать программу вторичной переработки бамперов для Западной Европы [2]. Старые и поврежденные бамперы собирают прямо на дорогах, тут же на месте дробят для транспортировки и затем перерабатывают на стационарных предприятиях. Выпускается пять типов гранулированных пластиков для различного применения. За 3 года объем переработки достиг 20000 т/год. Заметим, что вторичный материал используют для изготовления не новых бамперов, а иных различных изделий.

Идея унификации пластиков, используемых в корпусе автомобиля и его интерьере, носилась в воздухе. Базовым полимером был выбран ПП, сополимеры, сплавы, смеси и термоэластопласты на его основе [3]. В последних моделях "FIAT" используют 55 кг этих материалов из общего количества 85 кг пластиков. Подобные программы уже объявили практически все крупные компании по производству автомобилей.

Введение понятия о "жизненном цикле" полимеров оказало весьма серьезное влияние на стратегию развития производства и конкуренцию между различными пластиками. В середине XX века мы уже наблюдали бурное развитие термопластов, обусловленное в первую очередь высокой производительностью при их переработке. В последние 3 десятилетия достигнуто равновесие между их производством и выпуском термоактивных материалов (75 : 25). Сейчас конкуренция развивается уже среди термопластов общего назначения. Долгое время ПВХ считали наиболее универсальным пластиком и производили в наибольшем масштабе. Его негорючность выгодно отличала его от полиолефинов и полистиролов.

Однако ПВХ плохо поддается вторичной переработке, вызывает деструкцию других полимеров. При сжигании отходов ПВХ выделяется HCl и диоксин. Следовательно, ПВХ относится к экологически недружественным материалам. При-

знание этого факта уже привело к тому, что ПВХ начали вытеснять с рынка тары, посуды разового применения, бутылок, пленок и т.д., заменяя полиолефинами.

Высокая степень экологического риска при производстве фенолформальдегидных смол привела к тому, что их производство запрещено в США, хотя разрешено применение некоторых экологически безопасных марок. Обструкции фактически подвергаются все хлорсодержащие полимеры, способные выделять диоксин при сгорании. Нежелательным является наличие тяжелых металлов (остатки катализаторов, стабилизаторы, антипротивозадымительные и т.п.). В отличие от полиолефинов при сжигании ПС-пластиков образуются экологически вредные продукты, и это будет ограничивать объем применения таких материалов.

Интегральный анализ всех стадий жизненного цикла полимеров выдвинул на первые места из всех пластиков общего назначения ПП и ПЭТФ [4]. При этом учитывали затраты на синтез, время эксплуатации изделий, производительность при формировании, широкое использование волокон, легкость вторичной переработки, отсутствие тяжелых металлов, безопасность сжигания. Любопытно, что ПП потеснил все другие полиолефины во многом благодаря разнообразию смесей, сплавов и композитов на его основе. Сыграло свою роль и углубление переработки нефти, позволившее увеличить долю получаемого пропилена, а также создание эффективного производства пропилена из метана.

### ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РЕЗИНЫ

Проблема переработки отходов резин возникла почти одновременно с началом промышленного производства вулканизированных резиновых изделий. Массовое производство автомобилей привело к тому, что изношенные автомобильные шины составляют 85% всех резиновых отходов. В течение XX века предельный пробег автошин возрос с 500 км до 80–120 тыс. км. Однако количество автомобилей растет с такой скоростью, что изношенные шины наряду с отходами пластиковой упаковки стали представлять наибольшую экологическую опасность. Достаточно привести такие цифры: в начале XX века для производства шин использовали 500 т/год натурального каучука. В конце века эта цифра возросла до 17 млн. т/год натурального и синтетических каучуков.

В США запас невостребованных изношенных шин в местах складирования достиг 1 млрд. штук. Ежегодно образуется 266 млн. "новых" изношенных шин [5]. В 1990 г. производители шин в Се-

верной Америке учредили специальный совет для управления запасами изношенных шин, который регулярно публикует информацию о положении дел [6]. Параллельно исследования ситуации в данной области проводит Агентство по защите окружающей среды США. В конце 1990 г. рынок для использования изношенных шин составлял всего 11% от объема ежегодно образующихся отходов. В 1996 г. благодаря эффективным законодательным мерам, принятым в штатах, и привлечению капиталов рынок вторичных шин вырос до 75.9% от ежегодно образующихся шин. Ресурс других резиновых отходов значительно меньше. Отходы производства резиновых изделий (облои, брак) оцениваются в 170000 т ежегодно. Массовое применение резинополимерных рулонных (мягких) покрытий в жилищном строительстве со сроком службы 12–14 лет привело к образованию однородных отходов нового типа, пригодных к вторичной переработке. В некоторых странах, где широко популярны велосипеды (Китай, Тайвань, Индия, Нидерланды и др.), существует проблема утилизации велосипедных шин и камер. В России помимо автошин образуется значительное количество изношенных автобусных и тракторных шин.

Резиновые отходы при огромных масштабах производства и накопления характеризуются большой однородностью состава. Существует всего семь типов основных каучуков: натуральный, бутадиеновый, бутадиен-стирольный, изопреновый, этиленпропиленовый, бутиловый и хлоропреновый, которые используют в производстве шин и резиновых изделий. Однако производители автошин используют различные комбинации четырех–пяти каучуков в рецептуре, что усложняет проблему рисайклинга.

Следует учесть еще один факт. 25 лет назад на мировом рынке появился новый продукт – смесевой термоэластопласт на основе этиленпропиленового каучука, тонко диспергированного в матрице полипропилена [7]. Первые патенты принадлежали фирме “Uniroyal”, но затем лидером в производстве стала фирма “Monsanto”. Этот материал оказался конкурентным с хлоропреновыми резинами, а затем с резинами общего назначения. Появились другие подобные материалы на основе других полимерных матриц и каучуков. По прогнозам к концу XX века они должны были заменить 30% резин общего назначения благодаря возможности формовать из них изделия литьем под давлением и экструзией, транспортировать их

в виде гранул и многократно перерабатывать отходы [8]. Очевидно, что дальнейшее развитие этой группы материалов приведет к снижению нагрузки на рынке утилизации резиновых отходов.

Успех смесевых термоэластопластов был обеспечен применением метода динамической вулканизации, при котором тонкодисперсные частицы каучука вулканизовали непосредственно в матрице расплавленного полимера при интенсивном перемешивании [9]. Использование этого принципа в утилизации шинных резин рассмотрено ниже.

Старую шинную резину изначально пытались дробить и использовать в виде крошки (3–10 мм) в дорожных покрытиях и строительстве. В 50-е годы широкое распространение получило производство регенерата из дробленной резины [10]. Затем в 60-е годы значительно повысились требования к качеству резиновых изделий и снизилась цена на натуральный каучук. Это привело к повсеместному свертыванию производства регенерата, качества которого больше не удовлетворяло рынок. Определяющим фактором оказалось понижение ММ каучуков при девулканизации. В конце 50-х годов около 25% резин изготавливали из регенерата. В 1990 г. его производство и потребление сократились почти до нуля [11]. В дальнейшем выпуск регенерата стал медленно расти, но уже на основе других, новых технологий, которые будут рассмотрены ниже.

Экономические и экологические факторы оказали серьезное влияние на рыночную ситуацию. Например, цена натурального каучука снизилась в 1990 г. с 2.5 до 1.3 американского доллара/кг, а цена на бутадиен-стирольный каучук снизилась до 1 американского доллара/кг. Именно это привело к вытеснению с рынка дешевых регенератов, утерявших свое главное преимущество.

Вступление России в международный рынок привело к значительному падению спроса на полизопреновый каучук, поскольку стал доступен натуральный. Однако у нас на внутреннем рынке сохранился спрос на регенерат, потерявший конкурентоспособность на международном рынке. Спрос на СКЭП и СКЭПТ стал быстро расти благодаря импорту.

В отсутствие регенерата рынок утилизируемых изношенных шин претерпел резкие изменения, что видно на примере американского рынка.

Фактически исчез сектор, потреблявший 25% отходов.

Рынок изношенных автошин в США в 1997 г. [12] (миллионы шин)

В виде топлива	152.5
Продукты переработки шин	
Резанная, штампованные резина	8.0
Измельченная резина (крошка)	12.5
Гражданское строительство (целые и разрезанные шины)	10.0
Экспорт (шины, крошка)	15.0
Сельское хозяйство и др. применение	4.0
Сумма	202.0

Как видно из приведенных данных, около 75% шин, подвергаемых утилизации, сжигается в цементных печах, бойлерах и в специальных печах. Ограничения связаны с полнотой сгорания (эмиссия опасных газообразных продуктов), размером летучих твердых частиц, дальностью перевозок. При дальности перевозок свыше 150 миль цена транспортировки превышает стоимость шин, и это важное ограничение при всех способах утилизации.

Общественное мнение считает, что сжигание шин опасно для экологии и экономически невыгодно. С этим приходится считаться, в связи с чем сжигание многие специалисты рассматривают как временный компромисс.

Основные методы рециклизации и повторной переработки отходов шин и резин связывают с процессом их измельчения. Ниже приведены потребности рынка США в измельченной резине (миллионы фунтов).

Год	1995	1996	1997
Пневматические шины	33.5	48	112
Элементы трения	7.5	8	8.5
Резиновые изделия	14	18	54
Резинопластиковые смеси	105	134	160
Покрытия стадионов и залов	16	24	50
Дорожные покрытия	102	168	200
Всего	274	400	582.5

Потребности в измельченной резине растут на 10–25% ежегодно. Зарегистрировано более 200 фирм, вовлеченных в этот бизнес. Однако суще-

ствуют большие трудности в развитии рынка. Как видно из приведенных данных, более 30% резиновой крошки используют в дорожном строительстве. Для поощрения этого направления (напомним, что утилизация шин в США – это государственная проблема) был принят федеральный закон, обязывающий использовать резиновую крошку при строительстве федеральных дорог. Начальная концентрация крошки в покрытии 5% должна была дойти до 20%. В 1996 г. Президент США под давлением лоббистов строительных фирм приостановил действие этого закона, поскольку стоимость строительства дорог возросла.

Однако на основании уже накопленного опыта южных штатов использование резиновой крошки при строительстве автотрасс расширяется [13], так как повышение качества покрытия компенсирует дополнительные затраты.

Эксперты оценивают потенциальные возможности рынка измельченной резины в США в 2.3 млн. тонн ежегодно (при исключении сжигания). Сейчас используют менее 10% от этого количества. Для существенного увеличения рынка нужны новые технологии, позволяющие резко увеличить потребление измельченных резин в шинах, резиновых изделиях и каких-либо новых областях применения. Это обусловливает ужесточение требований к стандартам на вторичную измельченную резиновую крошку.

#### *Стандарты на измельченную резину*

В 1997 г. были опубликованы новые стандарты ASTM на измельченную вторичную резину. Они были разработаны в течение 2 лет специальным подкомитетом, в который входили представители производителей и потребителей этого продукта. Стандарты отражают высокий уровень требований к измельченной вторичной резине. Стандартизации подвергнут химический состав авторезин. Выделено шесть групп резин в зависимости от происхождения. Определены параметры семи групп по размеру частиц (от 2000 до 150 мкм, средний размер). Ужесточены требования к содержанию корда: 0.5% металлического и 0–0.5% текстильного.

Особый интерес представляют рекомендации подкомитета по направлениям дальнейших исследований [14]. Они касаются использования альтернативных методов измерения распределения по размерам частиц из-за плохого совпадения ре-

зультатов, полученных различными методами, обусловленных агломерацией маленьких частиц.

Предлагается разработать вопросы влияния размера, формы и химической активности вторичных резиновых порошков, полученных различными способами, на эффективность их смешения со стандартными матричными резинами. Это важный момент. До последнего времени влиянию метода измельчения на свойства резиновых порошков не уделяли особого внимания. Считали, что распределение по размерам частиц и удельная поверхность достаточно полно описывают их свойства. Теперь внимание фокусируют на форме частиц и на том, как они влияют на свойства компаундов с сырой резиной.

Новые задачи были сформулированы на основе многолетних исследований, проведенных на компаундах, содержащих сырую резину и различные количества вторичных порошков. Следует отметить, что основным способом тонкого измельчения резин в США является криогенный метод, основанный на ударном воздействии на охлажденную до  $-90^{\circ}\text{C}$  резину. В асфальтобитумные смеси вводят резиновую крошку со средним размером частиц 2–5 мм, но для возврата в резиновые смеси и компаунды с пластиками нужны более мелкие частицы 100–500 мкм. Их получение в процессе измельчения требует больших затрат энергии и становится невыгодным. Криогенные порошки обладают низкой удельной поверхностью и плохо взаимодействуют с матрицами компаундов.

Постулируется, что частицы вторичной резины со средним размером менее 100 мкм и даже менее 50 мкм будут более эффективны при смешении, что подтверждено, например, в работе [15]. Однако стоимость тонкодисперсных резиновых порошков при этом возрастает в несколько раз. Широкие исследования по влиянию размера частиц вторичных резиновых порошков на свойства компаундов провела голландская компания “Vredestein Rubber Resources” [16–18]. Сравнивали немодифицированные порошки, порошки с модифицированной поверхностью и порошки, подвергнутые частичной девулканизации (методы не указаны) поверхности с одинаковым распределением по размерам и средним размером от 425 до 50 мкм. Оценке подвергли технологические, физико-механические свойства компаундов, соотношение цена/улучшение свойств в сопоставлении со стандартным компаундом на основе первичных каучуков. Понижение размера частиц порошков приводило к улучшению свойств компа-

унда, однако ценовое соотношение ухудшалось в ряду девулканизат–поверхностно-модифицированный порошок–немодифицированный порошок. Оптимальный результат был получен для девулканизата со средним размером частиц 425 мкм.

Среди процессов тонкого измельчения вулканизатов выделяется метод, предложенный проф. Lima из университета Рио-де-Жанейро [19] и названный каталитическим регенеративным процессом. Этот процесс и продукты, получаемые с его помощью, были специально исследованы несколькими американскими компаниями [20]. Процесс заключается в том, что вулканизованную резину различного типа предварительно дробят до размера частиц 0,5 см, а затем до размера 400–500 мкм. После этого частичкам дают набухать в подходящем растворителе (1 : 7) в течение 24 ч при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. После этого шлам продавливают с помощью насоса через ряд металлических экранов с постепенно уменьшающимся размером отверстий. Число экранов 5, они изготовлены из стали и бронзы. Шлам после продавливания через экраны высушивали. Размер частиц уменьшался в 10–15 раз (средний размер 30 мкм), частицы в основном удлиненной формы.

В ходе химического анализа определяли степень сшивки по равновесному набуханию (по уравнению Флори–Ренера), степень девулканизации (как разность плотности сшивки неизмельченного и обработанного образца, отнесенную к плотности сшивки неизмельченного образца). Эта величина возросла в ходе обработки и для хлоропренового компаунда достигла 43%. Растворимые линейные фрагменты обнаружены не были. Не были обнаружены также свободные сажевые частицы, кислородсодержащие функциональные группы. ТГА-анализ показал отсутствие каких-либо изменений термических свойств компонентов.

Эти и другие полученные данные заставляют сомневаться в протекании каталитического процесса при комнатной температуре. С другой стороны, продавливание набухших частиц (их объем увеличивается в 4–7 раз) через малые отверстия приведет к созданию сильных сдвиговых напряжений, способных разорвать частицы резины. На это указывает удлиненная форма образующихся частиц. При сдвиговом высокотемпературном измельчении резины в роторных машинах и экструдерах предварительное набухание резины приводило к уменьшению размера частиц и росту производительности машин из-за понижения вязкости набухших частиц.

Частичная девулканизация (уменьшение концентрации химических сшивок) тоже имела место в поверхностных слоях частиц [21]. Таким образом, речь идет скорее о сдвиговом измельчении, чем о катализитическом процессе. Компаунды, изготовленные с применением полученных в этом процессе вторичных порошков, приближались по свойствам к контрольным образцам.

Еще более простую технологию обработки резиновой крошки запатентовала одна из канадских фирм [71, 72]. Крошку помещают в горизонтальный смеситель с многорядной мешалкой, который включают на некоторое время. И здесь трение твердых частиц друг о друга, об стенки и лопасти мешалки приводят к интенсивному протеканию механохимических процессов, связанных с выделением и поглощением энергии, разрушением и образованием пространственной сетки, понижением ММ. Степень девулканизации удавалось довести до 90%. Термический фактор в данном случае играл важную роль, так как спектрально было выделено множество продуктов, полученных в результате механохимического процесса. Неудивительно, что в США уже выдано более 150 патентов на различные способы обработки резиновых материалов. Альтернативой тонкому измельчению является модификация поверхности вторичных резиновых частиц.

Выпуск резиновой крошки с модифицированной поверхностью наложен несколькими фирмами [22]. При этом важно, чтобы дополнительная стоимость обработки компенсировалась улучшением свойств компаундов. Имеется весьма обширная патентная литература, предлагаются разнообразные способы модификации в жидкой и газовой фазе с закреплением на поверхности частиц разнообразных функциональных групп [23–26]. Для частичной девулканизации поверхности частиц используют специальные химические соединения (делинк), ультразвук, термообработку и другие методы. Важно подчеркнуть, что универсального метода модификации резиновых порошков (крошки) не существует, поскольку речь идет о ее взаимодействии с различными классами веществ.

Определяющим фактором всегда является соотношение стоимости обработки и возрастания цены изделий, получаемого благодаря улучшению качества.

Состояние американского рынка, включая направления исследований, вызывают в России большой интерес, поскольку нам еще только предстоит

создать массовое производство на основе изношенных шин.

#### *Возможность получения химически активных резиновых порошков и полезных изделий из них*

Широкое использование вторичных резиновых порошков находится в прямой зависимости от их химической активности в широком смысле этого термина [27]. Запатентовано большое количество различных способов измельчения резин, включая весьма экзотические. К ним можно отнести взрывное разрушение охлажденной до температуры хрупкого разрушения резины [28], обработку ее озоном в деформированном состоянии [29] и другие. Во всех случаях важна тщательная физико-химическая оценка структуры и свойств образующихся резиновых порошков и их эффективности в различных компаундах.

Например, озонное разрушение привлекательно малыми удельными затратами энергии. Однако исследования показали, что происходит частичное окисление резины, которое делает необходимым ограничивать глубину обработки только стадией отделения корда [30]. И в этом случае возможно сильное окисление резины, что делает открытым вопрос о применимости озона в этом процессе, хотя в ряде лабораторных опытов были получены положительные результаты и даже было показано, что термическая сдвиговая обработка озонированной крошки способствует разложению кислородсодержащих групп.

Конкурирующим стал метод упруго-деформационного (сдвигового) измельчения при повышенных температурах, разработанный в ИХФ РАН группой исследователей во главе с Ениколовым [31–38]. Опубликованы специальные обзоры по применению этого метода [39–42].

В отличие от криогенного метода измельчение резин происходит не при температуре охрупчивания, а при повышенных температурах (120–150°C). Получаемые резиновые порошки обладают большой удельной поверхностью и при среднем размере частиц 350 мкм и ниже требуют для своего образования значительно меньших затрат энергии, чем в криогенном методе. В работе [43] представлены данные о распределении по размерам частиц порошка шинной резины, измельченной этим методом на специально сконструированном двухшнековом экструдере с однонаправленным вращением шнеков [44]. При среднем размере частиц 320 мкм их доля с размером менее 120 мкм составила 25%. При введении в стандартные резиновые смеси эти "экструзионные" резино-

вые порошки дают значительно лучшие результаты по сравнению с криогенными порошками того же размера. Сообщено даже об улучшении свойств компаундов [45] при введении значительных количеств "экструзионных" вторичных порошков. Дополнительные исследования показали, что это обусловлено не только большей удельной поверхностью.

Исходя из представлений о релаксационных процессах в сетках при деформационном воздействии на них при различных температурах, можно предполагать, что "экструзионные" порошки в меньшей степени подвергаются механохимическим изменениям, чем криогенные, хотя в поверхностных слоях протекает девулканизация.

До последнего времени "экструзионный" метод измельчения резин не находил широкого применения в промышленности из-за высокой стоимости двухшнековых экструдеров и специального оборудования для дополнительного охлаждения крошки в процессе измельчения. Сейчас фирмой "Экорд" совместно с ИХФ разработаны значительно более дешевые роторные измельчители, которые обеспечивают получение однородных резиновых порошков с высокой химической активностью [46]. В настоящее время рядом с Москвой строится первая промышленная линия с использованием нового метода для переработки автошин [47]. Отличительной особенностью нового производства будет объединение стадий получения резиновых порошков с производством материалов и изделий на их основе. Обычно производства такого типа ограничивают свою деятельность выпуском простой и(или) модифицированной крошки.

Такой бизнес считается маргинальным, поскольку он сильно зависит от колебания спроса на рынке. В новом процессе благодаря возможности гибко варьировать характеристики резиновых порошков в процессе их получения удалось разработать широкую гамму полезных продуктов. Среди них модификатор для асфальтобитумных смесей, сорбент нефтепродуктов с поглотительной способностью 8 : 1, модификатор бетона, бензо- и маслостойкая плитка для пола, рулонные кровельные покрытия, искусственная черепица, литьевые резинопласти, литьевые термоэластопласти, мастики, уплотнители, пористые трубы для подпочвенного орошения, резинотехнические изделия с 40% вторичных порошков, порошковая модифицированная резина для возврата в шины.

Впервые получен вторичный литьевой полiamид из отходов текстильного корда, образующегося при измельчении шин. На основе этого же корда разработано производство армированной теплоизолирующей плитки из пенобетона с объемной плотностью 300 кг/м<sup>3</sup>. Изучение потребительского рынка показало, что в России имеются огромные потребности в этих материалах. Например, наружной теплоизоляционной плиткой необходимо утеплить практически весь имеющийся жилой фонд и все промышленные здания, как это сделано в бывшей ГДР, чтобы предотвратить неоправданные потери тепла, достигающие 40% от используемой для обогревания энергии. Велики потребности в универсальном модификаторе асфальта, повышающем его трещиностойкость и ударную вязкость. По экспертным оценкам, учитывая возобновляемые и накопленные ресурсы изношенных шин в России, необходимо построить не менее 100 промышленных линий переработки изношенных шин мощностью 10000 т/год. Окупаемость затрат на создание одной интегральной промышленной линии составляет около 2 лет. Разработка новых рыночноценных материалов на основе вторичных резиновых порошков, сырых резин, пластиков (включая отходы), целлюлозных и минеральных материалов ведется постоянно, и именно в этом направлении можно ожидать значительных успехов в ближайшем будущем.

В методе сдвигового высокотемпературного измельчения вулканизированных резин заложена возможность "соизмельчения", т.е. введения самых различных твердых и жидкых ингредиентов в измельчаемую резину. Таким образом, можно совместить стадии измельчения и модификации резины для более эффективного ее вторичного применения [48].

#### МЕТОД ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПЛАСТИКОВ

Вторичная переработка пластиков ставит перед исследователями и технологами значительно более разнообразные задачи, чем утилизация резин. Это обусловлено большим разнообразием полимерных материалов, значительно большими объемами потребления пластиков (в ~10 раз).

Различные подходы необходимо разрабатывать к индивидуальным пластикам – термопластам и реактопластам, смесевым, композиционным, многослойным материалам, пенам, листам и волокнам (тканям). Нужно отметить, что эмпирическая вторичная переработка отходов пластиков развивалась достаточно успешно. Например, значи-

тельные усилия были затрачены, чтобы использовать отходы производства и переработки пластиков. Сейчас главные усилия сосредоточены на вторичной переработке смешанных отходов потребления. Статистика свидетельствует, что большие успехи достигнуты и здесь. Например, в Западной Европе средний темп роста использования вторичных полимеров достиг 27% в год. Ни один пластик в истории своего развития не достигал подобного темпа [49]. При этом основного успеха добилась так называемая "гаражная" технология, т.е. технология, основанная на использовании небольших установок. По опубликованным прогнозам доля вторичных полимеров в потреблении пластиков составит в Западной Европе в 2000 г. около 14%, т.е. 5.8 млн. тонн. При этом темпы роста за последние 10 лет удивительно высоки, достигая 28% в год. Ранее самые высокие темпы роста потребления были зафиксированы для ПП – 12% в год за 10 лет. Статистические данные свидетельствуют о том, что в некоторых конкретных областях достигнута весьма высокая степень повторного использования пластиков. Например, в производстве пластиковых мешков для мусора (ПЭ) доля вторичного сырья достигла 50%, в производстве щеток для туалета 66%, а в производстве ПЭТФ-бутылок для детергентов, коробок для яиц даже 100%.

Ситуация в области упаковочных материалов чрезвычайно обострилась. В отдельных крупных городах, регионах и странах (например, в Швейцарии) вводятся чрезвычайно жесткие законы, нацеленные на 100%-ную утилизацию упаковки. Очевидно, что пластики в этом отношении сильно проигрывают традиционным материалам – стеклу, алюминию, жести, бумаге и картону. Некоторое время специалисты апеллировали к здравому смыслу законодателей, публикую данные об экономическом преимуществе пластиков в удельных ценах, затратах энергии на производство, переработку, транспорт и т.д. Но все оказалось тщетно перед лицом экологической угрозы. Ситуация стимулировала активность сразу в нескольких направлениях. Это исследования жизненных циклов конкретных материалов, исключение компонентов, затрудняющих рисайклинг (галогены, тяжелые металлы), замена экологически недружественных материалов, разработка эффективных способов рисайклинга, синтез полифункциональных агентов сочетания и методов модификации, поиск новых областей применения вторичных полимеров в тех случаях, когда прямой возврат в исходные продукты невозможен (например, для пищевых упаковок).

Большое значение придается работе с населением. Чрезвычайно важно сортировать отходы на первой стадии их сбора. В США это достигают строгим лимитированием окраски пластиковых бутылей в зависимости от типа полимера. Очевидно, что эта мера будет постепенно распространяться на другие изделия массового применения.

В значительной степени уже использованы возможности по утилизации индивидуальных пластиков, и усилия будут сосредоточены на различных смесях и смесевых отходах.

В начале обзора уже отмечено, что из-за термодинамической несовместимости большинство смесей термопластов даже после интенсивного смешения в расплаве и диспергирования фаз до микронных размеров образуют крайне хрупкие гетерогенные материалы. Это связано с плохим взаимодействием частиц несовместимых фаз между собой. Из теории полимерных смесей [50] следует, что существует несколько принципиальных возможностей улучшить взаимодействие фаз. Этого можно достигнуть введением в смесь полифункциональных соединений, обладающих термодинамическим средством к разным фазам. Такой принцип широко используют в армированных и дисперсно наполненных полимерных материалах путем введения различных аппретов и агентов сочетания, обеспечивающих взаимодействие наполнителя и матрицы [51]. В ударопрочных ПС-пластиках и АВС-пластиках эту роль играет привитый сополимер стирола и каучука, образующийся в ходе синтеза [52].

В случае смешанных пластиковых отходов задача обычно усложняется тем, что присутствует больше, чем две полимерные фазы. Тем не менее попытки подбора или даже специального синтеза подходящих полифункциональных соединений для конкретных смесей продолжаются [53].

Альтернативой трудоемкой и, следовательно, дорогой сепарации отдельных пластиков является создание многослойных материалов. Например, используя литьевые инжекционные машины с двухступенчатым вспрыском и двумя цилиндрами, можно отливать двуслойные изделия. Сначала этот принцип использовали для сочетания двух пластиков с различными свойствами. Затем оказалось, что внутренний слой можно в некоторых случаях делать из вторичных полимеров, в том числе из вторичных смесей, не изменяя свойства изделий.

Новые возможности в этом плане заключает в себе упомянутый в предыдущем разделе метод сдвигового высокотемпературного измельчения, называемый в англоязычной литературе методом твердофазного сдвигового (экструзионного) измельчения – Solid State Shear Pulverization (SSSP).

## О МЕХАНИЗМЕ ТВЕРДОФАЗНОГО СОИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Первые исследования этого метода были выполнены в ИХФ РАН на ПЭНП [54, 55]. Полимер расплавляли и расплав подвергали интенсивному воздействию напряжения сдвига при одновременном его охлаждении. В этих условиях момент начала кристаллизации совпадал с лавинообразным (или взрывоподобным – эпитет зависит от фантазии исследователя) образованием из расплава тонкодисперсного порошка. Процесс носит обратимый характер. Детальный механизм этого явления не вполне ясен, но экспериментально было установлено, что он характерен для гетерофазных и гетерогенных смесей. Он наблюдается лишь для немногих индивидуальных полимеров, но характерен для разнообразных двух- и многокомпонентных полимерных смесей, дисперсно наполненных, многослойных и сшитых систем. При этом для сеток (и вулканизированной резины) процесс, естественно, не связан с плавлением, а зона измельчения растянута по длине измельчающего экструдера, так что возможно выделение промежуточных стадий. Процесс в этом случае не носит лавинообразный характер и может протекать в широком интервале температур.

Для смесей двух полимеров при проведении эксперимента в лабораторном смесителе типа “Брабендер” отчетливо заметны два максимума сдвигового напряжения при охлаждении расплава [56]. Они соответствуют температурам начала кристаллизации (или стеклования в случае аморфного полимера) каждого компонента. Это означает, что полимеры затвердевают и образуют дисперсную фазу раздельно. Однако конечный порошок полностью однороден по составу, что позволяет сделать вывод о его микрокомпозиционной структуре.

Тестом на протекание специфического процесса сдвигового измельчения полимеров является неизменность средней ММ при уменьшении исходного размера частиц на два порядка. При изучении бинарных смесей оказалось, что у некоторых полимеров (ПС) молекулярная масса резко понижалась как и при обычном механическом измельче-

нии и на что впервые обратил внимание еще Staudinger [57].

Позднее было установлено, что подобная картина характерна для ПЭТФ, когда процесс соизмельчения с другими полимерами протекает при температуре, значительно более низкой, чем температура его кристаллизации. Мы предположили, что некоторые компоненты полимерных смесей в данном процессе экструзионного измельчения могут измельчаться по обычному механизму абразивного износа. Однако специфический процесс сдвигового соизмельчения приводит к окклюзии данных частиц слоями кристаллизующихся компонентов.

Это подтверждается специальными экспериментами по окклюзии ПЭНП частиц графита и сажи, добавленной в расплав полимера при его экструзионном измельчении [58]. Полнота окклюзии, определяемая визуально и по электропроводности, сохранялась при наполнении 30 мас. % графита или сажи.

Отмеченное выше позволяет интерпретировать результаты, полученные Khait в Северо-западном университете США [59]. Она смешивала отходы разноцветных пластиковых бутылок, изготовленных из пластиков общего назначения – ПЭНП, линейного ПЭНП, ПЭВП, ПП, ПС, ПВХ и ПЭТФ в разных пропорциях на двухшнековом модульном экструдере ZE-63 Berstorff, оснащенном сдвиговыми элементами в соответствии с патентом [44]. Гомогенизированный при 180–200°C расплав охлаждали в зоне интенсивного сдвига. Получали на выходе однородные порошки пастельных тонов. Исходный цвет бутылей – красный, желтый, синий, черный – соответствовал типу пластика. При смешении расплава в обычном режиме получали грязно-серый или бурый цвет, а сам материал отличался высокой степенью хрупкости. Экструдированные порошки помимо однородной светлой окраски после грануляции и отливки стандартных образцов демонстрировали прочностные свойства на уровне ПЭНП и достаточно высокую деформацию при растяжении [60].

Авторы [61] предположили образование в ходе соизмельчения привитых сополимеров, на чтокосвенно указывало образование долгоживущих свободных радикалов. Однако это не объясняет наблюдаемые цветовые эффекты. Кроме того, температура расплава была ниже температуры плавления ПЭТФ.

Мы, основываясь на указанных выше экспериментальных фактах по окклюзии и абразивному износу, полагаем, что ПС и ПЭТФ подвергали абразивному измельчению, а другие компоненты смесей затвердевали последовательно в соответствии с их температурами кристаллизации, образуя окклюзивные слои. Цвет низкоплавких компонентов (ПЭ) обычно доминировал в окраске порошков. Прочностные свойства также определялись поверхностными окклюзивными слоями. Любопытно, что ниже температуры кристаллизации ПЭТФ он не деструктировал в присутствии расплава ПВХ. По данным Khait, добавки ПЭТФ, ПП и ПЭВП значительно влияли на прочностные свойства композиционных порошков.

Широкому применению этого принципа утилизации многокомпонентных пластиковых смесей мешала низкая производительность и высокая стоимость двухшнековых модульных экструдеров, используемых в данном процессе. Как и в случае измельчения резин, переход к дешевым роторным измельчителям создает предпосылки для промышленного использования метода.

#### ТРАДИЦИОННЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ТЕРМОПЛАСТОВ

Примером традиционного подхода к рисайкингу многокомпонентных смесей является работа [62], посвященная смесям автомобильных термопластов ПК–ПММА–АБС. В данном случае задача частично облегчалась тем, что смеси ПК/АБС и ПК/ПММА образуют хорошо известные сплавы, находящие широкое применение. Задача сводилась к подбору эффективных модификаторов ударной вязкости. В качестве таковых использовали Paraloid 3607 и Royaltuf 372, представляющие собой в первом случае ПБ, покрытый акриловым полимером, а во втором – СКЭПТ, привитый на сополимер стиrola с акрилонитрилом. Работу проводили на модельных смесях, получаемых на лабораторном двухшнековом экструдере с односторонним вращением шнеков ZSK-30 при температурах расплава 265–297°C.

Для бинарной смеси ПК–ПММА показано катастрофическое падение ударной вязкости при содержании ПММА более 10%. Требовалось введение 15% модификатора, чтобы в какой-то степени компенсировать это падение. Если ПММА образовывал непрерывную фазу, модификатор эффекта не давал. В смесях ПК–АБС наблюдали деградацию первого, обусловленную рядом фак-

торов. Для тройных смесей важное значение приобретало соотношение ПК и ПММА. Модификаторы существенно влияли на ударную вязкость смеси только при достаточно высоком содержании АБС.

Примером другого подхода к рисайкингу многокомпонентных смесей является работа [63]. В ней использовали многослойные пленки из ПЭНП, ПЭВП, ПП и ПВХ, металлизированные с нанесенной печатью. Двуступенчатая экструзия предварительно нарезанного и смешанного всухую материала позволяла его хорошо перемешивать и гомогенизировать. На второй стадии его компаундировали с ПП, количество которого, по-видимому, превышало 50%. Это позволяло осуществлять инверсию фаз, в результате которой свойства ПП доминировали в смеси. Фактически смесь превращали в мультиаполненный ПП. Ранее теми же авторами и с теми же материалами, включающими дисперсную вторичную резиновую крошку, был применен метод предварительного экструзионного соизмельчения с последующей грануляцией. В этом случае удалось уменьшить долю дополнительного введенного ПП, улучшить цвет массы и улучшить свойства материала, но ценой введения дополнительной стадии (соизмельчение) и уменьшения производительности [64].

Таким образом, вырисовывается три принципиальных подхода ко вторичной переработке многокомпонентных смесей, не содержащих деструктирующих компонентов. Это подбор полифункциональных модификаторов и соответствующее изменение состава смеси, особенно ее матрицы; разбавление смеси базовым компонентом с превращением ее в мультиаполненную смесь и применение метода экструзионного соизмельчения. Первый и последний подход пригодны для смесей инженерных пластиков. Второй и третий годятся для смесей пластиков общего назначения. Кроме того, соизмельчение эффективно и для многокомпонентных смесей, содержащих термопласти, реактопласти, резины, текстиль и другие подложки, многослойные пленки, пенопласти, различные комбинированные материалы, кроме стеклонаполненных, способных вызвать износ рабочих органов оборудования [65–68].

Как уже отмечено, широкое применение метода экструзионного измельчения сдерживалось низкой производительностью оборудования и его высокой стоимостью. В настоящее время эта про-

блема успешно решена для резин с помощью роторных измельчителей большого диаметра. Подобный подход должен сыграть положительную роль и при переработке пластиков.

### ПРОБЛЕМЫ ХХI ВЕКА: УТИЛИЗАЦИЯ МУНИЦИПАЛЬНЫХ ОТХОДОВ, ИЗНОШЕННЫХ ШИН, ЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ, АВТОТРАНСПОРТА, СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Колоссальное загрязнение окружающей среды упаковочными пластиковыми материалами, изношенными шинами, муниципальными отходами на какое-то время отодвинуло в сторону другие проблемы утилизации полимеров. Однако проблема остается и может быть полностью разрешена только при полном балансировании производства, потребления и утилизации. Вполне очевидно, что ХХI век ставит перед человечеством весьма жесткие условия. Подобные задачи возникали и успешно решались ранее. Стекло изначально было очень ценным материалом, которое не выбрасывали на помойку. Металлы, особенно цветные, всегда заботливо собирали и копили. Не возникало проблем и с бумагой. Там, где было много древесины, ее жгли. Там, где ее было мало, а чтение было популярно, собирали.

Пластики и резины распространились с чудовищной скоростью. Человечество захлебнулось в них, еще не успев осознать опасность. На нашей планете, увы, уже почти не осталось незагрязненных мест. Следовательно, придется экстренно принимать глобальные программы очистки земли, воздуха, воды, берегов рек, озер, морей и океанов. Поскольку ожидается удвоение человеческого населения планеты в ближайшие 30–40 лет, уровень загрязнения увеличится, причем на еще большую величину, так как население развивающихся стран бездумно пытается следовать стандартам экономически развитых стран, население которых сейчас составляет менее 10% общего количества.

Уже сейчас можно попытаться наметить контуры той будущей политики, принятие которой потребуется от всех стран.

Муниципальные отходы, упаковка, игрушки – это наиболее массовый и устрашающий массив загрязнений. Населению придется группироватьсь в мегаполисах и зонах отдыха, оборудованных эффективными средствами утилизации.

От далеких походов и путешествий на небольших судах придется отказаться даже миллионе-

рам (впрочем, за ними могут крейсировать спецсуда по уничтожению загрязнений).

Все прибрежные зоны отдыха должны с постоянством газонокосилок подвергаться глобальной очистке, так же как и прибрежные воды. Сжигание собранного мусора исключено из-за парникового эффекта. Необходимо будет уменьшать его количество, сортировать и эффективно использовать. Биотехнология должна здесь сказать свое слово.

Полный рецикл резины с обязательным ее использованием (не сжиганием) может быть достигнут в ближайшие 20–30 лет. Однако речь идет о технических решениях, а не о массовом изменении сознания. На это потребуется значительно большее время. Для решения вопроса рецикла пластиков потребуется больший срок, хотя и он будет решен с привлечением биоразлагаемых материалов для упаковки. И снова речь идет о техническом решении и о развитых странах.

Уже сейчас многие автомобильные и изготавливающие бытовые электроприборы фирмы снабжают покупателей документами и берут залог в целях возврата назад изношенного оборудования. Этот путь будет общепринятым, так как выброс изношенного оборудования на свалки будет повсеместно запрещен.

Еще 10 лет назад эксперты склонялись к тому, что горючие материалы в корпусе автомобиля (пластики, резины, пенопласты, текстиль и др.) проще всего сжигать [69]. Сейчас преобладает другая точка зрения. Унификация пластиковых и эластомерных изделий позволит их эффективно перерабатывать в различные изделия [70]. Автомобили будут полностью перерабатываться вторично.

В крупную проблему, подобную автомобилестроению, превращается утилизация электронных устройств различного назначения. Стратегическая задача та же, что и с автомобилями, за исключением шин. Однако разделение металлов и выделение из них драгоценных, а также утилизация пластиков инженерного назначения ставит особые задачи.

Человечество во все больших масштабах формирует физическую среду своего обитания. Минеральные массы, строительные материалы, потоки воды перемещаются во все больших размерах. Уже проектируются здания высотой более 1000 м. Опыт массового строительства ХХ века показал, что ошибки, просчеты, технологические катастрофы приводят к тяжелым последствиям. Размывание грунтов водой, вытекающей из разрушенных водопроводов, прорыв пары, поднятие

грунтовых вод, участвующие ураганы, сели, под угрозой которых сейчас живут миллионы людей, вибрация от транспорта, губительные наводнения... Слишком много лет бездумного и низкокачественного строительства ставят перед потомками серьезные проблемы. Даже там, где казалось бы, принятые продуманные меры, возможны разрушительные удары природы. Монолитные небоскребы на Тайване были рассчитаны на вертикальные подземные толчки большой мощности. Но они повалились, как костяшки домино при боковом сдвиге. Они не разрушились, но все обитатели погибли. Полимерные отходы, смешанные с резиной и эластомерами, обладающие эластичными свойствами, могут в будущем широко применяться в качестве демпферов, защищающих отдельные здания или кварталы от ударов стихии. Из упрочненных отходов пластиков и резин можно изготавливать гибкие трубы и стержни. Сваренные в объемные сетки они смогут препятствовать началу движения селей или лавин, увеличивая эффективную вязкость грунта. Их легкость позволит проводить строительные работы с вертолетов в труднодоступных местах.

Вообще, композиционные материалы на основе пластиков и дисперсных резиновых порошков потенциально являются наиболее массовыми строительными материалами будущего благодаря низкой стоимости, легкости и высокой технологичности. При их комбинации с опилками и использованием модификаторов течения можно по крайней мере вдвое увеличить масштаб производства домов из искусственного дерева, уменьшив тем самым расход древесины. Ведь сейчас ветки, корни, сучья, опилки составляют более половины массы деловой древесины.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вторичная переработка пластиков и резин возникла как насущная необходимость борьбы с последствиями загрязнения окружающей среды. Это был неприятный и неожиданный момент на пути глобально победоносного движения новых синтетических материалов в XX веке. После эффектных экономических побед над металлами, стеклом, жестью, керамикой, древесиной – всеми основными материалами, которые человечество использовало тысячи лет, победители буквально захлебнулись в собственных отбросах. Их преимущества – дешевизна, лабильность, устойчивость к биофакторам, технологическая гибкость, способность к комбинированию, все вдруг обра-

тилось против них, и человечество, запутавшись в отбросах, ринулось назад к бумаге и жести, стеклу и керамике, готовое пожертвовать экономическими преимуществами. Но не так все это просто. Дороги назад нет. Мы обречены двигаться вперед и расплачиваться за свои ошибки.

В этом обзоре автор попытался, двигаясь от более простых вопросов к более сложным, постепенно показать, как проблема переработки отходов превращается в жизненно важную проблему выживания человечества и всех живых существ, за которых мы в ответе. После того как люди перевели на разные языки слово Чернобыль и убедились, что это Полынь – WORMWOOD – та самая звезда Апокалипсиса, сделавшая треть вод горькими и погубившая треть людей, животных и растений, кажется, что сердца содрогнулись у верующих и неверующих. Радостно-бездуржное стремление к прогрессу сменилось (или должно смениться!) гораздо более осторожным подходом.

Древний грек Гиппократ много веков назад призвал врачей прежде всего не вредить больному. С тех пор мир увидел многое, но клятва Гиппократа пережила века, эпидемии, войны. Не пора ли ученым и инженерам, “носителям тайны и веры” задуматься над его словами. В данном случае больной является вся наша экосистема. Не пора ли всем специалистам принять клятву Гиппократа и сконцентрировать свои усилия на защите нашей Планеты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Albertson N.-C. // Rev. Markomol. Chem. Phys. 1995. V. 35. P. 379.
- Montell Polypropylene. Printed in Italy MO 058803E. 1996.
- Polypropylene'96. 5 Annual World Congress. Zurich, 1996.
- Maack H. Threats and Opportunities in Interpolymer Competition and Recycling Impacts on Total Virgin Demand West Eur. 1990–2000. 5 Eur. Polymer Federtion Symp. on Polymeric Materials. Basel, Switzerland, 1994.
- Serumgard J.R. Expanding Markets for Scrap Tires and Rubber, Rubber Division ACS. Anaheim, California, 1997. P. 12.
- Serumgard J.R. Scrap Tire Management Council, ibid.
- Handbook of Polyolefins / Ed. by Seymour R., Vasile C. New York: Marcel Dekker, 1993. Elastomeric Polyolefin Processing.
- Rubber and Plastics New. 1998. Sept. 21. P. 57.

9. Coran A.Y., Patel R. // Rubber Chem. Technol. 1980. V. 53. P. 141.
10. Recycling of Rubber Wastes. Vienna: UNIDO, 1987.
11. Burlet R., Dierkes W. Market and Legislation-Driven Change in the Rubber Recycling Industry, Polym. Recycl. 1996. V. 2, 3. P. 177.
12. Scrap Tire News. 1998. V. 12. № 9.
13. Final Report on Rubber Modified Asphalt Projects. STN Sept. 1998.
14. Baranwal K.C. Characterization and Specification Development of Recycled Rubber. 151 Rubber Division ACS Meeting. Anaheim, California, 1997.
15. Kohler R., O'Neill. "New Technology for the Devulcanization for Sulfur-cured Scrap Elastomer". Rubber World. 1997. V. 216. № 2. P. 32.
16. Burlet R. Recycling Rubber? Yes, It can be done! Recycle'95 Conference Proceedings. Davos, 1995. P. 72.
17. Dierkes W., Leeuw H., Manuel H.J. Rubber Division Meeting ACS. Tire Recycling is a Reality. Nashville. 1998. P. 56.
18. Konstasky L.K., Macgregor J.F. et al. Rubber Division Meeting ACS. Physico-Chemical Changes During Re-activation ("Devulcanization") of Tire-Rubber Crumb. Nashville, 1998.
19. L.C.O. De Cunha Lima. Pat. 5, 677, 354 USA. 1997.
20. Baranwal K., Roger J., Standley P. Rubber Division Meeting ACS. Catalytic Regeneration of Rubber. Nashville, 1998.
21. Павловский Л.Л., Прут Э.В. и др. Производство и использование эластомеров. 1990. № 3. С. 20.
22. Harrington M.D. Rubber Division Meeting ACS. "Crumb Rubber from Whole Tire Recycling". California, 1997.
23. Verbruggen M.A.L., van der Does L. et al. Rubber Division Meeting ACS. "Mechanisms Involved in the Recycling of NR and EPDM". Nashville, 1998.
24. Kim S.H., Isayev A.I. Rubber Division Meeting ACS. "Continous Ultrasonic Treatment of Uncured and Sulfur-cured SBR". Nashville, 1998.
25. Warner W.C. Rubber Chem. Technol. "Methods of Devulcanization". 1994. V. 67. P. 559.
26. Fesus E., McGrath S., Stark F. Rubber Division Meeting ACS. "Particulate Rubber as a Compounding Tool". Toronto, Canada, 1991.
27. Вольфсон С.А., Никольский В.Г. // Пласт. массы. 1997. № 5. С. 39.
28. Пат. 2117117 Россия. 1998.
29. Danchikov E., Chuiko S. et al. Pat. 5492657 USA. 1996.
30. Прут Э. и др. // Высокомолек. соед. 2000 (в печати).
31. Enikolopov N.S. Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 1707.
32. Enikolopov N.S., Wolfson S.A., Nikolskii V.G. et al. Pat. 4, 607, 796 USA. 1996.
33. Pat 4, 128, 630 FRG. 1992. Hermann Berstorff.
34. Wolfson S., Khait K., Dienst M. // Modern Plast. Intern. 1994. V. 71. P. 63.
35. Wolfson S.A., Nikolskii V.G. // J. Polym. Sci. B. 1994. V. 36. № 6. P. 861.
36. Shutov F., Wolfson S., Ivanov G. Annual Meeting. AIChE 1992. Miami Beach, F1, T-56 (187E).
37. Nikolskii V.G., Islamov B.K. et al. USSR Certificate 1469293. 1989.
38. Wolfson S.A., Nikolskii V.G. // J. Polym. Eng. Sci. 1997. V. 7. P. 115.
39. Shutov F., Ivanov G., Arastoopour H. Pat. 5395055, 5397065, 5413545. USA. 1995.
40. Enikolopov N.S., Wolfson S.A., Nepomnjashchie A.I., Nikolskii V.G., Teleshov V.A., Filmakova V.A., Brinkman H., Pantzer E., Uhland E. German pat. 3332629. 1983.
41. Khait K. Rubber Division Meeting ACS. "New Used Tire Recovery Process for Value-added Products". Chicago, 1993. P. 24.
42. Arinstein A.E., Kelly B.M., Kelly K.F., Nikolskii V.G. Rubber Division Meeting ACS. "High-Temperature Shear-Induced Multiple Cracking and Grinding of Polymeric Materials". Nashville, 1998.
43. Khait K. Rubber World. "New Solid-State Shear Extrusion Pulverization Process for Used tire Rubber Recovery". 1997. V. 216. № 2. P. 38.
44. Klingensmith W., Kelly K., Morris I., Nikolskii V. Rubber Division Meeting ACS. "Properties of Synthetic Rubber Devulcanized using a Rodan and Rokel Single Screw Devulcanizer". Nashville, 1998. P. 54.
45. Nikolskii V.G., Wolfson S.A. Privat communication.
46. Nikolskii V.G., Gorkov D.A., Baliberdin V.N. et al. Pat. 2057013. Russia. 1996.
47. Вольфсон С.А., Никольский В.Г., Горелик Р.А. // Тр. ИХФ им. Н.Н. Семенова. Полимеры 2000. Отдел полимеров и композиционных материалов. 2000. Ч. 11.
48. Danielayn V.G., Topolkaraev V.A., Chepel L.A., Enikolopian N.S. Dokl. Akad. Nauk USSR. 1986. V. 289. № 4. P. 906.
49. Manson J.-A.E. et al. "Life Cycle Engineering of Polymers and Composites". 5 Eur. Polymer Federation Symp. on Polymeric Materials. Basel, Switzerland, 1994.
50. Manson J.A., Sperling L.H. "Polymer Blends and Composites". New York: Plenum Press, 1976.

51. Berlin A., Wolfson S., Enikolopyan N., Negmatov S. Principles of Polymer Composites. Heidelberg: Springer, 1986.
52. Bucknall C.B. Toughtened Polymers. London: Appl. Sci., 1977.
53. Paul D.R. // Polymer Blends / Ed. by Paul D., Newman S. New York: Acad. Press, 1978. Ch. 12.
54. Enikolopyan N.S., Akopyan E.L., Nikolskii V.G. // Macromol. Chem. Suppl. 1984. № 6. P. 13.
55. Enikolopyan N.S., Akopyan E.L., Nikolskii V.G. // J. Polym. Sci., Polym Phys. 1987. V. 25. № 6. P. 129.
56. Enikolopyan N.S., Fridmam M.L., Karmilov A.Y. Dokl. Akad. Nauk USSR. 1987. V. 296. № 1. P. 134.
57. Staudinger H., Heurer W. // Ber. 1934. B. 67. S. 1159.
58. Wolfson S.A., Karmilov A.Y., Shevchenko V., Nikolskii V.G. Technical Report "Occlusion Effects in the SSSE Pulverization Process of Thermoplastics." ICP RAN. 1990.
59. Khait K., Torkelson J.M. // Polym.-Plast. Technol. Eng. 1999. V. 38. № 3. P. 445.
60. Khait K. // Proc. Ann. Techn. Conf. ANTEC '96. 1996.
61. Ahn D., Khait K., Petrich M.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. P. 1431.
62. Furgiuele N., Khait K., Torkelson J.M. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1998. V. 79. P. 70.
63. Laverty J.J., Bullach R.L., Ellis T.S., McMinn T.E. // Polym. Rec. 1996. V. 2. № 3. P. 159.
64. Mital V. // Polym. Rec. 1996. V. 2. № 3. P. 173.
65. Никольский В.Г., Вольфсон С.А. Технический отчет ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова, 1994.
66. Shutov F. // Proc. of the Polyurethanes World Congress. 1993. P. 103.
67. Nikolskii V.G. Technical Report. ICP RAN. 1995.
68. Barrage A. 5 Eur. Polymer Federation Symp. "Plastics: is sustainability possible?". Basel, Switzerland, 1994.
69. Plastics and Rubber Processing and Applications. Editor's comments. 1990. V. 13. № 4.
70. Robert Eller. Rubber Division Meeting ACS. "Role of Thermoplastic Elastomers in Automotive recycling". Naschville, 1998.
71. Kolinski A., Barnes T., Schnekenburger M. Rubber Division Meeting ACS. "Thermo-mechanical Re-activation of the Tire Rubber Crumb.". Nashville, 1998. P. 40.
72. Kostanski L.K., MacGregor J.F., Burgoyne M.D., Patten T.W., Kolinski A., Schneenburger M. Rubber Division Meeting ACS. "Physico-Chemical Changes During Re-Activation of Tire-Rumber Crumb". Nashville, 1998. P. 58.

## Polymer Recycling

S. A. Wolfson

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract**—Modern methods employed for the recycling of used polymeric materials such as plastics, vulcanized rubbers (including tires), and various polymer-containing composites are reviewed and the general trends in development of these processes and their place in the technology, economics, and ecology of the XXIst century are analyzed. A special attention is paid to principally new approaches to the problem of polymer recycling. High possibilities offered by the polymer pulverization technology based on the high-temperature shear, known as the solid state shear extrusion (SSSE) method, are demonstrated for the recycling of used tires, various polymer blends, and composites. Some factors affecting the public opinion concerning the utilization of wastes are considered in relationship with a general problem of balance between production, consumption, and utilization of used polymeric materials.