

**ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ**

Вінницький національний технічний університет

**Анотація**

Проведено аналіз сучасних хімічних уявлень про термодеструкцію вторинних полімерів (ВП), як джерело цінних енергетичних складових, які утворюються після їх розкладу: газової компоненти, синтез-нафти та пірокарбону. Показано, що незалежно від складу вторинної полімерної сировини термодеструкція проходить по класичному радикально-ланцюговому механізму з утворенням газової суміші вуглеводнів, алкан-алкенової суміші різних вуглеводнів (мономерів та олігомерів ВП) та пірокарбону, до складу якого входять конденсовані ароматичні структури.

**Ключові слова:** вторинні полімери, співполімери, термічна деструкція, радикально-ланцюгові перетворення.

**Abstract**

The analysis of modern chemical ideas about thermal destruction of secondary polymers (SP) as a source of valuable energy components, which are formed after their decomposition: gas component, synthesis oil and pyrocarbon has been carried out. It is shown that regardless of the composition of the secondary polymeric materials, thermal destruction takes place by the classical radical chain mechanism with the formation of a gas mixture of hydrocarbons, alkane-alkene mixture of different hydrocarbons (monomers and oligomers of SP) and pyrocarbon, which includes condensed aromatic structures.

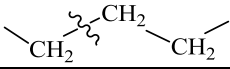
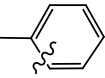
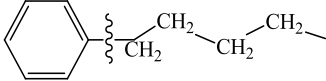
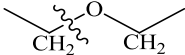
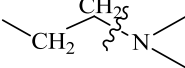
**Keywords:** secondary polymers, copolymers, thermal destruction, radical chain transformation

Стійке світове збільшення об'ємів виробництва і використання полімерних та композиційних матеріалів пов'язане із значним їх накопиченням в природному середовищі та необхідністю утилізації або їх цільової переробки. Законодавством України передбачені пріоритетні напрямки переробки та утилізації полімерних відходів як цінної вторинної сировини [1]. На сьогодні в Україні найбільш поширеним методом переробки вторинних полімерних відходів є механічний рециклінг [2], однак він вимагає досить жорстких умов до якості (чистоти) вихідних полімерів. Іншим конкурентноспроможним методом є низькотемпературний піроліз, який завдяки термічній деструкції вторинних полімерів (ВП) дозволяє отримувати цінні енергетичні компоненти: газову складову, синтез-нафту та пірокарбон [3]. Однак, незважаючи на перспективність цього методу, він не знайшов належного використання, що обумовлено відсутністю необхідних теоретичних і практичних досліджень складних процесів, які відбуваються при термодеструкції ВП. Цей парадокс, вочевидь, полягає в тому, що на стадії первинної експлуатації полімерних виробів і їх захисту від дії тепла та світла, до складу полімерів вводять термо- та світлостабілізатори [4], а у випадку їх термічної переробки – навпаки, такі компоненти, що знижують їх термічну стабільність, тобто мають зворотній ефект. Найменш дослідженими в цьому контексті є дуже поширені вторинні складні співполімери, до складу яких входить значна кількість різнопланових модифікаторів: каталізаторів полімеризації, затверджувачів, пластифікаторів, термо- і світлостабілізаторів, антиоксидантів, еластомерів та армуючих додатків [5,6]. Останні процеси є найменш дослідженими при низькотемпературному піролізі вторинної полімерної сировини і вимагають додаткових теоретичних і практичних досліджень. Тобто, вищезазначені факти вказують на необхідність узагальнення та розробки основних теоретичних і практичних положень термічної деструкції вторинної полімерної сировини для перетворення її із сміття, що забруднює довкілля, в цінну енергетичну складову.

*Особливості модельної структури полімерних матеріалів.* Мономери в результаті реакції полімеризації-співполімеризації (поліконденсації) утворюють полімери різної будови з молекулярною масою до  $10^6$ . Вони, як правило, мають ланцюгову будову з розгалуженими фрагментами або із зшитою полімерною матрицею (гума). Відношення довжини полімерної молекули до її ефективного діаметра складає  $\sim 10^4$ . В самій полімерній матриці діють різні міжатомні зв'язки: вздовж основного ланцюга – ковалентні хімічні зв'язки, а поперек основного ланцюга – дисперсійна взаємодія неполярних фрагментів, орієнтаційна взаємодія між полярними групами,

індукційна взаємодія полярних та неполярних груп, а також важливою є взаємодія за рахунок водневого зв'язку. Деякі фізико-хімічні величини, що характеризують хімічний зв'язок у найбільш поширених полімерах, наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні характеристики хімічного зв'язку у полімерах

Полімер (скорочення)	Ковалентний зв'язок в полімерних фрагментах	Середня довжина зв'язку, нм	Середня енергія зв'язку, кДж/моль
Поліетилен (ПЕ) поліпропілен (ПП)	аліфатичний ланцюг: 	0,154	350
Полістирол (ПС)	ароматичне ядро: 	0,140	487
Бутадієнстирол (БДСК)	аліфатично-ароматичний фрагмент: 	0,150	410
поліетилентерефталат (ПЕТФ)	етерний фрагмент: 	0,143	359
полікапрамід (ПКА)	амідний фрагмент: 	0,132	302

Звісно, що для органічних сполук, що мають незначну порівняно з полімерами молекулярну масу, енергія зв'язку є однією із основних характеристик термічної деструкції. Однак, наприклад, для ПКА  $E_{зв} = 302$  кДж/моль характеризує лише енергію самого ковалентного зв'язку і не характеризує інші види міжмолекулярних контактів у полімерній матриці. У зв'язку з цим більш об'єктивною характеристикою полімерів відносно термодеструкції є енергія когезії – енергія, яка необхідна для руйнування всіх міжмолекулярних контактів, віднесених до одного молю елементарного ланцюга полімеру. З врахуванням того, що мольний об'єм елементарного ланцюга полімеру може відрізнитися в 4-5 разів, то найбільш об'єктивною величиною вбачається густина енергії когезії, яка віднесена до мольного об'єму (табл. 2).

Так, у випадку ПЕ, ПП, ПС діють відносно слабкі сили дисперсної взаємодії і заміна, наприклад, протону ПЕ на групу  $-CH_3$  (ПП) або фенільну (ПС) мало впливають на енергію когезії, густина якої змінюється в межах 0,27-0,34 кДж/см<sup>3</sup>. Можна передбачити, що і інтервал термічної деструкції для таких полімерних відходів (ПЕВТ, ПЕНТ, ПП, ПС) буде подібним та відповідатиме мінімальній температурі деструкції.

У ПВХ присутні нові типи міжмолекулярної взаємодії – орієнтаційні – між полярними групами макромолекул та індукційні, що характеризують взаємодію між полярними і неполярними фрагментами полімеру та приводять до збільшення енергії когезії в 1,44 рази. Очевидно, що наведені дані вказують на те, що енергія термодеструкції ПВХ повинна бути вище порівняно з полімерами першої групи. Введення у полімерну матрицю ще більш полярних зв'язків у випадку ПЕТФ, ПКА, ПФТФА ( $\mu_{C=O} = 9 \cdot 10^{-30}$  Км) порівняно з ПВХ ( $\mu_{C=O} = 6 \cdot 10^{-30}$  Км) приводить до ще більшої взаємодії полярних фрагментів (ПЕТФ, ПФТФА) та утворенню міцних водневих зв'язків (ПКА) і, відповідно, різкому зростанню густини енергії когезії в 2,51 рази порівняно з ПВХ. Тобто, третя група розглянутих полімерів повинна мати, виходячи із густини енергії когезії, максимальну температуру при їх термодеструкції і, якщо керуватися лише значеннями густини енергії когезії різних полімерів (табл. 1), то ряд їх термічної стійкості повинен мати наступний вигляд:

ПФТФА > ПКА > ПЕТФ > ПС > ПП > ПЕ.

Однак, реальній термічній переробці підлягають, як правило, суміші ВП, що суттєво ускладнює реальне практичне використання результатів кінетичних і термодинамічних досліджень.

Таблиця 2 – Параметри міжмолекулярної взаємодії деяких полімерів

Полімер	Структурний фрагмент	Енергія когезії, $E_{\text{ког}}$ , кДж/моль	Мольний об'єм, $V_{\text{моль}}$ , см <sup>3</sup> /моль	Густина енергії когезії, $E_{\text{ког}}/V_{\text{моль}}$ , кДж/моль
ПЕ		8,8	32,9	0,27
ПП		14,3	49,1	0,29
ПС		33,2	98,0	0,34
ПВХ		17,6	45,2	0,39
ПЕТФ		60,6	143,2	0,42
ПКА		90,3	135,9	0,66
ПЕ		172,2	175,3	0,98

Крім вищезазначених факторів, які суттєво впливають на термодеструкцію ВП, необхідно відзначити і вплив каталітичних додатків різної хімічної природи, які можуть змінювати вихід газової складової в межах від 8,0 до 49,8 % або рідкої складової в межах від 50,2 до 92,0 % [7].

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Закон України «Про відходи»: від 05.03.1998р. №187/98-ВР[Електронний ресурс]. - Режим доступу <http://zakon.O.rada.gov.ua/laws/show/187/98>.
2. Теряева Т.Н. Технология получения и переработки литевых полимерных композиционных материалов на основе матриц различной природы: Автореферат дис. докт. тех. наук. – Ал ГТУ им. И. И. Ползунова, Барнаул, 2011. - 37 с.
3. Нехорошева А.В., Нехорошев С.В., Нехорошев В.П., Кузьменко О.С. Термическая деструкция вторичного полиэтилена и получение анионного поверхностно-активного вещества//Пластические массы. – 2017. - № 9-10. – С.50-53.
4. Бурмистр М.В., Лукьяненко В.В., Ранский А.П., Лебедева И.А. Физико-механические свойства полимерных композиций на основе вторичного полиэтилена//Вопросы химии и химической технологии. – 2005. - № 2. – С.112-115.
5. Суберляр О.В., Баштанник П.І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. – Київ: 2006. – 270 с.
6. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вульфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г. Физические и химические процессы при переработке полимеров – Санкт-Петербург; 2013. – 240 с.
7. Dimitris S. Achilias et al. Resent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA). – Saloniki: InTech, 2012. – 406 p.

**Ранський Анатолій Петрович** – доктор хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

**Коріненко Богдан Валерійович** – аспірант кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: [b.korinenko.b@gmail.com](mailto:b.korinenko.b@gmail.com)

**Anatoliy P. Ranskiy** – Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

**Bohdan V. Korinenko** – Postgraduate of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: [b.korinenko.b@gmail.com](mailto:b.korinenko.b@gmail.com)