

## ТЕРМІЧНЕ РОЗКЛАДАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

Вінницький національний технічний університет

### *Анотація*

*Проведено аналіз сучасних хімічних уявлень про термічне розкладання (деструкцію) полімерних відходів, як джерела цінних енергетичних складових, що утворюються при цьому: газової компоненти, синтез-нафти та пірокарбону. Показано, що, незалежно від складу полімерних відходів, термодеструкція проходить за класичним радикально-ланцюговим механізмом з утворенням газової суміші вуглеводнів, алкан-алкенової суміші різних вуглеводнів (мономерів та олігомерів) та пірокарбону, до складу якого входять конденсовані ароматичні структури.*

**Ключові слова:** полімерні відходи, термічне розкладання, радикально-ланцюгові перетворення.

### *Abstract*

*The analysis of modern chemical ideas about thermal decomposition (destruction) of polymer waste as a source of valuable energy components, which are formed herewith: gas component, synthesis oil and pyrocarbon has been carried out. It is shown that regardless of the composition of polymer waste, thermal decomposition 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) and pyrocarbon, which includes condensed aromatic structures.*

**Keywords:** polymer waste, thermal decomposition, radical chain transformation.

Збільшення об'ємів виробництва і використання полімерних та композиційних матеріалів пов'язане із значним їх накопиченням в природному середовищі та необхідністю утилізації або 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 полімерів 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 термічному розкладанні полімерів, а, отже, є необхідність узагальнення та розробки основних теоретичних і практичних положень термічного розкладання (деструкції) вторинної полімерної сировини для перетворення її із сміття, що забруднює довкілля, в цінну енергетичну складову.

Переробка полімерних відходів низькотемпературним піролізом (350–490 °C) супроводжується зміною структури і властивостей вихідних полімерів. Загальноприйнятним є те, що термодеструкція полімерів протікає за радикально-ланцюговим механізмом [4, 5] за класичною схемою: ініціювання чи утворення радикалів; розвиток радикальних ланцюгів або деструкція вихідного полімеру; рекомбінація (диспропорціонування) радикалів з утворенням вихідних мономерів, газоподібної та рідкої фракції. Залежно від хімічної будови, полімери можуть деполімеризуватись та утворювати вихідні мономер, відщеплювати низькомолекулярні побічні фрагменти без істотної зміни вихідної молекулярної маси полімеру або підлягати глибоким структурним перетворенням з утворенням газової складової, рідких вуглеводнів та продукту повної карбонізації – пірокарбону. При цьому карбонізований твердий залишок (пірокарбон) із найбільшою вірогідністю представляє собою конденсовані структури подібно до ароматичних, а за своїми властивостями є близьким до класичного графіту [6]. Встановлено, що чим вище температура полімеризації, тим меншим є вихід мономеру при термодеструкції відповідного полімеру [7–9]. Тобто, практичний вихід кінцевих продуктів термодеструкції можна з достатньою вірогідністю передбачити теоретично на основі значень теплоти полімеризації полімерів, що підлягали переробці. При термодеструкції навіть найбільш простих полімерів (поліетилену (ПЕ), полівінілхлориду (ПВХ)) можливе утворення великої кількості різноманітних за будовою алкан-алкенових вуглеводнів. Крім того, токсичний HCl, який виділяється майже кількісно при

термодеструкції ПВХ, вимагає додаткової хімічної нейтралізації. Термічне розкладання полімерних відходів має ще більш складний характер, адже при експлуатації матеріали додатково підлягають деструкції під дією світла, температури, хімічних та механічних факторів. І зовсім непередбачуваним до прогнозування утворення можливих продуктів термодеструкції є переробка складних сумішей різних полімерних відходів.

Для органічних сполук, що мають незначну, порівняно з полімерами, молекулярну масу, енергія зв'язку є однією із основних характеристик термічної деструкції. Однак, для полімерів величина енергії зв'язку характеризує лише енергію самого ковалентного зв'язку і не характеризує інші види міжмолекулярних взаємодій 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 відрізнятися в 4–5 разів, то найбільш об'єктивною величиною є густина енергії когезії, яка віднесена до мольного об'єму. Так, у випадку ПЕ, поліпропілену (ПП), полістиролу (ПС) діють відносно слабкі сили дисперсної взаємодії і заміна, наприклад, протону ПЕ на групу  $-\text{CH}_3$  (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 (ПЕ, 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 енергія термодеструкції ПВХ повинна бути вище порівняно з полімерами першої групи. Введення у полімерну матрицю ще більш полярних зв'язків у випадку поліетилентерефталату (ПЕТФ), полікапраміду (ПКА), полі-*n*-фенілентерефталаміду (ПФТФА) порівняно з ПВХ 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, ґрунтуючись на величинах густини енергії когезії, максимальну температуру при їх термодеструкції і, якщо керуватися лише значеннями густини енергії когезії різних полімерів, то ряд їх термічної стійкості повинен мати такий вигляд: ПФТФА > ПКА > ПЕТФ > ПС > ПП > ПЕ. Однак, реальній термічній переробці підлягають, як правило, відходи, які містять суміші полімерів, що суттєво ускладнює реальне практичне використання результатів кінетичних і термодинамічних досліджень.

Крім вищезазначених факторів, які суттєво впливають на термічне розкладання полімерів, 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 % [10].

Таким чином, термічне розкладання полімерних відходів проходить за радикально-ланцюговим механізмом з утворенням газової складової, рідких вуглеводнів та пірокарбону і може підлягати класичному каталізу з суттєвим підвищенням виходу газоподібних та рідких компонентів розглянутих процесів.

## 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. Эмануель Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М., 1982. – 368 с.
5. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М., 1978. – 676 с.
6. Белова Г. В., Берлин А. А. Некоторые особенности деструкции полимеров с системой сопряжения // Chem. zvesti. – 1973. – Vol. 27, No 2. – P. 232–238.
7. Грасси М. Химия процессов деструкции полимеров. – М.: Издательство, 1959. – 250 с.
8. Химические реакции полимеров / Под ред. Е. Феттеса. – М.: Мир., 1967. – Т. II. – 536 с.
9. Родэ В. Термическая деструкция некоторых термостойких поликонденсационных полимеров. В кн.: Новые поликонденсационные полимеры / Под ред. З. А. Рогозина. – М.: Мир., 1969. – С.207–273.
10. Dimitris S. Achilias et al. Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA). – Saloniki: InTech, 2012. – 406 p.

***Ранський Анатолій Петрович*** – докт. хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології; Вінницький національний технічний університет, 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)

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

***Korinenko Bogdan V.*** – 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)