

<https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36>

УДК 620.197.3

Б. В. Коріненко¹
О. С. Худоярова²
М. В. Хутько¹
А. П. Ранський¹

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

¹Вінницький національний технічний університет;

²Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

Проведено аналіз сучасних хімічних положень про термодеструкцію вторинних полімерів (ВП), як джерело цінних енергетичних складових, що утворюються після їх розкладу: газової компоненти, синтез-нафти та пірокарбону. Показано, що незалежно від складу вторинної полімерної сировини термодеструкція проходить за класичним радикально-ланцюговим механізмом з утворенням газової суміші вуглеводнів, алкан-алкенової суміші різних вуглеводнів (мономерів та олігомерів ВП) та пірокарбону, до складу якого входять конденсовані ароматичні структури. Показана залежність утворення мономерів, як продуктів термодеструкції вторинних полімерів, від їх густини енергії когезії ($E_{\text{ког}}$, кДж/моль).

В низці робіт розглянуто методи термоокислювальної і термічної деструкції полімерів різного складу та будови, однак дослідження хімічних перетворень самих вторинних полімерів, а найбільше їх сумішей, розглянуто лише в деяких роботах. При цьому констатується, що стійкість полімерів (зокрема вторинних) до нагрівання та швидкість їх термічного розкладу залежить від хімічної будови полімеру або їх сумішей. Закінчення термічних процесів розкладу вторинних полімерів проходить шляхом рекомбінації утворених радикалів або їх диспропорціонуванням з утворенням подвійних зв'язків на кінцях макромолекул, а також зміни фракційного складу і утворення розгалужених та просторових структур. Констатується, що у випадку термічної деструкції вторинних полімерів до складу яких входить один (полівінілхлорид) або декілька (політетрафторетилен) атомів галогенів, відбувається майже кількісне галогеноводнів (ННal), які потребують обов'язкового додаткового знешкодження. Також акцентується увага на тому, що використання каталізаторів різної хімічної природи при проведенні термічної деструкції вторинних полімерів призводить до суттєвої різниці виходу газоподібних та рідких продуктів радикально-ланцюгових перетворень.

Ключові слова: вторинні полімери, термічна деструкція, радикально-ланцюгові перетворення, реакції диспропорціонування, галогеноводні.

Вступ

Стійке світове збільшення обсягів виробництва і використання полімерних та композиційних матеріалів пов'язане зі 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 найпоширенішим 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 зумовлено 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 зворотний 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 за низькотемпературного піролізу 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 зі сміття, що забруднює довкілля, в цінну енергетичну складову.

Аналіз попередніх досліджень

Термодеструкцію ВП розглядали у відсутності кисню повітря, тобто як процес, у якому хімічні зв'язки в полімері набувають в процесі переробки достатню енергію для того, щоб самостійно розриватися (диспропорціонувати) зі значною швидкістю та супроводжуватись зменшенням ступеня полімеризації або молекулярної маси полімеру. У тому випадку, коли відщеплення мономерних блоків полімеру проходить на кінцях полімерного ланцюга, процес ще називають деполімеризацією. Загальноприйнятним є те, що термодеструкція полімерів відбувається за радикально-ланцюговим механізмом та класичною схемою [7], [8]:

- ініціювання чи утворення радикалів;
- розвиток радикальних ланцюгів або деструкція вихідного полімеру;
- рекомбінація (диспропорціонування) радикалів з утворенням вихідних мономерів, газоподібної та рідкої фракції.

При цьому карбонізований твердий залишок (пірокарбон) з найбільшою вірогідністю є конденсованою структурою, подібно до ароматичних, а за своїми властивостями є близьким до класичного графіту [9]. Необхідно зазначити, що переробка ВП методами термічної та термоокислювальної деструкції активно досліджується у всьому світі [10]. При цьому, переважна частина робіт стосується термоокислювальної деструкції [11]—[14], тоді як термічна деструкція ВП мало досліджена [3], [15]. У випадку термічної деструкції напрямок досліджень, як правило, полягав у комплексній (сумісній) переробці всіх типів ВП, що суттєво ускладнювало визначення як оптимальних параметрів проведення процесу, так і ідентифікацію продуктів терморозкладу суміші полімерів.

Метою роботи є аналіз і узагальнення нинішніх даних хімічних досліджень термодеструкції вторинних полімерів та розгляд перспективних рішень покращення переробки вторинної полімерної сировини.

Особливості термодеструкції вторинних полімерів

Переробка ВП низькотемпературним піролізом (350...490 °С) супроводжується зміною структури і властивостей вихідних полімерів. Залежно від хімічної будови, останні можуть деполімеризуватись та утворювати вихідні мономери (табл. 1), 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. Необхідно відмітити встановлену раніше зворотну залежність: чим вище температура полімеризації (табл. 1), тим менше вихід мономеру при термодеструкції відповідного полімеру [16]—[18]. Тобто, практичний вихід кінцевих продуктів термодеструкції ВП можна з достатньою вірогідністю передбачити теоретично, виходячи з табличних значень теплоти полімеризації полімерів, що підлягали переробці.

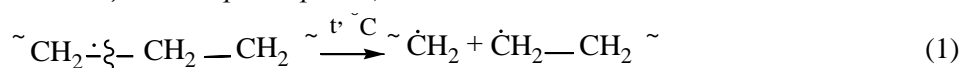
Для полімерів (ПВХ, ПАН, ПЕ), що мають атоми гідрогену у третинного атома карбону або α -метиленові групи біля подвійного зв'язку, характерними є радикальні реакції передачі полімерного ланцюга [19].

Продукти дермодеструкції деяких полімерів [16]—[18]

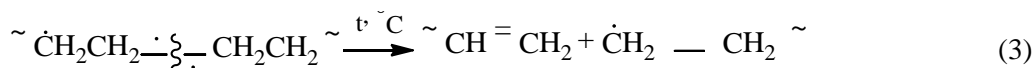
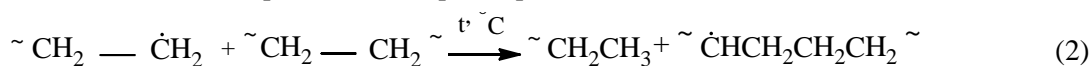
Назва полімеру (скорочення)	Структурний фрагмент	Теплота полімеризації, кДж/моль	Продукти деструкції
Поліметилметилметакрилат (ПММА)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	41,8...54,3	мономер, > 90 %
Полі- α -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	39,7	мономер, > 90 %
Полівінілхлорид (ПВХ)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	—	HCl, > 95 %
Поліметилакрилонітріл (ПМАН)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	—	мономер, ~ 85 %
Полістирол (ПС)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	71,1	мономер, ~ 65 %, димер, тример, тетрамер
Поліізобутилен (ПІБ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	41,8	мономер, ~ 20...50 %, димер, тример, тетрамер
Поліакрилонітріл (ПАН)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	72,3	мономер, ~ 1 %, HCN
Поліетилен (ПЕ)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	92,0...104,5	мономер, ~ 1 %, великі фрагменти полімеру

Так, до прикладу, у випадку ПЕ, як найпоширенішого полімеру упаковки харчових продуктів, можна навести такі радикальні перетворення:

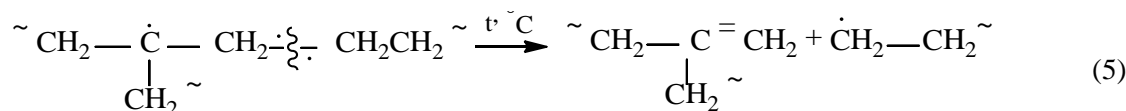
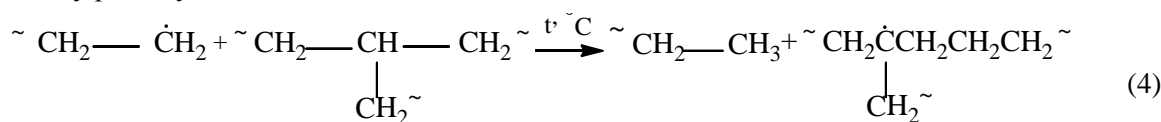
– гомолітичний розрив зв'язку карбон-карбон головного ланцюга ПЕ з утворенням двох радикалів (*I стадія, радикально-ланцюгове перетворення*)



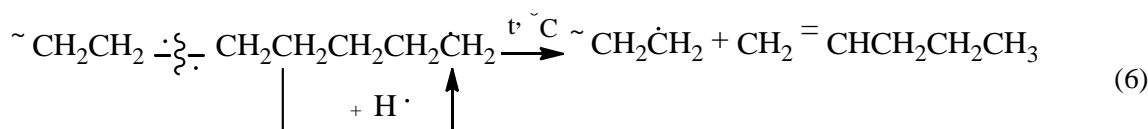
– взаємодія утворених радикалів та вихідного полімерного ланцюгу зі зменшенням молекулярної маси останнього (*II стадія, передача полімерного радикального ланцюга*)



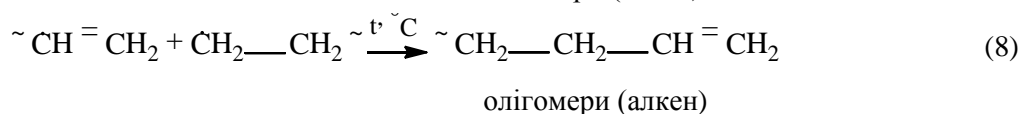
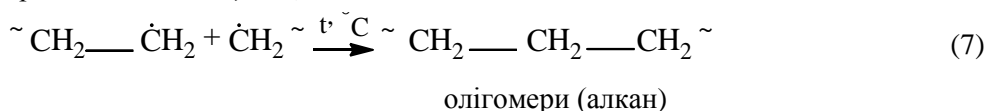
або у випадку розгалуженого ланцюга ПЕ



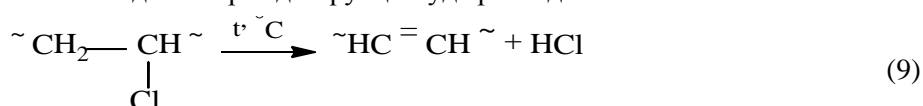
або у лінійному ПЕ розрив ланцюга за рахунок внутрішньомолекулярної передачі полімерного радикального ланцюга



– взаємодія радикалів (рекомбінація) з утворенням олігомерів алкан-алкенової суміші вуглеводнів (III стадія, обрив радикальних ланцюгів)



Наведені реакції (1)—(8) не передбачають утворення етилену як мономера в значних кількостях в процесі термодеструкції ПЕ. Крім того, реакції (1)—(8) вказують на складний характер хімічних перетворень ВП, що мають місце під час їх термічної деструкції. З екологічного погляду необхідно розглянути термодеструкцію ВП, до складу яких входять кислотні функціональні групи (–Cl, –CN). Так, найпоширеніший ПВХ під час термодеструкції буде розпадатись таким чином:



Високотоксичний HCl, який при цьому виділяється майже кількісно, вимагає додаткової хімічної нейтралізації.

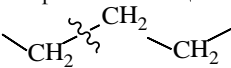
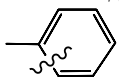
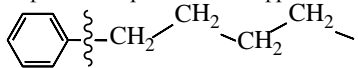
Таким чином, наведені радикально-ланцюгові реакції (1)—(9) термодеструкції навіть найпростіших полімерів (ПЕ, ПВХ) вказують на складний характер їх перетворень та можливість утворення великої кількості різноманітних за будовою алкан-алкенових вуглеводнів. Термоліз ВП має ще складніший характер, адже в процесі їхньої експлуатації вони додатково підлягали деструкції під дією світла, температури, хімічних та механічних факторів. І зовсім непередбачуваним до прогнозування утворення можливих продуктів термолізу є їхня переробка з використанням різних сумішей складних ВП.

Особливості модельної структури полімерних матеріалів

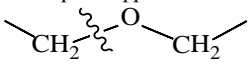
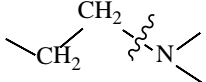
Мономери в результаті реакції полімеризації-співполімеризації (поліконденсації) утворюють полімери різної будови з молекулярною масою до 10^6 . Вони, як правило, мають ланцюгову будову з розгалуженими фрагментами або зі зшитотою полімерною матрицею (гума). Відношення довжини полімерної молекули до її ефективного діаметра складає близько 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, подано у табл. 2.

Таблиця 2

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

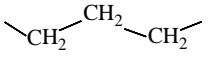
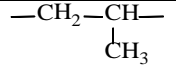
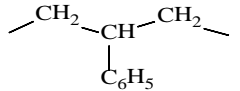
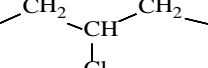
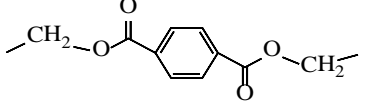
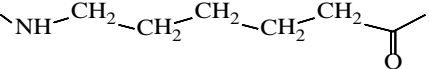
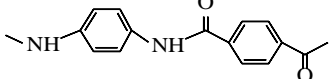
Продовження табл. 2

Полімер (скорочення)	Ковалентний зв'язок в полімерних фрагментах	Середня довжина зв'язку, нм	Середня енергія зв'язку, кДж/моль
Поліетилентерефталат (ПЕТФ)	етерний фрагмент: 	0,143	359
Полікапрямід (ПКА)	амідний фрагмент: 	0,132	302

Звісно, що для органічних сполук, які мають незначну порівняно з полімерами молекулярну масу, енергія зв'язку є однією з основних характеристик термічної деструкції. Однак, наприклад, для ПКА $E_{зв} = 302$ кДж/моль характеризує лише енергію самого ковалентного зв'язку і не характеризують інші види міжмолекулярних контактів у полімерній матриці. У зв'язку з цим об'єктивнішою характеристикою полімерів відносно термодеструкції є енергія когезії — енергія, яка необхідна для руйнування всіх міжмолекулярних контактів, віднесених до одного моль елементарного ланцюга полімеру. З урахуванням того, що мольний об'єм елементарного ланцюга полімеру може відрізнятись в 4—5 разів, то найоб'єктивнішою величиною вбачається густина енергії когезії, яка віднесена до мольного об'єму (табл. 3).

Таблиця 3

Параметри міжмолекулярної взаємодії деяких полімерів [20]

Полімер	Структурний фрагмент	Енергія когезії, $E_{ког}$, кДж/моль	Мольний об'єм, $V_{моль}$, см ³ /моль	Густина енергії когезії, $E_{ког}/V_{моль}$, кДж/см ³
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
ПФТФА (полі- <i>n</i> - фенілетерефталамід)		172,2	175,3	0,98

Так, у випадку ПЕ, ПП, ПС діють відносно слабкі сили дисперсної взаємодії і заміна, наприклад, протону ПЕ на групу –CH₃ (ПП) або фенільну (ПС) мало впливають на енергію когезії, густина якої змінюється в межах 0,27...0,34 кДж/см³. Можна передбачити, що і інтервал термічної деструкції для таких полімерних відходів (поліетилен високого тиску (ПЕВТ), поліетилен низького тиску (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 збільшують енергію когезії в 1,44 рази. Вочевидь, наведені дані вказують на те, що енергія термодеструкції ПВХ повинна бути вище порівняно з полімерами першої групи. Введення у полімерну матрицю ще полярніших 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 взає-

модії 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, зважаючи на густину енергії когезії, максимальну температуру під час їх термодеструкції і, якщо керуватися лише значеннями густини енергії когезії різних полімерів (табл. 2), то ряд їх термічної стійкості повинен мати такий вигляд:



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

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 % [15].

Висновки

1. З урахуванням структурних факторів та термодинамічних характеристик хімічних зв'язків в полімерних матеріалах проаналізовано утворення можливих мономерів та інших вуглеводнів під час термічного розкладання (350...390 °С) вторинних полімерних матеріалів.

2. Показано, що термічне розкладання ВП проходить за радикально-ланцюговим механізмом і може підлягати класичному каталізу із суттєвим підвищенням виходу газоподібних та рідких компонентів розглянутих процесів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Закон України, *Про відходи* (1998 р., 05.03) № 187/98-ВР. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://zakon.O.rada.gov.ua/laws/show/187/98>.
- [2] Т. Н. Теряева, «Технология получения и переработки литевых полимерных композиционных материалов на основе матриц различной природы.» автореф. дис. д-ра техн. наук, Ал ГТУ им. И. И. Ползунова, Барнаул, 2011, 37 с.
- [3] А. В. Нехорошева, С. В. Нехорошев, В. П. Нехорошев, и О. С. Кузьменко, «Термическая деструкция вторичного полиэтилена и получение анионного поверхностно-активного вещества,» *Пластические массы*, №9-10, с. 50-53, 2017.
- [4] М. В. Бурмистр, В. В. Лукьяненко, А. П. Ранский, и И. А. Лебедева, «Физико-механические свойства полимерных композиций на основе вторичного полиэтилена,» *Вопросы химии и химической технологии*, № 2, с.112-115, 2005.
- [5] О. В. Суберляр, і П. І. Баштанник, *Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів*. Київ, Україна, 2006, 270 с.
- [6] М. Л. Кербер, А. М. Буканов, С. И. Вульфсон, И. Ю. Горбунова, Л. Б. Кандырин, и А. Г. Сирота, *Физические и химические процессы при переработке полимеров*. Санкт-Петербург, РФ, 2013, 240 с.
- [7] Н. М. Эмануель, и А. Л. Бучаченко, *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*. М., 1982, 368 с.
- [8] Б. Рэнби, и Я. Рабек, *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*, пер. с. англ. М., 1978. 676 с.
- [9] Г. В. Белова, и А. А. Берлин, «Некоторые особенности деструкции полимеров с системой сопряжения,» *Chem.zvesti*, vol. 27, no 2, pp. 232-238, 1973.
- [10] М. В. Бабунова, и Ю. А. Прочухан, «Способы утилизации отходов полимеров,» *Вестник Башкирского университета*, т. 13, № 4, с. 875-885, 2008.
- [11] Л. С. Шибряева, «Термоокислительные смеси полимеров. Роль структуры.» автореф. дис. д-ра. хим. наук.; 02.00.04, Ин-тут биохим. физ. РАН. Москва, РФ, 2004, 54 с.
- [12] Chem Xiaolang, YuJe, and Guo Shaoyun., "Thermal oxidative degradation kinetics of PP and PP/Mg(OH)₂ flame-retardant composites," *J. Appl. Polym. Sci*, vol. 103, no 3, pp. 1978-1984, 2007.
- [13] Nakatani Hisayuki, Suzuki Shoutarou, Tanaka Takamasa, and Terano Minoru, "New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation of polypropylenes with various tacticities," *Polymer*, v. 46, no 26, pp. 12366-12371, 2005.
- [14] A. D. Drozdov, "The effect of thermal oxidative degradation of polymers on their viscoelastic response," *Int. J. Eng. Sci*, v. 45, no 11, pp. 882-904, 2007.
- [15] 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.
- [16] М. Грасси, *Химия процессов деструкции полимеров*. М., Издательство, 1959, 250 с.
- [17] Е. Феттес, ред., *Химические реакции полимеров*. Москва: Мир., 1967. Т. II., 536 с.
- [18] В. Родэ, «Термическая деструкция некоторых термостойких поликонденсационных полимеров,» в кн. *Новые поликонденсационные полимеры*, З. А. Рогозина, ред. Москва: Мир., 1969, с. 207-273.
- [19] В. С. Пудов, и А. Л. Бучаченко, «Радикальные реакции деструкции и стабилизации твердых полимеров,» *Успехи химии*, т. 39, с. 130-157, 1970.
- [20] *Энциклопедия полимеров*, В. А. Каргин, ред. Москва: Советская энциклопедия, 1979, т. 1, с. 1040-1051.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 11.02.2021

Коріненко Богдан Валерійович — аспірант кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: b.korinenko.b@gmail.com ;

Хутько Марина Василівна — завідувач лабораторіями кафедри хімії та хімічної технології;

Ранський Анатолій Петрович — д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології; Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

Худоярова Ольга Степанівна — старший викладач кафедри хімії та методики навчання хімії.

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, Вінниця

B. V. Korinenko¹
O. S. Khudoyarova²
M. V. Khutko¹
A. P. Ranskyi¹

Features of Thermodestruction of Secondary Polymeric Materials

¹Vinnitsia National Technical University;

²Vinnitsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University

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. The dependence of the formation of monomers as products of thermal destruction of secondary polymers on their cohesion energy density ($E_{\text{сog}}$, kJ/mol) has been shown.

In a number of works the methods of thermal-oxidative and thermal destruction of polymers of different composition and structure have been considered, however, only a small number of works are devoted to the study of chemical transformations of secondary polymers, and even less to their mixtures. It is stated that the resistance of polymers (including secondary) to heat and the rate of their thermal decomposition depends on the chemical structure of the polymer or mixtures thereof. Completion of thermal processes of decomposition of secondary polymers takes place by recombination of formed radicals or their disproportionation with the formation of double bonds at the ends of macromolecules, as well as changes in fractional composition and formation of branched and spatial structures. It is stated that in the case of thermal destruction of secondary polymers that contain one (PVC) or several (PTFE) halogen atoms, there is almost quantitative release of hydrogen halides (HHal), which require additional disposal. Attention is also paid to the fact that the use of catalysts of different chemical nature in the thermal destruction of secondary polymers leads to a significant difference in the yield of gaseous and liquid products of radical-chain transformations.

Keywords: secondary polymers, thermal destruction, radical chain transformation, disproportionation reactions, hydrogen halides.

Korinenko Bohdan V. — Post-Graduate Student of the Chair of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: b.korinenko.b@gmail.com ;

Khudoyarova Olha S. — Senior Lecturer of the Chair of Chemistry and Methods of Chemistry Teaching;

Khutko Maryna V. — Head of Laboratories of the Chair of Chemistry and Chemical Technology;

Ranskyi Anatolii P. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Head of the Chair of Chemistry and Chemical Technology

Б. В. Кориненко¹
О. С. Худоярова²
М. В. Хутько¹
А. П. Ранский¹

Особенности термодеструкции вторичного полимерного сырья

¹Винницкий национальный технический университет;

²Винницкий государственный педагогический университет имени Михаила Коцюбинского

Проведен анализ современных химических представлений о термодеструкции вторичных полимеров (ВП), как источник ценных энергетических составляющих, образующихся после их распада: газовой составляющей, синтез-нефти и пирокарбона. Показано, что независимо от состава вторичного полимерного сырья термодеструкция происходит по классическому радикально-цепному механизму с образованием газовой смеси углеводородов, алкан-алкеновой смеси различных углеводородов (мономеров и олигомеров ВП) и пирокарбона, в состав которого входят сконденсированные ароматические структуры. Показана зависимость образования мономеров, как продуктов термодеструкции вторичных полимеров от их плотности энергии когезии ($E_{\text{ког}}$, кДж/моль).

В ряде работ рассмотрены методы термоокислительной и термической деструкции полимеров различного состава и строения, однако исследования химических превращений самых вторичных полимеров, а более всего их смесей, рассмотрены лишь в некоторых работах. При этом констатируется, что стойкость полимеров к нагреванию, а также вторичных полимеров, скорость их термического распада, зависит от химического строения полимера или их смесей. Окончание термических процессов распада вторичных полимеров происходит путем рекомбинации образовавшихся радикалов или их диспропорционирования с образованием двойных связей на концах макромолекул, а также изменение фракционного состава и образования разветвленных и пространственных структур. Констатируется, что в случае термической деструкции вторичных полимеров в состав которых входит один (ПВХ) или несколько (ПТФЭ) атомов галогенов, почти количественное выделение галогеноводородов (HNa), нуждающихся в обязательном дополнительном обезвреживании. Также акцентируется внимание на том, что использование катализаторов различной химической природы при проведении термической деструкции вторичных полимеров приводит к существенной разнице выхода газообразных и жидких продуктов радикально-цепных превращений.

Ключевые слова: вторичные полимеры, термическая деструкция, радикально-цепные превращения, реакции диспропорционирования, галогеноводороды.

Кориненко Богдан Валерьевич — аспирант кафедры химии и химической технологии, e-mail: b.korinenko.b@gmail.com ;

Худоярова Ольга Степановна — старший преподаватель кафедры химии и методики обучения химии;

Хутько Марина Васильевна — заведующая лабораториями кафедры химии и химической технологии;

Ранский Анатолий Петрович — д-р. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии