

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения HALS для стабилизации таких сложных полимерных композиций, как резины. При этом было выявлено, что исследованные стабилизаторы, вводимые в комбинации с диафеном ФП, могут участвовать в процессе защиты резин от разрушения при многократных деформациях, повышая усталостную выносливость по сравнению с резинами, содержащими промышленные стабилизаторы класса замещенных *n*-фенилендиаминов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свибович И.Н., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. и др. Защита шинных резин стабилизаторами класса пространственно-затрудненных аминов // Проблемы шин и резинордных композитов. Материалы симпозиума. — Москва, 1999. — С. 221–225.
2. Кавун С.М., Бучаченко А.Л. О закономерностях инициированной термоокислительной деструкции вулканизованных эластомеров. Выбор инициирующей системы и измерение скорости инициирования // Высокомол. соед. Сер. Б. — 1967. — Т. 9. — № 10. — С. 661–665.
3. Кавун С.М. Термическая и термоокислительная деструкция сшитых эластомеров при статическом и динамическом нагружении: Дис. ... канд. хим. наук: 075. — М., 1969. — 153 с.

УДК 504.064:678

В.Т. Липик, аспирант; В.Н. Марцуль, доцент;
М.Абади, профессор (Университет Монпелье-2, Франция)

СОВМЕСТНАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИАМИДА

The research results of joint utilisation of polyvinylchlorure and polyamide wastes are presented in the article. In the process of combustion of those polymers some substances appear and then react between themselves. As a results a quantity of a gaze wastes decrease and a toxicity of combustion products reduce. Influence of a temperature, humidity and composition of the polymers mixture on the quantity and toxicity of the combustion products is investigated.

За последние десятилетия наметился устойчивый рост производства полимерных материалов. Обладая рядом ценных качеств, полимеры заменяют во многих сферах производства и потребления такие традиционные материалы, как сталь, стекло, дерево. Вместе с тем происходит рост содержания полимерных материалов в отходах. В силу физико-химических свойств термопластичные полимерные материалы могут использоваться многократно. Но через некоторое количество циклов использования полимерный материал изменяет свои химические и структурно-механические свойства, что делает невозможным получение изделий из него из-за ухудшения механических, физических, эстетических и других эксплуатационных характеристик. В конечном итоге полимерный материал, используемый несколько раз, выводится из оборота и утилизируется при помощи термических методов или складировается. Даже экономически развитые страны не могут обеспечить полный рециклинг полимерных материалов, содержащихся в отходах. Не представляется возможным в силу экономических и технических причин подвергнуть сортировке весь поток бытовых и промышленных отходов. Поэтому значительная их часть подвергается сжиганию или пиролизу на мусоросжигательных

заводах. При горении и пиролизе полимерные материалы выделяют широкий спектр загрязняющих веществ, среди которых оксиды углерода, азота, серы, цианистый водород, хлористый водород, аммиак и ряд других, которые трудно поддаются улавливанию и обезвреживанию. Среди полимерных материалов, попадающих в бытовые отходы, следует особо отметить поливинилхлорид (ПВХ), который при термодеструкции выделяет в значительных количествах (до 54% от массы полимера) хлористый водород, являющийся веществом 2-го класса опасности и отрицательно влияющий на оборудование мусоросжигательных установок. Помимо хлористого водорода при горении ПВХ образуются хлорированные углеводороды, включая полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны и ряд других токсичных веществ. Поэтому вопрос утилизации отходов ПВХ актуален и требует решения в направлении снижения эмиссии загрязняющих веществ при термических методах утилизации отходов полимеров, выражающегося в оптимизации регламента работы установок по сжиганию отходов, подбора состава смеси отходов, совместное горение которых снижает количество выбросов, внесение различных добавок в отходы или непосредственно в зону горения.

В данной работе представлены результаты по совместному термическому обезвреживанию отходов поливинилхлорида и полиамида (ПА). В общем объеме производства пластмасс на долю поливинилхлорида приходится около 15%, на долю полиамидов до 10%, поэтому их содержание в отходах весьма значительно. Помимо бытовых существуют промышленные отходы, содержащие поливинилхлорид и полиамид. Основная идея совместной утилизации отходов ПА и ПВХ в том, что некоторые вещества, выделяющиеся при горении данных полимеров, взаимодействуют между собой, снижая при этом токсичность и количество выбросов.

Процесс термодеструкции проводили в трубчатой кварцевой печи в среде воздуха в диапазоне температур 100–500⁰С. Абсорбцию продуктов разложения осуществляли водой. Количество выделяемого хлористого водорода определялось титриметрическим методом. Количество цианистого водорода определяли также титриметрическим методом с использованием раствора йода и четыреххлористого углерода. Содержание аммиака в газовых продуктах термодеструкции определяли фотометрическим методом. Для изучения процессов термодеструкции полимеров был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Сканирование проводилось с использованием закрытых алюминиевых капсул в интервале температур от 50⁰С до 450⁰С при скорости нагрева 5⁰С/мин. Для установления состава газовой фазы при термодеструкции исследуемых полимеров и влияния соотношения смеси полиамида и поливинилхлорида на состав выбросов при горении использовали газовую хроматографию.

Известно, что в процессе деструкции поливинилхлорида в результате дегидрохлорирования от полимерной цепи отщепляется хлористый водород, что приводит к образованию двойных связей [1]. Дегидрохлорирование начинается уже со 180–200⁰С, и к 400⁰С происходит почти полное удаление хлора из поливинилхлорида с потерей до 54% массы.

Очевидно, что максимум дегидрохлорирования приходится на интервал температур 250–260⁰С, о чем свидетельствует пик на термограмме ПВХ (рис. 1). Среди других продуктов термодеструкции поливинилхлорида, как было установлено в результате исследований, в наибольшем количестве выделяются (% мас. от массы ПВХ при 700⁰С): бензол (16,38), этилен (13,42), нафталин (2,31), инден (0,97), толуол (0,93)[2].

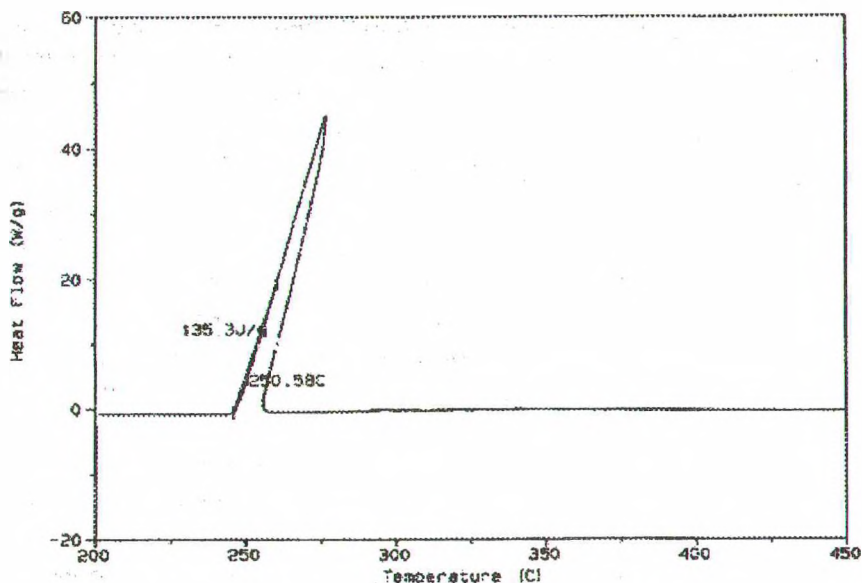


Рис. 1. Термограмма чистого ПВХ

Полиамид при термодеструкции в качестве основных продуктов выделяет капролактam и циклический димер капролактама [3]. Согласно [3], деструкция полиамидов может происходить по следующему механизму. Макромолекула распадается на два фрагмента, один из которых содержит амидную группу, другой – двойную связь по месту разрыва (схема 1).

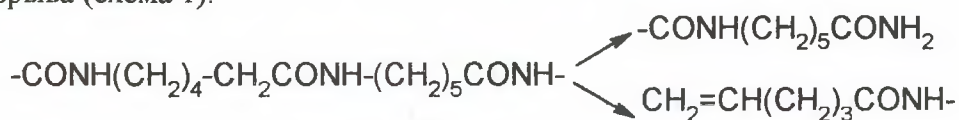


Схема 1. Распад макромолекулы полиамида

В дальнейшем от первого фрагмента макромолекулы при гидролизе может отщепляться аммиак. Амидная группа может трансформироваться в нитрильную с выделением воды (схема 2).



Схема 2. Преобразование амидной группы

При отщеплении нитрильной группы может образовываться цианистый водород [4]. При горении ПА установлен максимальный выход цианистого водорода (0,055% от массы сжигаемого полимера). Увлажнение отходов ПА существенно увеличивало выход цианистого водорода (в 3–5 раза). В продуктах термодеструкции полиамида-6 с помощью газовой хроматографии были идентифицированы аммиак, пропен, пентен, гексен.

Это свидетельствует от том, что присутствие воды при термодеструкции ПА значительно увеличивает выход как цианистого водорода, так и аммиака из-за протекания реакций гидролиза. Выделение аммиака в процентах от массы сжигаемого полимера ПА в зависимости от температуры в среде воздуха показано на рис. 2.

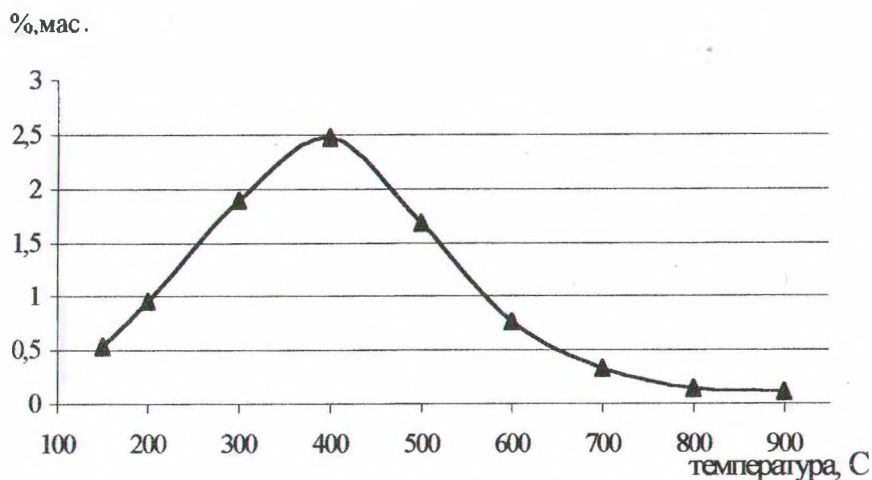


Рис. 2. Выделение аммиака при горении полиамида

Помимо вышеуказанных продуктов при термодеструкции полиамида образуются 1-бутен, акрилонитрил, 5-гексеннитрил, гексаннитрил, капролактан, 5-цианопентилацетамид, 5-цианопентилгексенамид [3]. Как видно из данных дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 3), разложение полиамида-6 начинается при температурах 360–380⁰С.

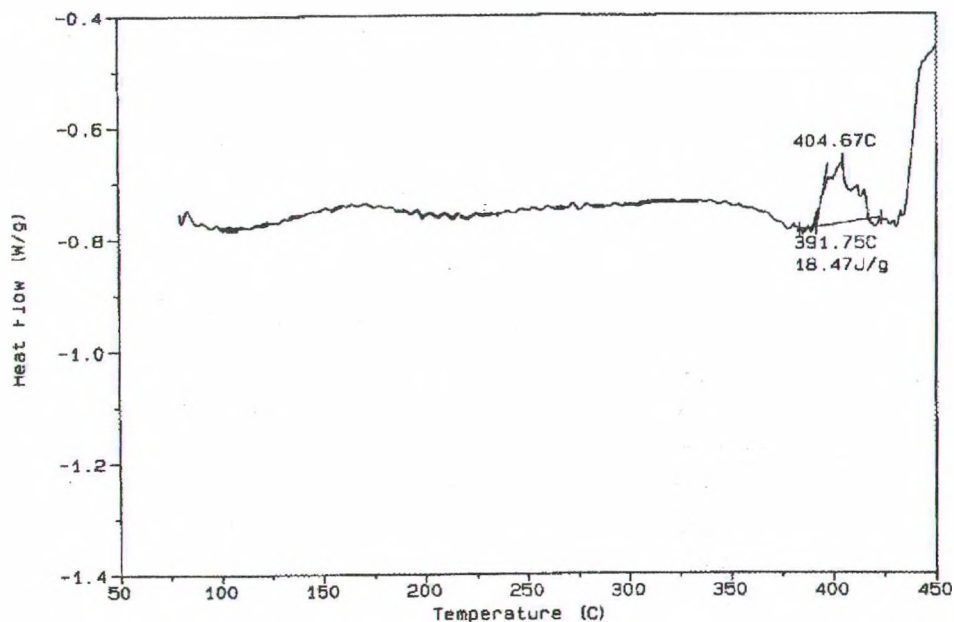


Рис. 3. Термограмма чистого полиамида

Установлено, что при совместном сжигании поливинилхлорида и полиамида происходит уменьшение выбросов, поскольку продукты деструкции обоих полимеров взаимодействуют между собой. Из данных дифференциальной сканирующей калориметрии видно, что совместная термодеструкция ПВХ и ПА завершается при более низких температурах, чем чистого ПА (рис. 4).

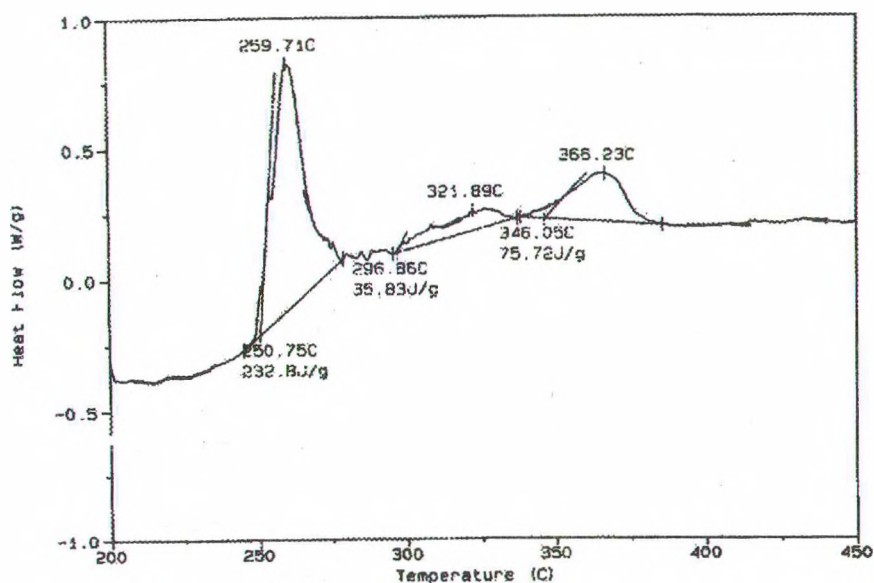


Рис. 4. Термограмма смеси ПА (50%) и ПВХ (50%)

При температурах выше 400°C (см. рис.4) не наблюдается существенных изменений в исследуемом образце, что свидетельствует о том, что в интервале температур $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ в результате деструкции смеси полимеров образовались термически стабильные соединения. Таким образом, присутствие ПВХ ускоряет процесс деструкции ПА. Вероятно, это обусловлено участием в процессе термодеструкции хлористого водорода. Результатом этого процесса является возможное образование хлорида аммония и деградация полимерной цепи (схема 3).

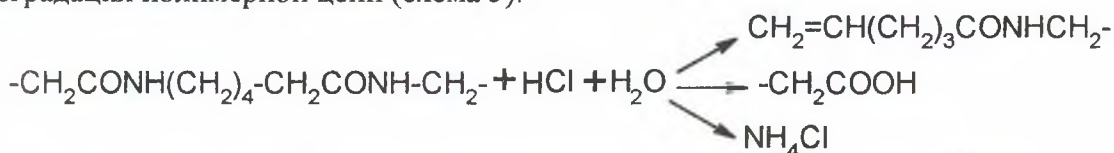


Схема 3. Влияние хлористого водорода на разложение макромолекулы ПА

Помимо того, хлористый водород вступает в реакцию присоединения с фрагментами разрушенной полимерной цепи полиамида с образованием капроновой кислоты и б-хлоргексаннитрила в присутствии небольших количеств воды [3].

О таком механизме термодеструкции смеси ПА и ПВХ свидетельствует снижение количества аммиака, хлористого и цианистого водорода в выбросах при совместном сжигании данных полимеров. Цианистый водород, возможно, присоединяется по месту двойных связей, образующихся после дегидрохлорирования поливинилхлорида (схема 4).



Схема 4. Присоединение цианистого водорода

Об этом свидетельствует то, что дегидрохлорирование поливинилхлорида происходит при более низких температурах, чем образование цианистого водорода. Поэтому при образовании цианистого водорода процесс дегидрохлорирования уже практически завершен и в полимерном остатке имеется достаточное количество двойных связей.

Нами была проведена серия экспериментов совместного сжигания поливинилхлорида и полиамида с целью установить оптимальное соотношение компонентов, при котором будет наблюдаться минимальное выделение хлористого водорода и аммиака. В результате проведенных исследований установлено, что оптимальное соотношение в сжигаемой смеси поливинилхлорида и полиамида, обеспечивающее существенное уменьшение выбросов токсичных веществ колеблется в пределах от 1:10 до 1:70. При этом достигается снижение выброса хлористого водорода до 70%, аммиака – близкое к 100%.

Таким образом, при совместной термодеструкции ПА и ПВХ происходит снижение количества выбросов, и процесс разложения завершается при температурах гораздо более низких, чем при разложении каждого полимера в отдельности. Результаты исследований можно использовать для разработки методов утилизации полимерных отходов и уменьшения токсичности выбросов продуктов горения (например, создание двухслойных материалов конструкционного назначения, которые бы снижали токсичность выбросов при пожарах зданий и сооружений). Метод может быть рекомендован для использования на установках по сжиганию отходов с целью предохранения оборудования от коррозии, вызываемой хлористым водородом, продления его сроков службы и уменьшения воздействия на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. — М.: Химия, 1979.
2. Липик В.Т., Марцуль В.Н., Абади М. Исследование влияния добавок на состав продуктов пиролиза поливинилхлоридных композиций // Сборник материалов докладов Международной научно-технической конференции. — Мн.: БГТУ, 2000. — С.306–310.
3. Ferenc Kubatovics, Marianne Blazso. Thermal decomposition of polyamide-6 in the presence of PVC // *Macromolecular Chemistry and Physics*.— 2000.—Vol.201.—№7.— P.349–354.
4. Montaudo G., Puglisi C. *Developments in Polymer degradation*.—London, Grassie Edition, Applied Science Publishers, 1987.

УДК 543.253

Н.П. Матвейко, доцент; Н.В. Потапенко, инженер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

The conditions of determination of a cobalt by a method stripping voltammetry are explored. The optimal parameters analysis of a content of a cobalt using glassy-carbon electrode are defined.

Тяжелые металлы исключительно широко распространены в живой природе. Четыре из них могут быть отнесены к типичным токсичным элементам (Hg, Pb, Cd, As). Ряд других – к микроэлементам. Микроэлементы в определенных концентрациях вызывают нарушение здоровья человека аналогично токсичным элементам. К таким элементам относится и кобальт.