

А. И. Юсевич, канд. хим. наук, доц.,  
К. И. Трусов, ассист., Е. М. Осипёнок, ассист.  
Д. В. Кузёмкин, канд. техн. наук, зав. кафедрой  
(БГТУ, г. Минск)

### **ОСОБЕННОСТИ ПИРОЛИЗА СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

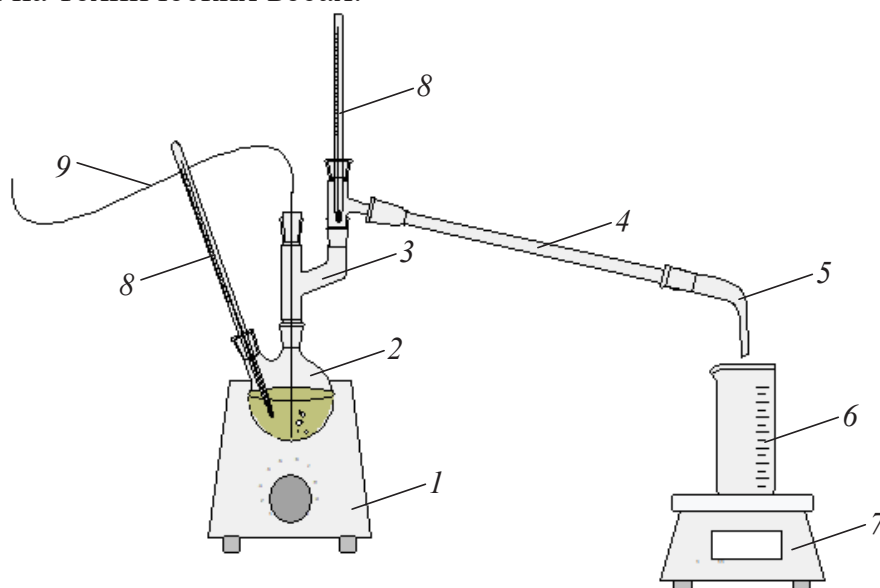
Накопление полимерных отходов является одной из наиболее острых экологических и экономических проблем современности. Значительную долю в составе пластиковых отходов составляет полиэтилен. Это обусловлено его широким спектром применения, т.к. благодаря возможности регулирования степени полимеризации и разветвленности макромолекул на основе полиэтилена создаются материалы с различными свойствами. Полиэтилен высокой плотности (high density polyethylene, HDPE) и полиэтилен низкой плотности (low density polyethylene, LDPE) являются наиболее распространенными разновидностями полиэтилена. Эти термопластичные полимеры могут быть многократно переплавлены, что делает их пригодными для вторичной переработки. Однако в случае сшитого полиэтилена ситуация иная.

Сшитый полиэтилен (crosslinked polyethylene, XLPE), получаемый за счет образования ковалентных связей между макромолекулами (пероксидным, силановым или радиационным методами), представляет собой терморезистивный полимер. Наличие трехмерной сетчатой структуры придает ему исключительную механическую прочность, химическую и термическую стойкость, что обуславливает его широкое применение в производстве изоляции электрических кабелей, труб для горячего водоснабжения и отопления, автомобильных компонентов и других изделий, эксплуатируемых в жестких условиях. Однако именно эти преимущества делают сшитый полиэтилен крайне сложным объектом для утилизации по окончании срока службы. В отличие от термопластичных аналогов, XLPE не может быть повторно расплавлен для формования новых изделий, что делает практически невозможным его термомеханический рециклинг. Существующие методы расшивки макромолекул в суб- и сверхкритических флюидах пока не обладают достаточной селективностью и экономической эффективностью для промышленного масштабирования [1, 2].

В связи с этим все большее внимание исследователей привлекают термохимические методы переработки, такие как пиролиз и газификация, позволяющие разрушать полимерную матрицу с получением ценных вторичных продуктов. Множество научных работ посвящено конверсии несшитых полиолефинов в синтез-газ, жидкое топливо и углеводородные газы [3, 4]. Однако, несмотря на растущие

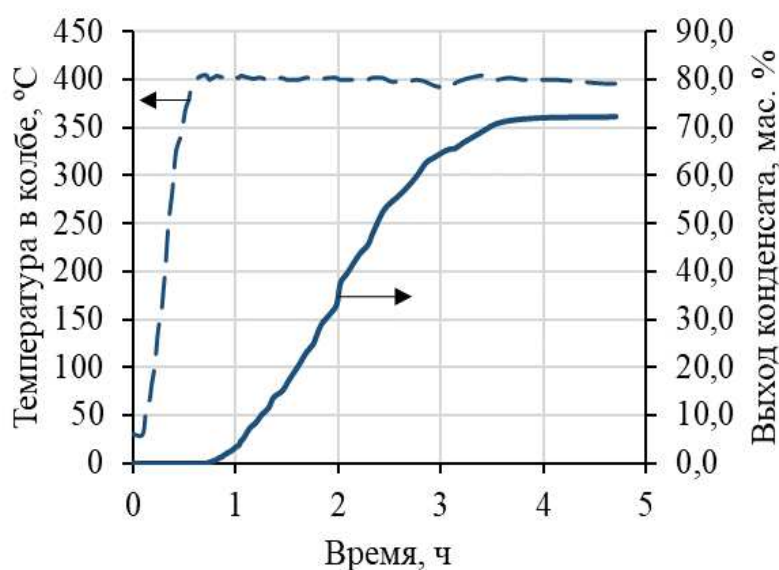
объемы производства и накопления отходов сшитого полиэтилена, исследования его пиролиза носят крайне ограниченный характер и, как правило, сводятся к термогравиметрическому анализу (ТГА) [5]. Данные о влиянии природы и плотности сшивки на состав продуктов высокотемпературной конверсии, а также о возможностях управления этим процессом, в литературе практически отсутствуют. Это определяет актуальность настоящего исследования, направленного на выявление закономерностей пиролиза сшитого полиэтилена. Основной целью работы является разработка научных основ и эффективных способов химического рециклинга отходов XLPE.

Объектом исследования являлся сшитый полиэтилен высокой плотности марки 8100GX Lotte (Корея). Образец полиэтилена подвергли пиролизу в расплаве на лабораторной установке простой перегонки (рис. 1) при температуре 400 °С и атмосферном давлении в среде аргона. Пары продуктов деструкции непрерывно отгоняли из куба и конденсировали в воздушном холодильнике. Температура отбора паров по верхнему термометру составляла 250–300 °С. Конденсат (жидкие продукты пиролиза) собирали в мерном цилиндре, установленном на технических весах.



1 – колбонагреватель; 2 – колба с расплавом полиэтилена; 3 – насадка Кляйзена; 4 – воздушный холодильник; 5 – аллонж; 6 – мерный цилиндр; 7 – весы; 8 – термометры; 9 – подвод аргона

**Рисунок 1 – Схема установки пиролиза полиэтилена**



**Рисунок 2 – Изменение температуры в реакционной колбе и накопление конденсата в мерном цилиндре в процессе пиролиза полиэтилена**

Температуру в колбе с расплавом полиэтилена повышали до заданного значения со скоростью 10 °С/мин, затем следовала изотермическая стадия пиролиза в течение 4 ч (рис. 2).

Выделение летучих продуктов деструкции полимера начиналось не сразу после достижения заданной температуры, а спустя 10 мин. В течение индукционного периода, по-видимому, происходило расщепление поперечных связей между макромолекулами. По мере разрушения трехмерной структуры полимера в реакционной смеси росла концентрация свободных макромолекул – предшественников летучих продуктов деструкции, что сопровождалось увеличением скорости образования последних. В целом, зависимость выхода конденсата от времени пиролиза, представленная на рис. 2, соответствует кинетической кривой накопления продукта двухстадийной реакции  $A \rightarrow B \rightarrow C$ :

$$\beta = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left( \frac{1 - \exp(-k_1 \tau)}{k_1} - \frac{1 - \exp(-k_2 \tau)}{k_2} \right),$$

где  $\beta$  – выход вещества С;  $k_1, k_2$  – константы скорости первой и второй стадий реакции;  $\tau$  – время реакции.

В результате пиролиза сшитого полиэтилена получены следующие выходы продуктов (в мас. %): газа – 12,9; жидкого пиролизата – 72,1; углеродистого остатка – 15,0.

Идентификацию компонентов жидкого пиролизата осуществляли методом ГХ-МС на хроматографе Agilent 6890N Network GC System с масс-селективным детектором Agilent 5975 Inert MSD. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS (5%

фенилметилполисилоксан). Количественный состав пиролизата определяли методом ГЖХ на хроматографе Asicotech M3 с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой WM-5MS (5% фенилдиметилполисилоксан).

Жидкие продукты пиролиза сшитого полиэтилена состоят, главным образом, из олефинов и парафинов C<sub>5</sub>–C<sub>36</sub> линейного строения, их суммарное содержание составляет 88,4 мас. %, в том числе алкенов – 35,6 мас. %. При этом алкены представлены, в основном, альфа-изомерами. Минорными компонентами пиролизата являются сильно разветвленные алканы, алкилциклопентаны, циклогексан и его гомологи, алкилциклогексены, диеновые углеводороды.

Альфа-олефины целесообразно выделять из жидких продуктов пиролиза, т.к. они представляют интерес как исходные вещества для синтеза первичных спиртов и ПАВ на их основе. Фракции нормальных алканов, в свою очередь, могут найти применение в составе дезароматизированных растворителей, флотореагентов и антислеживателей минеральных удобрений либо как сырье для получения синтетических жирных кислот.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lee H., Jeong J.H., Cho H-K., Koo C.M., Hong S.M., Kim H. A kinetic study of the decross-linking of cross-linked polyethylene in supercritical methanol // *Polym. Degrad. Stab.* – 2008. – Vol. 93. – P. 2084. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.09.006>.
2. Goto M. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical fluids // *J. Supercrit. Fluids.* – 2009. – Vol. 47. – P. 500. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.011>.
3. Cheng L., Gu J., Wang Y., Zhang J., Yuan H., Chen Y. Polyethylene high-pressure pyrolysis: Better product distribution and process mechanism analysis // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 385. – 123866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123866>.
4. Radhakrishnan H., Mohammed A., Coffman I., Bai X. Influence of functional additives, fillers, and pigments on thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene for waste plastic upcycling // *Green Chem.* – 2025. – Vol. 27. – P. 5861. <https://doi.org/10.1039/D5GC00688K>.
5. Alshrah, M., Adeyemi, I., Janajreh, I. Kinetic Study on Thermal Degradation of Crosslinked Polyethylene Cable Waste // *J. Polym. Res.* – 2022. – Vol. 29. – P. 289. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03101-7>.