

УДК 504. 06

Г.Т. Армишева

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ОТХОДОВ ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Исследованы процессы разложения полимерных отходов. Разложение данных материалов сопровождается изменением их массы, изменением состава биогаза и фильтрата свалок. Для проведения исследований использованы образцы из поливинилхлорида (ПВХ): винил, пластифицированный ПВХ (с небольшим и значительным содержанием пластификаторов). Половина образцов была подвержена воздействию ультрафиолета. Образцы были помещены в жидкости с рН 6,17 и рН 9,02. Процесс разложения фиксировали визуально, путем периодического взвешивания образцов, измерения водородного показателя рН и определения плотности раствора.

Ключевые слова: полимерные материалы, разложение (деструкция), отходы ПВХ, исследования.

Производство синтетических полимерных материалов – наиболее динамично развивающаяся отрасль промышленности. Благодаря уникальным свойствам, полимеры, вытесняя традиционные материалы, находят широкое применение в современном автомобилестроении, аэрокосмической отрасли, судостроении, строительстве, медицине. Невозможно представить без них и быт. Пластмасса на сегодняшний день – незаменимый материал в хозяйстве.

Перечень потребляемых полимерных материалов велик. Объем производства базовых полимеров в РФ в период 2007–2010 гг. приведен в табл. 1. На рис. 1 представлена структура потребляемых полимерных материалов в РФ в 2009 г.

В 2013 г. объем производства полимеров в России составил 5,4 млн т [1]. В случае активного замещения полимерами других материалов и развития самих потребляющих отраслей, согласно оценкам MARKET GUIDE, потребность в них к 2020 г. может вырасти до 7–9 млн т. На сегодняшний день реальное потребление пластмасс в стране оценивается производителями данных материалов в 50–55 кг в год на душу населения.

Таблица 1

**Производство полимеров в России за 2007–2010 гг.
(по данным агентства «MARKET GUIDE»)**

Наименование полимера	2007 г.		2008 г.		2009 г.		2010 г.	
	тыс. т	доля	тыс. т	доля	тыс. т	доля	тыс. т	доля
Поливинилхлорид (ПВХ) (PVS)	587	0,21	579	0,21	527	0,17	540	0,17
Полипропилен (PP)	590	0,21	510	0,18	595	0,19	630	0,20
Полиэтилен (PE)	1246	0,44	1270	0,45	1410	0,46	1500	0,46
Полистирол (PS)	280	0,10	270	0,10	260	0,08	246	0,08
Полиэтилентерефталат (PET)	150	0,05	190	0,07	280	0,09	312	0,10
Всего	2853	1,00	2819	1,00	3072	1,00	3228	1,00

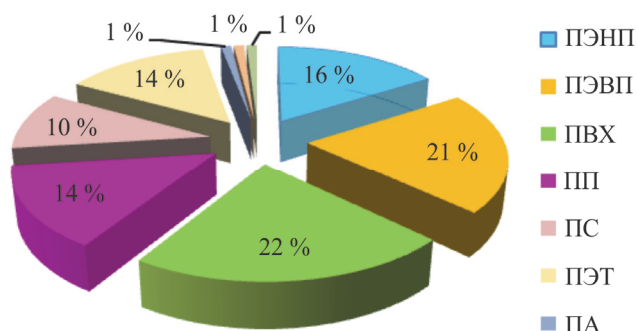


Рис. 1. Структура потребляемых термопластичных полимерных материалов по данным «Полипластик»

Использование изделий из полимерных материалов неизбежно приводит к их поступлению в окружающую среду в составе отходов. Например, если в начале 1980-х гг. доля пластмасс в твердых бытовых отходах (ТБО) составляла около 2 %, то в начале 1990-х гг. она выросла почти вдвое и составляла 3–4 %, а к 2010 г. их содержание уже достигло 12–16 % [2]. Если в г. Перми доля полимеров в ТБО в 2007 г. составляла 7 %, то в 2014 г. она уже была 15–20 %¹.

¹ Об утверждении муниципальной программы «Развитие системы жилищно-коммунального хозяйства в городе Перми [Электронный ресурс]: постановление администрации г. Перми от 18.10.2013 № 892 (в ред. от 08.07.2014). URL: docs.pravo.ru/document/view/48717923/55289510.

Основными параметрами, влияющими на скорость и объемы образования полимерных отходов, являются суммарное количество используемых пластмасс в той или иной области, а также время эксплуатации изделий из них. В числе крупнейших потребителей полимерных материалов упаковочная индустрия, строительство, автомобилестроение. Прогноз удельного образования полимерных отходов представлен в табл. 2. Анализ полученных данных позволяет говорить о том, что ежегодно около 46 % всех потребляемых пластмасс попадает в ТБО, причем на долю упаковки приходится большая часть (более 80 %).

Таблица 2

**Прогноз образования полимерных отходов
на душу населения в РФ**

Область применения ПМ	Доля использования ПМ*, %	Время эксплуатации изделий	Масса, кг на душу населения в год
Тара, упаковка, одноразовая посуда и т.п.	39,9	Менее 1 года	21,35
Строительство	20,0	Более 10 лет	10,70
Автомобилестроение	8,3	Более 10 лет	4,44
Электротехника	5,4	1 год – 10 лет	2,89
Другое	26,4	Более 10 лет	14,12
Всего	100,0		25,25

* Данные группы «Полипластик» (http://www.polyplastic.ru/sites/default/files/presentations/presentation_kongress_2010-11-22_kacevman.pdf).

Известно, что процессы деструкции пластмасс в естественных условиях протекают очень медленно. С учетом длительности разложения данных материалов в окружающей среде их влияние считается не существенным. Однако их количество так велико, что по мере роста объемов поступления следует ожидать и качественных изменений в оказываемом ими воздействии, так как деструкция материалов протекает с образованием веществ, способных оказывать негативное влияние.

Процесс старения (изменения свойств) полимеров начинается уже в период хранения и эксплуатации изделий из них, в результате воздействия таких факторов, как тепло, световое облучение, воздействие кислорода, влаги, агрессивных химических

агентов, механических нагрузок. Действуя отдельно и в совокупности, все эти факторы вызывают первичную деструкцию, первичные изменения в молекулярной структуре полимеров приводят к изменениям их свойств, в результате меняется цвет, поверхность становится шероховатой, повышается жесткость и хрупкость материалов.

При попадании на полигоны полимеры подвергаются механическому воздействию, воздействию солнечной радиации (оказывающиеся на поверхности открыты для инсоляции), тепловому воздействию, воздействию агрессивных химических агентов (так как химическое и биохимическое разложения, минерализация органической составляющей ТБО проходят с выделением тепла, образованием жидких и газообразных продуктов), воздействию микроорганизмов.

Механическая деструкция материалов протекает в том случае, когда механическое напряжение превышает энергию связей атомов в полимере, т.е. возможен разрыв макромолекул, если в некоторых частях цепей сосредотачивается энергия, например, превосходящая энергию простой С–С связи (≈ 343 кДж/моль). Распределение напряжений по отдельным связям макромолекулы может быть непрерывным, что ведет к возникновению в ней «перенапряженных участков» – центров разрушения. Это приводит к превращению макромолекул в макрорадикалы. Возникающие в механическом поле свободные полимерные радикалы могут рекомбинировать, а могут реагировать с другими макромолекулами с образованием разветвленных или сшитых структур.

Считается, что основным толчком в разложении полимеров является фотодеструкция. Ускоряемая теплом или механическим воздействием она приводит в конечном итоге к фрагментации материала, нарушению его целостности. При наличии влаги и реакционно-способного кислорода деструкция может сопровождаться процессами гидролиза и окисления. Катализаторами процесса гидролиза служат водородные или гидроксильные ионы. При гидролизе боковых функциональных групп изменяется химический состав полимера, а при гидролизе связей, входящих в состав основной молекулярной цепи, происходит деструкция и уменьшается молекулярная масса полимера. Источником образования

реакционно-способного атомарного кислорода являются, например, содержащиеся в составе ТБО растительные масла и животные жиры, представляющие собой глицериды различного состава и строения. Глицериды непредельных кислот способны окисляться на воздухе при обычной температуре с образованием реакционно-способного атомарного кислорода.

Интенсивность и глубина протекающих процессов зависят как от длины световой волны, так и от интенсивности облучения. Кроме того, существенным образом сказывается наличие ингибиторов или инициаторов, а также природа полимера. Например, время разрушения полиэтилена при действии естественных погодных условий оценивается в 2–3 года [3].

Особенно глубокая деструкция полимера происходит под влиянием ультрафиолетовых (УФ) лучей, характеризующихся длиной волны менее 400 нм. Энергия кванта УФ-излучения превышает энергию С–С связи макромолекулы, поэтому в этом случае фотодеструкция может развиваться даже при относительно низких температурах, ускоряясь и углубляясь в присутствии кислорода. Следует ожидать, что содержание в полимере групп атомов, способных поглощать свет, приведет к усилению процессов фотодеструкции. Поскольку проникающая способность УФ-излучения не высока, то данные процессы будут происходить преимущественно в поверхностных слоях.

Стойкость полимеров к различным видам физического воздействия зависит от природы функциональных групп и заместителей в макромолекуле. Например, если в полимерной цепи имеет место неполное замещение галогенами, группами ОН, то при повышенных температурах может отщепляться вода и др.

Наиболее вероятной первой стадией цепного процесса, развивающегося при воздействии на полимер какого-либо вида энергии, является возникновение свободных радикалов в результате разрыва какой-либо связи (С–С, С–Н, С–О и т.д.). Превращением макромолекулы в макрорадикал может привести к разрыву соседней углерод-углеродной связи с образованием нового свободного радикала и полимера с двойной связью на конце цепи, либо макрорадикал может передать свой неспаренный электрон другой макромолекуле. В результате уже у этой макромолекулы возмо-

жен разрыв С–С связи, либо, если произошла передача неспаренного электрона внутримолекулярно, возможно отщепление молекулы мономера. На стадии обрыва цепи реакция может сопровождаться изменением строения полимера. При этом рекомбинация радикалов может протекать с образованием линейных, разветвленных и пространственных полимеров.

Итак, в зависимости от условий разложения, от природы и свойств полимера под действием УФ излучения возможны как отщепление радикалов, воды и др., приводящие к снижению молекулярной массы, так и сшивание с образованием сетчатых структур. Увеличение интенсивности физического воздействия приведет к возрастанию скорости образования свободных радикалов, но и увеличится вероятность их рекомбинации.

Разложение органической составляющей ТБО в теле полигона сопровождается выделением тепла, образованием химических реагентов. Следовательно, возможно протекание и тепловой, и химической деструкции. Под влиянием повышенных температур полимеры могут разрушаться с образованием коротких цепей различного строения, причем присутствие кислорода существенно снижает стойкость полимеров к действию температур, поскольку, например, возможны процессы присоединения кислорода к С=С связям с образованием очень неустойчивых напряженных циклических перекисей. Первичными продуктами термоокисления являются полимерные гидроперекиси, которые в свою очередь при распаде образуют свободные радикалы. Вследствие этого процесс может развиваться по цепному механизму. Считается, что при термоокислительной деструкции происходит образование больших количеств различных низкомолекулярных кислородсодержащих веществ, таких как вода, кетоны, альдегиды, спирты, кислоты. Наличие данных веществ скажется на составе и химических свойствах жидкой фазы. Наиболее вероятным видом химической деструкции полимеров является гидролиз – расщепление их химической связи с присоединением молекулы воды.

Разнообразный химический состав отходов и продуктов их разложения не исключает образования химических соединений – катализаторов с участием металлов переменной валентности, которые способны активизировать химдеструкцию полимеров при

невысоких температурах. В условиях полигонов, при повышенной влажности преобладающими будут гидролитические процессы. Образующиеся в результате карбоксильные группы приведут к ускорению процесса разложения полимера, так как наличие карбоксильных групп способствует росту микроорганизмов. Особой жизнеспособностью обладают, например, микроскопические грибы, которые практически любое углеродсодержащее соединение могут использовать в качестве источника питания. Подсчитано, что из числа повреждений, вызываемых микроорганизмами, на детали из пластмасс приходится около 25 %. Свыше 60 % используемых в технике полимерных материалов не обладают достаточной микробиологической стойкостью [4]. Известно, что под действием грибов происходит повреждение таких материалов, как нейлон, полиэтилен и поливинилхлорид [4].

Грибы, развиваясь на поверхности полимерных отходов, в процессе своей жизнедеятельности будут синтезировать различные метаболиты: свободные аминокислоты, органические кислоты, ферменты, а также всевозможные недоокисленные продукты обмена. Органические кислоты, интенсивно образуемые грибами при повышенной температуре и влажности, при недостатке кислорода, играют двойную роль: во-первых, действуют на пластмассы как агрессивные среды, во-вторых, являются источниками углерода для дальнейшего развития микроорганизмов. Кроме карбоксильных групп биодеструктивным действием в полимерах обладают также группы $-\text{OH}-$ и $-\text{CHO}-$.

Итак в результате деструкции полимеров можно ожидать: изменение массы, изменение свойств полимера, а также свойств жидкой фазы, образование газообразных соединений.

Для проведения исследований процесса разложения полимерных материалов в качестве образца использовался поливинилхлорид (ПВХ): непластифицированный (винипласт) и пластифицированный (с небольшим и значительным содержанием пластификаторов). Половина образцов облучалась ультрафиолетовой лампой. Облученные и необлученные образцы помещались в среды с различным водородным показателем pH. Процессы разложения фиксировали следующим образом: визуально (изменение цвета, целостности образцов); путем периодического взвешивания

вания образцов; измерения водородного показателя pH и определения плотности растворов (так как поступление продуктов разложения должно влиять на эти параметры). Чтобы учесть процессы взаимодействия растворов с атмосферным воздухом наблюдения проводили также и за контрольными растворами (без образцов).

В результате интенсивного ультрафиолетового облучения образцы, подвергнутые этому воздействию, приобрели серый (графитовый) цвет. В течение 40 дней образцы не помещались в растворы, к концу этого периода интенсивность окраски снизилась примерно на полтона. Причем потеря массы была за этот период больше у облученного винипласта.

Затем образцы поместили в растворы, в течение месяца окраска исчезла, образцы практически вернулись к первоначальному цвету. На один из стаканов с облученным образцом была надета резиновая перчатка, примерно через месяц материал перчатки заметно деградировал (местами «разъело»).

В результате наблюдений было установлено:

- потеря массы у облученных образцов была больше;
- больше всего потерял массу облученный ПВХ, содержащий не самое большое количество пластификаторов и помещенный в раствор с pH 6,17. В течение 40 дней потеря массы составила 6,4 % от первоначального значения;
- если сравнивать только необлученные образцы, то максимальная потеря массы зафиксирована у ПВХ с большим содержанием пластификаторов;
- в щелочных растворах процесс шел медленней.

Динамика водородного показателя показывает:

- растворы с начальным pH 6,17 вели себя неоднозначно: то увеличивая, то снижая значение, но результирующим все же стал рост значения pH, за исключением растворов с образцами винипласта, у них значение pH хоть и выросло, но совпадало с величиной pH контрольного раствора;
- все растворы с начальным pH 9,02, в том числе и контрольный, уменьшили значение, один водородный показатель растворов образцами был выше, чем у контрольного раствора, за исключением раствора с облученным ПВХ с максимальным содержанием пластификаторов.

Библиографический список

1. Российский рынок изделий из полимерных материалов – экономические предпосылки развития [Электронный ресурс]. – URL: http://www.polyplastic.ru/sites/default/files/presentations/vii_kongress_presentation_katsevman.pdf (дата обращения: 26.10.2014).
2. Сурков А.А., Слюсарь Н.Н., Польшгалов С.В. Деструкция полимерных материалов в условиях полигона ТБО // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Урбанистика. – 2012. – № 3. – С. 73–82.
3. Горение, деструкция и стабилизация полимеров: учеб. пособие / под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.
4. Ротмистров М.Н., Гвоздяк П.И., Ставская С.С. Микробиологическая деструкция синтетических органических веществ. – Киев: Наукова думка, 1975. – 222 с.

References

1. Rossiskiy rynek izdeliy iz polimernykh materialov – ekonomicheskie predposylki razvitiya [The Russian market of goods, of plastics – economic background], http://www.polyplastic.ru/sites/default/files/presentations/vii_kongress_presentation_katsevman.pdf (accessed 26 October 2014).
2. Surkov A.A., Slusar N.N., Polygalov S.V. Destruktsiya polimernykh materialov v usloviyakh poligona TBO [Degradation of polymeric materials in the conditions of landfill]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Urbanistika*, 2012, no. 3, pp. 75–82.
3. Zaikova G.E. [et al.]. Gorenje, destrukttsiya i stabilizatsiya polimerov [Burning, destruction and stabilization of polymers]. Saint-Petersburg: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2008. 422 p.
4. Rotmistrov M.N., Gvozdyak P.I., Stavskaya S.S. Mikrobiologicheskie destrukttsii sinteticheskikh materialov [Microbiological degradation of synthetic organic substances]. Kiev: Naukova dumka, 1975. 222 p.

Получено 30.10.2014

G. Armisheva

STUDY OF THE DECOMPOSITION OF WASTE PVC

The widespread use of products from polymeric materials inevitably leads to an increase in waste composition. The processes of destruction of these materials in the environment occur very slowly. Their decomposition is accompanied by a change in their weight and properties of gaseous compounds and changes of leachate from landfills.

Research used samples of polyvinyl chloride (PVC): vinyl plastic, low plasticized and high plasticized. Half of the sample was exposed to UV. The samples were placed in the liquids with pH 6,17 and pH 9,02. The process was recorded visually, weighing, measuring pH and determination of the density of the solution.

Keywords: polymer materials, destruction, waste PVC, research.

Армишева Галия Тауфиковна (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: galarm@inbox.ru).

Armisheva Galiya (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: galarm@inbox.ru).