

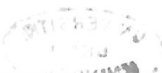
CHEMICKÁ RECYKLACE AKRYLÁTOVÝCH POLYMERŮ - SCAN

INŽ. OLDŘICH MAREK
a INŽ. MILAN TOMKA

akrylové polymery

PRAHA 1964

STÁTNÍ NAKLADATELSTVÍ TECHNICKÉ LITERATURY



CHEMICKÁ RECYKLACE

AKRYLÁTOVÝCH POLYMERŮ - SCAN

4. Depolymerace

Termické štěpení řetězce kaučuku na izoprén a jiné poměrně jednoduché molekuly bylo poprvé popsáno již před více než 100 lety. Teprve však prudký vývoj průmyslu plastických hmot vyjasnil otázku stability velkých molekul jak přirozených, tak syntetických. Aby byly zjištěny degradační mechanismy a jejich kvantitativní průběh, bylo často nutno provést množství podrobných prací, které současně pomohly dokreslit podrobný obraz o struktuře makromolekulárních látek.

Destrukční reakce představují u vysokomolekulárních polymerů pochod opačný polymeraci, který nastává nejčastěji zahřátím materiálu na vyšší teploty nebo působením světelné energie v oblastech silné absorpce nebo konečně vlivem mechanické energie jako ultrazvuku apod. Průběh destrukčních reakcí vznikajících u polymerů za podmínek zpracování (válcování, lisování, vytlačování apod.) nebo použití je z velké části nežádoucí, neboť představuje všeobecně zhoršení fyzikálně mechanických vlastností vysokomolekulární látky. Degradace se proto posuzuje jako nestálost materiálu a stále se hledají metody, jak ji předejít. Naproti tomu celkový rozklad polymeru až na monomer — depolymerace — je typem destrukční reakce vysokomolekulárních látek, jíž se průmyslově využívá pro regeneraci monomeru z odpadního polymeru ve formě odřezků, vadných desek a výlisků, pilin apod.

Průběh depolymerace závisí na strukturním uspořádání polymeru. Nejlepší je průběh depolymerace u látek s kvarterním atomem uhlíku, pokud žádný jeho substituent není nahrazen vodíkem. Sklon k depolymeraci je určen též polymeračním teplem, neboť dobře depolymerující látky mají polymerační teplo asi poloviční (asi 10 kcal/mol) ve srovnání se špatně depolymerujícími (asi 20 kcal/mol) [1].

Polymetakryláty nižších alkoholů se všeobecně při zahřívání rozkládají skoro kvantitativně na monomer. Výjimku tvoří pouze estery odvozené od terciárních alkoholů, které odštěpují odpovídající olefin již při nižších teplotách, než dojde k depolymeraci. Vysoký a stálý výtěžek monomeru při depolymeraci PMMA dal podnět k využití této poměrně jednoduché reakce pro teoretické a experimentální studium mechanismu a kinetiky všeobecných depolymeračních reakcí. Z týchž důvodů nabyla polymerace PMMA největšího významu pro průmyslové využití.

CHEMICKÁ RECYKLACE AKRYLÁTOVÝCH POLYMERŮ - SCAN

Depolymerace některých akrylových polymerů

Tabulka 20

Polymer	Strukturní jednotka	Polymerační teplo [kcal/mol]	Výtěžek depolymerace
Methylmetakrylát a metakryláty nižších alkoholů	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10—13	Výtěžek monomeru je větší než 90 %
Metylakrylát	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \end{array}$	20	Výtěžek monomeru asi 1 % a větší zlomky řetězců
Akrylonitril	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \end{array}$	17,3	Výtěžek monomeru asi 1 % a méně, částečný rozpad až na HCN
<i>Terc.</i> butylmetakrylát	$\begin{array}{c} \text{COO}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	Kvantitativně se získá izobutén

4.1 Mechanismus destrukce

První se pokusil o vysvětlení mechanismu termické destrukce PMMA VOTINOV se spolupracovníky [2]. Podle jejich závěrů probíhá destrukce nahodilým štěpením vazeb mezi jednotlivými články řetězců, avšak jak bylo později zjištěno měření molekulových vah zbytkového polymeru během reakce, neodpovídají jejich závěry skutečnému reakčnímu mechanismu.

Sledováním molekulové váhy a rychlosti destrukce polymeru během reakce zjistili GRASSIE a MELVILLE [3], že při získání prvních podílů monomeru se snížila průměrná molekulová váha zbytkového polymeru na zlomek své původní hodnoty. Jiným navrhovaným mechanismem je tzv. *postupná depolymerace*, vycházející ze zjištění, že nejsnáze štěpitelné jsou vazby spojující koncové skupiny se zbytkem řetězce. V tomto případě je snižování molekulové váhy přímo úměrné množství získaného monomeru.

Podle nejnovějšího názoru je mechanismus depolymerace [4] přesným opakem polymeračních reakcí a vyznačuje se obdobnými elementárními ději, jako je:

CHEMICKÁ RECYKLACE AKRYLÁTOVÝCH POLYMERŮ - SCAN

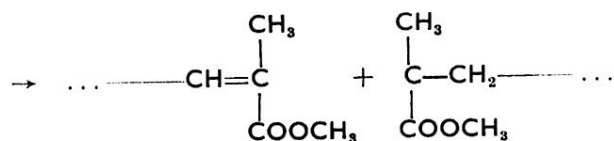
1. *iniciace* — roztržení slabých vazeb řetězce za vzniku radikálů,
2. *postupné odbourávání řetězce* — vznik monomerních jednotek odštěpením od aktivního konce řetězce,
3. *končení* — ztráta aktivity konce řetězce.

Experimentálně bylo zjištěno, že polymer s molekulovou váhou 45 000 se naprosto zřetelně rozkládá mechanismem opačným polymeraci, tj. každá molekula depolymeruje po iniciaci úplně až na monomer. Končení destruktivní reakce probíhá obdobně jako u rostoucího polymerního řetězce vzájemnou interakcí páru radikálů buď rekombinací, nebo disproportionací.

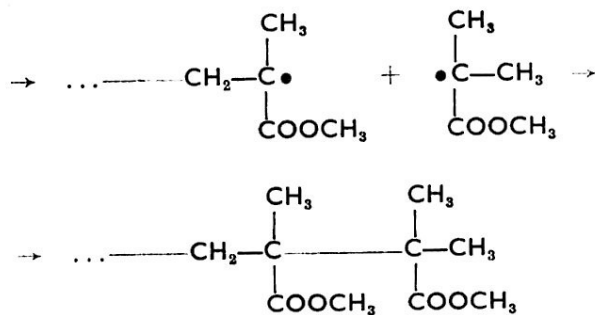
Schéma průběhu depolymerace MMA:



a) *Disproporcionace*



b) *Rekombinace*



Z experimentálních prací vyplynulo, že z každého vzorku nízemolekulárního polymeru vzniká skoro přesně jen 50 % monomeru při teplotách pod 220 °C, což svědčí o průběhu mechanismu končení skoro výhradně disproportionací páru radikálů. Vyšší konverze na monomer, až do 100 %, se dosahuje za vyšších teplot, kdy destruktivní reakce pokračují hladce dále. Při vysokých teplotách nastává destrukce makromolekuly převážně v místech energeticky nejslabších, tvořených vazbou mezi uhlíky (C—C) [5]. Tím dochází k praskání základního uhlíkatého řetězce, zatímco ostatní

CHEMICKÁ RECYKLACE

AKRYLÁTOVÝCH POLYMERŮ - SCAN

substituenty na řetězci se v převážné většině těchto reakcí neúčastní. HASLAM a JEFFS [6] dokázali v produktu depolymerace PMMA analýzou infrapektografem nepatrné množství metylpropionanu a stopy diacetylu a metylizobutyryátu. Při delším zahřívání produktu může pak docházet k tvorbě dimeru a trimeru, které zhoršují jeho kvalitu [7]. Jak již bylo řečeno, začíná depolymerace PMMA asi od 220 °C [1], přijatelnou rychlostí však probíhá až při teplotách nad 300 °C. Optimální teploty depolymerace se liší podle jednotlivých autorů, avšak pohybují se vždy, jak bylo experimentálně zjištěno, v mezích 450—500 °C.

Několikanásobného zvýšení rychlosti tepelné depolymerace PMMA (iniciovaného při polymeraci dibenzoylperoxydem) bylo dosaženo při teplotě 160—200 °C ozařováním polymeru aktivním ultrafialovým světlem [8]. Nejvyšší aktivitu má světlo o vlnové délce pod 2900 Å, přičemž zvláště účinné je záření při 2537 Å.

4.2 Průmyslová depolymerace

Využití získaných poznatků o regeneraci monomeru depolymerací výchozích tuhých polymerů je ztíženo ze dvou hlavních důvodů: je to jednak velmi malá rychlost difúze monomeru vznikajícího z polymeru, jednak všeobecně velmi nízká tepelná vodivost polymeru.

Pomalá difúze těkavých produktů z degradujícího polymeru umožňuje průběh vedlejších a zpětných reakcí (jako rozklad monomeru nebo zpětnou polymeraci), čímž dochází ke komplikacím v průběhu celého procesu a ke snižování účinku primární reakce.

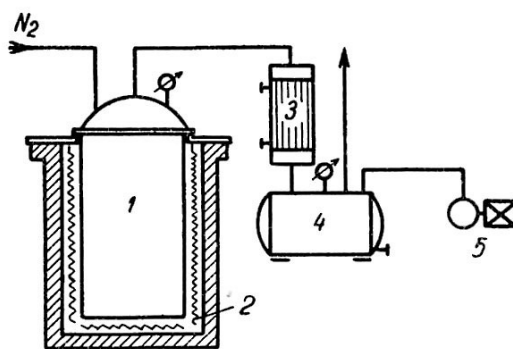
Vlivem poměrně malé tepelné vodivosti polymeru nemusí rychlost prostupu tepla stačit k udržení teploty reagujícího materiálu vzhledem k velkým tepelným ztrátám. Tento faktor je zvláště důležitý při vysoce endotermních reakcích, jakými je většina depolymerací. Značné tepelné ztráty na povrchu polymeru, který je vzdálen od vyhřívání ploch, způsobuje dále při vyšších výtěžcích těkavých produktů jejich výparné teplo.

Jedním z faktorů snižujících difúzi těkavých látek z polymeru je vnější tlak, který prodlužuje dobu styku monomeru s horkým polymerem, čímž vzrůstá pravděpodobnost nežádoucích vedlejších reakcí monomeru. Tyto sekundární reakce probíhají zvláště snadno za vysokých teplot (300—400 °C) požadovaných pro úplný průběh štěpení polymeru na základní jednotky. Vzhledem k tomu, že monomer jako produkt je odtahován v parách, je průběh destruktivní reakce podporován snížením vnějšího tlaku.

Do značné míry ovlivňuje difúzi z hlediska rychlosti i tloušťka vrstvy reagujícího polymeru. Je pochopitelné, že monomer vznikající destrukcí může snáze difundovat tenčími vrstvami polymeru, které jsou zároveň výhodnější proto, že se dokonale prohřejí v celé tloušťce. V experimentálních

CHEMICKÁ RECYKLACE AKRYLÁTOVÝCH POLYMERŮ - SCAN

podmínkách je možno zlepšit postup tepla pokrytím polymeru několika-milimetrovou vrstvou jemně práškované mědi [3], čímž se pronikavě zvýší rovnoměrnost prohřívání tenkých polymerních vrstev, aniž patrněji vzroste odpor průchodu par monomeru z reakční zóny. Použití mědi je však omezeno pouze na případy, kdy nedochází k reakci nebo katalýze jakékoliv vedlejší reakce polymeru nebo vznikajícího monomeru. Při použití u MMA se výhodně uplatní i působení mědi jako polymeračního inhibitoru. Lepší difúze tepla i hmoty v tuhých polymerech lze dosáhnout prováděním reakce v roztoku [9], ačkoliv současně vznikají komplikace jednak ve volbě vhodného rozpouštědla, jednak v možnosti průběhu vedlejších reakcí působením pomocných látek. I v naprosto inertních rozpouštědlech probíhají některé reakce destruktivního radikálového procesu vlivem zředění daleko pomaleji než v tuhém stavu. Provozního využití tato technika nedošla, má význam spíše pro kvantitativní laboratorní práce.



Obr. 40. Depolymerační zařízení, šaržovitě pracující:

1 - retorta, 2 - odporová elektrická pec, 3 - chladič, 4 - zásobník na monomer, 5 - vodní vývěva

Depolymerace ve výrobním měřítku se nejjednodušeji provádí v šaržové pracujícím zařízení, a to převážně při použití drti nebo pilin odpadu PMMA jako suroviny (obr. 40).

Hlavním článkem aparatury je výměnná retorta, která se po naplnění drtí polymeru spustí do elektrické pece a připojí k potrubí pro odvod par vznikajícího monomeru. Vývěva udržuje požadovaný podtlak (asi 400 mm Hg) v systému tvořeném jímkou na surový produkt a vodním chladičem, kde kondenzují páry monomeru, odtahované z retorty po vyhřátí na teplotu 450 °C. Výkon tohoto zařízení je nevelký při značných nárocích na fyzickou práci obsluhujících.

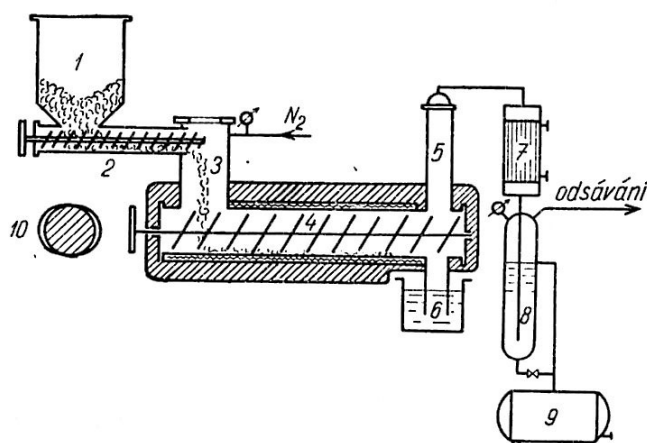
Nedostatečný výkon zařízení je způsoben zvláště velkou tloušťkou vrstvy zpracovaného polymeru, takže dokonalé prohřátí je časově i energeticky velmi náročné. Difúze par produktu je usnadněna používáním hrubší drti a snížením tlaku v zařízení. Nedokonalý přestup tepla řeší některé postupy provozní depolymerace pomocí lázně roztaveného kovu (olova apod.), zahřátého na požadovanou teplotu depolymerace polymeru, do něhož se hrubá drť vnáší v koších. Zlepšení podmínek tepelného přestupu je však v tomto případě provázáno zvýšeným odporem difúze par produktu, které musí procházet vrstvou roztaveného kovu. Značně vysoké náklady zvláště na

CHEMICKÁ RECYKLACE

AKRYLÁTOVÝCH POLYMERŮ - SCAN

čištění lázně roztaveného kovu při poměrně malé produktivitě zabránily rozšíření tohoto způsobu průmyslové depolymerace PMMA.

Jako nejúčinnější se zatím jeví metoda kontinuální depolymerace prováděná ve vodorovné retortě elipsovitého průřezu. Šnek s kruhovým průřezem, otáčející se pomalu uvnitř, dopravuje polymerní drť od dávkovače postupně jednotlivými elektricky vyhřívanými zónami retorty, až nakonec vyhrne



Obr. 41. Kontinuální depolymerační zařízení:

1 - zásobník na drcený polymer, 2 - dávkovací šnek, 3 - sachta s průzorem a přívodem dusíku, 4 - elektricky vyhřívaná retorta se šnekem, 5 - zachycovač tuhých částic, 6 - vodní uzávěr a jímka zuhelnatělých zbytků, 7 - chladič, 8 - absorber, 9 - zásobník na monomer, 10 - příčný řez elipsovitou retortou a šnekem

zuhelnatělé zbytky do vodní jímky, která současně tvoří uzávěr proti vnikání vzduchu do zařízení. Činností dávkovače se závity šneku v retortě vyplní polymerem jen do jisté výšky, takže rozdílem elipsovitého průřezu retorty a kruhového šneku vznikají volné prostory po obou stranách retorty, kudy se stále odtahují vznikající páry monomeru přes separátor tuhých částic do chladiče. Kondenzát stéká do absorberu, kde se v kapalném produktu zachytí ještě drobné kapky, roz-

ptýlené v podobě mlhy. Produkt odtéká barometrickou trubkou a tah par je zajištěn vývěvou. Jemná drť polymeru se přivádí do retorty dávkovací jímkou se zorným sklem šnekovým dávkovačem, jehož otáčky jsou v určitém regulovatelném poměru k otáčkám šneku retorty. Zařízení se musí zvláště při spouštění profoukat dusíkem, aby se předešlo vzniku výbušné směsi par se vzduchem.

Teploty jednotlivých sekcí jsou 1 : 100 °C, 2 : 480—500 °C a 3 : 500—600 °C. Výkon zařízení při délce retorty 250—300 cm a průměru 30 cm asi při 4 ot/min šneku činí 1 tunu za 24 hodin. Množství zuhelnatělých zbytků je velmi malé a činí nejvýše 8 % výchozího polymeru.

Při kontinuálním postupu probíhá depolymerace v tenkých vrstvách (podle nastavení dávkovače), které jsou stále v pohybu, což pronikavě zlepšuje všechny difúzní pochody ve hmotě polymeru. Snadný a rychlý odtah a zchlazení vznikajícího monomeru omezuje na minimum možnost vzniku nežádoucích reakcí.

Monomer získaný depolymerací je hnědě zbarven a jeho čistota kolísá od 80 do 90 %. Před dalším zpracováním se musí ještě přečistit.

CHEMICKÁ RECYKLACE AKRYLÁTOVÝCH POLYMERŮ - SCAN

4.3 Čištění monomeru z depolymerace

Podle množství přítomných nečistot se produkt čistí promýváním, destilací vodní párou a rektifikací.

K tomu se osvědčil upravený způsob, používaný společností Roehm a Haas [10].

Surový monomer získaný depolymerací, s přidavkem taninu jako polymeračního inhibitoru, se smíchá s konc. kyselinou sírovou. Tato směs se pak zředí vodou (opět s obsahem inhibitoru) a po oddělení vrstev se vypustí spodní hnědě zbarvená vodní vrstva, tvořená zředěnou kyselinou sírovou obsahující nečistoty z monomeru. Esterová vrstva se po přidání vody destiluje přímou párou při 74—80 °C. Destilát se zneutralizuje roztokem sody a podrobí se rektifikaci na kolonách, které tvoří součást zařízení pro výrobu monomeru. Rektifikace probíhá stejně, jak je popsáno na str. 29, protože však není přítomen metanol, snáze se odděluje voda a celá operace se zrychluje.

Takto získaný rektifikovaný produkt nedosahuje však zpravidla tak vysoké čistoty jako běžně vyráběný monomer, takže se ho obvykle používá k dalšímu zpracování jen na méně náročné výrobky.

Literatura

1. GRASSIE N.: Chemistry of High Polymer Degradation Processes, Butterworth, Londýn 1956
2. VOTINOV A., KOBKO P., MAREJ F.: *Ž. fiz. chim.* **16**, 106 (1942)
3. GRASSIE N., MELVILLE H. W.: *Proc. Roy. Soc. A* **199**, 1 (1949)
4. VESELÝ K.: Polyreakce. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1955
5. KORŠAK M. V.: Chemie vysokomolekulárních sloučenin. Nakladatelství ČSAV, Praha 1953
6. HASLAM J., JEFFS A. R.: *J. Appl. Chem.* **7**, 24 (1957)
7. ALBISETTI C. J., ENGLAND D. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 472 (1956)
8. COWEY P. R., MELVILLE H. W.: *Proc. Roy. Soc. A* **210**, 461 (1952)
9. Španělský pat.: 210 936
10. FIAT, Final Report 714 (1946)