

УДК 547.77:661162.2

Суровцев А.Б., Кореняко В.А. (Україна, Днепропетровск)

## РЕКУПЕРАЦИЯ ДДТ-СОДЕРЖАЩИХ ГЕРБИЦИДОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

Известный в мировой практике продукт ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-ди(п-хлорфенил)этан) – основной активный компонент многочисленных гербицидных материалов – промышленно выпускался в разных странах в огромном количестве на протяжении десятков лет как в чистом виде, так и в определенных соотношениях с различными наполнителями, в качестве которых применялись силикагель, каолин и ряд других высокодисперсных минеральных веществ.

Однако выявленная способность ДДТ накапливаться в организмах теплокровных, в том числе и человека, и оказывать на них токсикологическое воздействие, заставила все страны мирового сообщества постепенно отказаться от производства и применения этого опасного продукта. Тем не менее в Украине к концу XX века было накоплено большое количество (десятки тысяч тонн) ДДТ-содержащих материалов. Размещаются они, как правило, в сельской местности на малопригодных для хранения складах, временных хранилищах и ядомогильниках, подведомственных подразделениям ранее существовавшей Сельхозхимии, а также на плавучих складах в акватории Черного моря [1].

Ликвидация этих потенциально опасных для человека материалов на практике решается путем их консервации и захоронения или сжигания, т.е. исключительно затратными методами. Первый путь является фактически отсрочкой решения проблемы утилизации в лучшем случае на десятки лет. Второй путь предполагает большие материальные и энергетические затраты, но в итоге также приводит к загрязнению окружающей среды токсичными продуктами сжигания ДДТ.

Альтернативным известным путем утилизации накопленного ДДТ является предложенный и описанный в [2] метод его рекуперации за счет выделения этого продукта из композиций с наполнителем, проведения химической модификации и получения в результате новых химических продуктов – высокоэффективных добавок-антипиренов для полимерных материалов пониженной горючести.

Для выделения ДДТ из смесей разработан технологический процесс отделения наполнителя с одновременным дегидрохлорированием основного продукта. Так при обработке водным раствором щелочи спиртового раствора ДДТ, наполненного силикагелем, и нагревании этой реакционной массы, получается двухфазная система, состоящая из спиртового раствора дегидрохлорированного ДДТ и щелочного раствора силикагеля. Далее из спиртового раствора выпадает осадок, который подвергается бромированию, проводимому в среде дихлорэтана при соотношении дегидрохлорированный ДДТ : бром равном 1 : 6÷8.

По такой технологии дегидрохлорированный продукт растворяют в дихлорэтаноле, добавляют железо в виде порошка и при 40 – 50°C в течение 1,5 часа вводят бром. Далее реакционную смесь нагревают до кипения раствора (84°C) и выдерживают 6 часов до полного прекращения выделения бромистого водорода. После охлаждения, промывки и сушки осадка получают продукты, охарактеризованные в табл.1.

Продукты представляют собой мелкокристаллические порошки от белого до светло-бежевого цвета с температурой плавления соответственно 180-182°C при степени бромирования - 6, 200-203°C при степени бромирования -7, 216-218°C при степени бромирования – 8. Строение полученных продуктов подтверждается данными элементного анализа, приведенного в табл.1, и методом ИК-спектроскопии. Наличие полосы в области 760-780 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии в структуре молекулы группы =CCl<sub>2</sub>. Появление интенсивной полосы в области 580 см<sup>-1</sup> и уменьшение интенсивности полосы в области 3050 см<sup>-1</sup> свидетельствует о значительном замещении атомов водорода в ароматических ядрах атомами брома.

Более эффективным оказался технологический процесс, в котором в качестве катализатора бромирования был применен алюминий [3]. В данном случае можно проводить реакцию дегидрохлорирования ДДТ и собственно процесс бромирования одновременно. При этом также можно существенно снизить время и температуру процесса. Так при проведении процесса в среде дихлорэтана в присутствии металлического алюминия при 20°C загрузка брома осуществляется за 1 –

1,5 часа, наблюдается незначительное повышение температуры, интенсивное выделение бромистого водорода и выделение через 1 - 1,5 часа обильного белого кристаллического осадка антипирена с выходом 75-89%. (табл.2). Разброс результатов по температурам плавления продуктов и их выходам может быть объяснен различной скоростью подачи брома, а также частичном его уносе при удалении газообразного бромистого водорода.

Таблица 1

**Влияние соотношения компонентов на выход и свойства антипиренов**

№ п/п	Молярное соотношение	Выход, %	Т <sub>пл.</sub> , °С	Данные элементного анализа, %					
				С		Вг		Сl	
				Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.
1	1:6	61,66	180-182	21,41	21,25	60,44	60,58	17,87	17,92
2	1:7	79,40	200-203	19,21	19,32	64,33	64,27	16,37	16,29
3	1:8	85,22	216-218	17,92	17,71	67,19	67,85	14,89	14,94
4	1:8,5	67,24	217-220	17,88	17,71	67,21	67,35	14,91	14,95
5	1:5,8	51,65	165-167	21,81	21,68	59,60	59,75	18,28	18,32

Высокая эффективность процесса бромирования в присутствии алюминия в качестве катализатора подтверждается также более высокими температурами плавления и выходами продуктов при равных молярных соотношениях. Однако при максимальном соотношении брома к исходному реагенту (1:8) наблюдается негативный результат – идет активное осмоление и за счет этого происходит резкое снижение выхода целевого продукта.

Таблица 2

**Влияние соотношения компонентов на выход и свойства антипиренов**

№ п/п	Молярное соотношение	Выход, %	Т <sub>пл.</sub> , °С
1	1:6,5	81,1	198-213
2	1:7	79,50	215-218
3	1:7	69,2	214-218
4	1:7	82,5	210-212
5	1:7	88,7	215-218
6	1:7	76,1	182-184
7	1:6,5	76,2	185-190
8	1:6,5	82,6	204-208
9	1:6	63,5	172-176
10	1:8	26,3*	220-221
11	1:7	76,3	217-221
12	1:6	67,5	210-217
13	1:6,75	86,3	198-204

\* - низкий выход в результате осмоления реакционной массы

Проведена оценка полученных продуктов в качестве галогенсодержащих антипиренов для широкого ряда полимерных материалов на основе ударопрочного полистирола, полиамидов, полипропилена, АБС-пластиков, полиэтилена. Эффективность антипирирующего действия бромированных производных ДДТ подтверждается результатами представленными в табл. 3 и 4.

Результатом исследовательских и опытно-промышленных работ явилось создание технологии получения концентратов антипиренов, включающих весь комплекс функциональных добавок (антипирены, синергисты, пигменты, лубриканты, стабилизаторы, модификаторы прочности,

вспенивающие агенты и т.д.) в гранулированной форме или в виде крошки. Дальнейший процесс получения трудногорючих материалов или изделий из них сводится к механическому смешиванию добавок с исходным полимером в определенном соотношении и переработке этой смеси непосредственно литьем под давлением в готовые изделия или экструдированием с получением трудногорючего полимерного материала в гранулированной форме для последующей переработки в изделия методом литья под давлением или экструзией.

По этой схеме разработаны составы композиций для ударопрочного полистирола, полипропилена, полиамида в трудногорючем исполнении и, соответственно, составы композиций концентратов антипиренов для них, причем некоторые составы концентратов антипиренов унифицированы, т.е. могут вводиться в различные полимеры.

Таблица 3

**Состав композиций ударопрочного полистирола с антипиренами**

Компоненты	Содержание в композиции, масс. %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
УПС 825 Е	80	80	80	80	87	75	90	70	70	100
Редант 1 n+m=8	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
n+m=7	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
n+m=6	20	-	-	-	13	25	10	30	-	-
n+m=5	-	-	-	20	-	-	-	-	30	-

Таблица 4

**Свойства композиций ударопрочного полистирола с антипиренами**

Показатели свойств	Композиции									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПТР (200 <sup>o</sup> С, Р=5 кг), г/10 мин	6,2	5,8	6,0	6,5	5,9	7,2	5,6	7,0	7,3	3,5
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом, кДж/м <sup>2</sup>	7,2	7,0	7,0	7,0	7,5	6,9	7,6	6,2	6,3	8,5
Предел прочности при растяжении, МПа	18,5	18,2	18,0	18,3	19,2	17,4	19,6	16,0	16,2	21,0
Относительное удлинение, %	27	25	26	27	30	24	31	20	21	35
Горючесть по ГОСТ 28157- 89	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-1	ПВ-0	ПВ-0	горит не затухая	ПВ-2	ПВ-2	горит не затухая

**Состав композиций ударопрочного полистирола с комплексом добавок**

Компоненты	Содержание в композиции, масс. %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
УПМ 0612л	100	78	78	89	62	79	77	75	74
ДСТ-30	-	7	7	2	8	3	7	7	7
Триоксид сурьмы	-	4,5	4,5	2	10	3	4,5	4,5	4,5
ДБДФО	-	10,5	-	-	-	-	-	-	-
Редант-2-1	-	-	10,5	7	20	10	10,5	10,5	10,5
ТНФФ	-	-	-	-	-	-	1	3	4

На примере ударопрочного полистирола в табл. 5 и 6 показаны составы и свойства трудногорючих композиций, содержащих дополнительно и вводимых предварительно в концентрат всех добавок – антипирен-синергист триоксид сурьмы, модификатор прочности термоэластопласт ДСТ-30, смачивающий агент тринонилфенилфосфит (ТНФФ). Проведена также сравнительная оценка этих композиций с композициями на основе известного антипирена декабромдифенилоксида.

Таблица 6

**Свойства композиций ударопрочного полистирола с антипиренами другими добавками**

Показатели свойств	Композиции								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПТР (200 <sup>0</sup> С, Р=5 кг), г/10 мин	2,5	2,0	9,5	6,0	12,0	7,6	12,0	13,1	15,2
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом, кДж/м <sup>2</sup>	6,2	6,5	9,8	6,4	9,6	7,8	9,5	9,0	8,0
Предел прочности при растяжении, МПа	26,5	20,6	25,40	21,3	21,2	23,1	24,2	22,0	19,2
Относительное удлинение, %	17	15	23	18	18	16	25	26	28
Горючесть по ГОСТ 28157-89	горит не затухая	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-2	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-1

Разработана техническая документация на полимерные материалы пониженной горючести, содержащие рассмотренные антипирены, и выпущены их опытные партии. Показана высокая эффективность этих антипиренов в сравнении с известным антипиреном декабромдифенилоксидом (ДБДФО) [4, 5] с точки зрения понижения горючести, технологичности при переработке, меньшего влияния на физико-механические свойства полимерных материалов.

### Выводы

Показан эффективный вариант утилизации ДДТ-содержащих гербицидов методом рекуперации за счет выделения целевого продукта из композиций с наполнителем, проведения химической модификации путем бромирования и получения в результате новых химических продуктов – ароматических хлорбромсодержащих антипиренов для полимерных материалов пониженной горючести.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Генералов С. Ничего себе город-курорт (Одесса). Газета «Комсомольская правда», 11 окт. 2000 г.
2. Дорофеев В.Т., Суворцев А.Б., Коренько В.А. Разработка новых химических продуктов на основе ДДТ. Сб. тез. докладов XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.1, Минск, 1993, с.128.
3. Суворцев А.Б., Дорофеев В.Т., Коренько В.А. Разработка композиций пониженной горючести на основе термопластичных полимеров и макрокапсулированных комплексных антипиренов. Тезисы

Первой Всероссийской конференции по полимерным материалам пониженной горючести, Волгоград, 1995, с.87.

4.Surovtcev A. Universel form of fire-retardant concentrate for thermoplastic polymers, XV Konf. Naykova "Modifikacia polymerow", Wroclaw, 2001, p.512-515.

5.Суровцев О.Б. Термопластичні пластики зниженої горючості на основі броморганічних антипірогенних систем. Тези допов. VIII Міжнар. науково-практич.конф. «Наука і освіта 2005», т.7, Хімія, Дніпропетровськ, 2005, с.12-13.