

Т. Б. Мингалиев, О. А. Коробейникова, В. П. Дорожкин

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Ключевые слова: 1,4-цис полиизопрен, термодеструкция, воздух, аргон, углекислый газ.

Исследована термодеструкция полиизопрена в газовых средах: воздух, аргон, углекислый газ. Обнаружено, что при температурах от 500 °С углекислый газ позволяет увеличить выход жидких фракций и подавляет газообразование в отличие от воздуха и аргона. Кроме того, подавляется образование тяжёлой жидкой фракции углеводородов, содержащей полициклические ароматические соединения.

Keywords: 1,4-cis polyisoprene, thermal degradation, air, argon, carbonic gas.

Polyisoprene thermal degradation in gaseous fluids is investigated: air, an argon, a carbon dioxide. It is revealed that at temperatures from 500 °C a carbon dioxide allows to augment a yield of liquid fractions and suppresses gas generation unlike air and an argon. Formation of high-gravity liquid fraction of the hydrocarbon containing polycyclic aromatic compounds besides, chokes.

Введение

Динамичный рост парка автомобилей во всех странах приводит к постоянному накоплению изношенных автомобильных шин.

Утилизация промышленных и потребительских резиновых отходов по-прежнему создает серьезную угрозу для экологической безопасности и здоровья, несмотря на то, что современные технологии позволяют эффективно их перерабатывать и повторно использовать.

Вместе с тем, амортизированные автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд. Вторичное использование, которых является источником экономии природных ресурсов [1].

История деструктивной разгонки натурального каучука и синтетического полиизопрена в самых различных условиях (температура, давление и атмосфера) насчитывает более столетия [2]. Еще в 1860 г. Уильямс [3] при перегонке каучука в железной реторте при сравнительно невысокой температуре получил изопрен с выходом 5%. В 1922 г. Штаудингер и Фритши [4] подвергли перегонке натуральный каучук при 275—320° и остаточном давлении 0,1—0,3 мм рт. ст. и получили изопрен с выходом 3,1%. В 1926 г. Штаудингер и Гайгер [5] выделили изопрен (4,2%) при перегонке натурального каучука при атмосферном давлении в среде углекислого газа при 300—400°. В 1929 г. Мидгли и Хенн [6], а в 1932 г. Бассетт и Уильямс [2] подвергли пиролизу натуральный каучук (светлый креп и смокед-шит) при 580 – 700 °С на воздухе при атмосферном давлении и выделили изопрен, выход которого составил от 8 до 19 %. Кроме изопрена, в продуктах разгонки полиизопрена и натурального каучука были обнаружены дипентен и некоторые соединения терпенового ряда.

Основные результаты исследований выделения летучих продуктов термического распада эластомеров сосредоточены в монографиях Грасси [7], Мадорского [8], Коршака [9], Догадкина, Донцова и Шершнева [10].

В работе приведены результаты исследования посвященные термодеструкции 1,4-цис полиизопрена в окислительной (воздушной), инертной (аргон), и в среде углекислого газа.

Экспериментальная часть

Процесс пиролиза полиизопрена и резин на его основе проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статье [11]. Эксперимент проводили в воздушной среде и в среде углекислого газа. Температура процесса варьировалась от 400 до 700°С. Время термообработки до 60 минут.

Анализ состава газовых и жидких фракций проводили на хроматографе Agilent 6890, с капиллярной колонкой длина 50 м HP-PONA, газ-носитель гелий, расход 150 мл/мин, постоянное давление. Программирование температуры: начало 35°С (30 минут), 2°С/мин до 200°С (10 минут). Испаритель 200°С, деление 200/1, дозировка 0,5 мкл. Детектор ионизации пламени, температура 250°С.

Результаты и их обсуждение

В процессе термодеструкции получают четыре фракции газ, лёгкая жидкая фракция, тяжёлая жидкая фракция, твёрдая фракция (пирокарбон).

В состав лёгкой фракции входят (углеводороды C₁-C₄): углекислый газ, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, изобутан, 1,3 – бутадиен, 2-бутен, кислородсодержащие соединения (метанол, метаналь).

В состав лёгкой жидкой фракции входят (углеводороды C₅-C₁₀): изопрен, 2-пентен, метилбутены, 1,3-циклопентадиен, 1,3 – циклогексадиен, циклогексен, гексадиены, 1,3,5 – гексатриен, 1-метил-1,3-циклопентадиен, бензол, метилпентены, диметилбутены, метилгексатриены, 1-метил-1,4-циклогексадиен, 1-метилциклогексен, толуол, 4-этиленциклогексен, 1-этил-3-метилциклопентен, стирол, этилбензол, ксилолы, инден, метилстирол, триметилбензолы, этилметилбензолы, L-лимонен, D-лимонен, диметилоктадиены, метил(метилэтил) бензолы, тетраметилбензолы, кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны).

В состав тяжёлой фракции входят (углеводороды C₁₁-C₁₇): ундеканы, 2,3-дигидриддиметил-1h-индены, триметил-1h-индены, дигидрометилнафталины, метилнафталины, диметилнафталины, дифенил, триметилнафталины,

диметилдифенил, триметилдодекатетраены, пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан, нонадекан, эйкозан, метилэйкозан, 1-метил-7-1-(метилэтил)фенантрен

Результаты количественной обработки данных экспериментов по изучению термической деструкции полиизопрена в присутствии кислорода и углекислого газа представлены на рисунках 1 – 4.

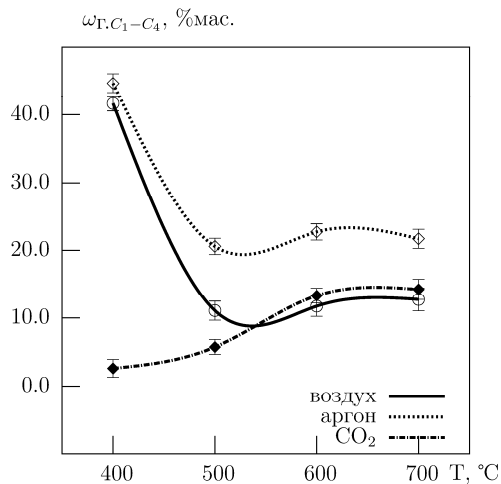


Рис. 1 – Доля газа выделяющейся при термодеструкции полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры

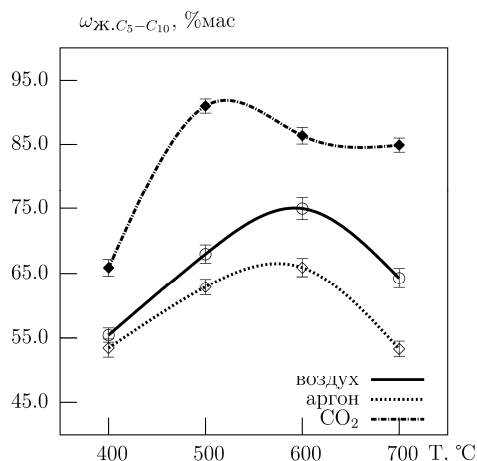


Рис. 2 – Доля жидкой фракции углеводородов (с числом атомов углерода от 5 до 10) выделяющейся при термодеструкции полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры

Как видно из рисунка 1 максимальное количество газа во время термодеструкции полиизопрена наблюдается в присутствии аргона и воздуха, тогда как в присутствии углекислого газа, газообразные вещества практически не образуются. Такое явление, судя по-всему, обусловлено связыванием углекислого газа с выделяющимися газообразными продуктами с образованием более тяжелых жидких углеводородов. Другая возможная причина – это восстановление углекислого газа до монооксида углерода за счёт частичного окисления углеводородной цепи каучука. Монооксид углерода – хороший восстановитель и переносчик радикалов, поэтому в процессе термодеструкции в реакционной среде формируется очень реакционноспособная

восстанавливающая газовая среда, ускоряющая процесс термодеструкции [11].

Инертная газовая среда (аргон) способствует образованию газов (примерно в 2 раза), что объясняется отсутствием других процессов термодеструкции, кроме как распад углеводородной цепи, диенового синтеза и конденсация.

Применение восстанавливающей газовой среды существенно повышает выход лёгкой жидкой фракции на 20-30% до значений 85-95% от углеводородной составляющей каучука как это показано на рисунке 2.

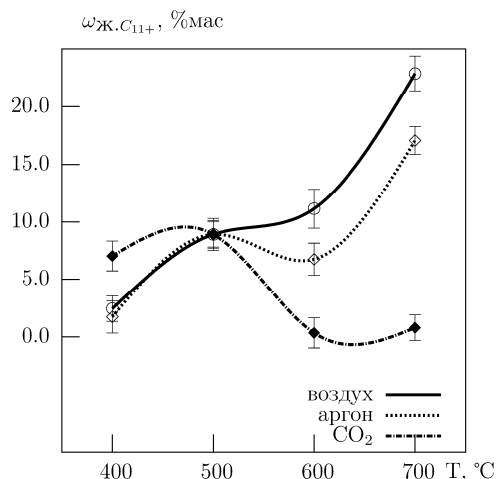


Рис. 3 – Доля тяжелой жидкой фракции углеводородов (с числом атомов углерода 11 и более) выделяющейся при термодеструкции полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры

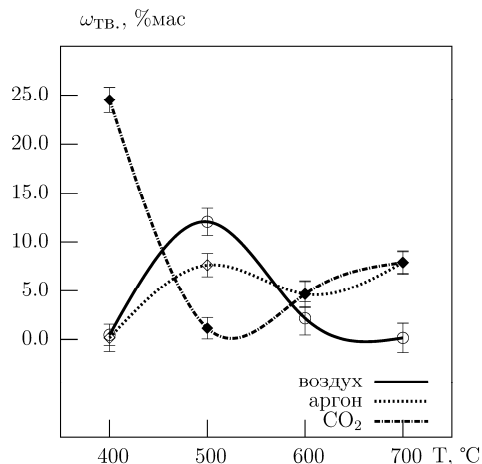


Рис. 4 – Доля твердого остатка выделяющейся при термодеструкции полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры

При рассмотрении состава фракции углеводородов C₅-C₁₀, можно отметить, что в ней присутствуют преимущественно продукты разложения полимерной цепи (изопрен – около 10%, 2-пентен – 5 %), последующей реакции диенового синтеза (толуол – около 2,5%, стирол – около 3,2%, ксилолы – около 2%, циклогексен – около 0,5%) или

димеризации мономера (L-лимонен, D-лимонен – около 20%).

Образование мономера и димера (дипентена) в результате пиролиза полиизопренов можно объяснить исходя из предположения о разрыве углерод-углеродных связей основной цепи макромолекулы. В условиях, максимально исключающих протекание вторичных реакций, основным продуктом реакции при термическом распаде полиизопрена является не мономер, а димер (дипентен) его максимальное содержание наблюдалось при термодеструкции в среде аргона – 21%. Образование димеров при термической деструкции полиизопрена, обнаружение двух изомерных форм указывает на первичный разрыв углерод-углеродных связей между мономерными звеньями.

Дипентен может образоваться также в результате димеризации мономера. Судя по результатам пиролиза синтетического поли-изопрена и *цис*- и *транс*-полиизопренов, образованию дипентена способствует регулярность расположения мономерных звеньев в цепи. Чем выше регулярность цепи, тем выше содержание дипентена [6].

Вторичные процессы деструкции – изомерные превращения, характерные для эластомеров с системой двойных связей, представляют собой процессы циклизации, *цис*-*транс* - изомеризации перемещения (миграции) двойных связей

Полученная фракция углеводородов после отгонки лёгкой фракции кипящей выше 250 °С можно использовать в качестве мягчителя [12].

Анализируя выделение тяжёлой фракции углеводородов, содержащую преимущественно полициклические ароматические углеводороды, которые выделяются при термодеструкции (рис. 3), можно сказать, что применение углекислого газа, в отличие от аргона и тем более воздуха, полностью подавляет образование полициклических ароматических углеводородов при температурах 550-700°С. Как оказалось, кислородсодержащая (воздушная) среда способствует конденсации углеводородов с образованием бициклов.

Твердый остаток, представляющий собой пирокарбон (рисунок 4), образуется в пределах 7-10%, только при температурах около 400 °С наблюдается образование пирокарбона до 25% от углеводородной части.

Выводы

В результате выполнения исследовательской работы по изучению термодеструкции полиизопрена и резин на его основе в различных газовых средах было установлено, что применение углекислого газа подавляет образование полициклических ароматических соединений. Наиболее оптимальный диапазон температур термодеструкции 500-700°С, позволяет получить максимальный выход жидких углеводородов.

Литература

1. Кирпичников, П. А. Химия и технология синтетического каучука / П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1975. – 480 с.
2. Bassett, H. L. Pyrolysis of natural rubber / H. L. Bassett, H. G. Williams // J. Chem. Soc. – 1932.
3. Williams, C. G. Rubber distillation in an iron retort Phil. Trans / C. G. Williams // Philosophical Transactions of the Royal Society. – 1860.
4. Staudinger, H. Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution / H. Staudinger, J. Fritsch / Helv. Chim. Acta. – 1922. – № 5.
5. Staudinger, H. Distillation of natural rubber at atmospheric pressure in the environment of carbonic gas / H. Staudinger, E. Geiger // Helv. Chim. Acta. – 1926. – № 9.
6. Midgley, T. Natural and synthetic rubber. I. Products of the destructive distillation of natural rubber / T. Midgley, A. L. Henne // J. Am. Chem. Soc. – 1929. – № 51.
7. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси ; перевод с англ. Ю.М. Мапинского. – М. : Издательство, 1959. – 252 с.
8. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский ; пер. с англ. под ред. С. Р. Рафикова. – М. : Мир, 1967. – 328 с.
9. Коршак, В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / В. В. Коршак – М. : Наука, 1970. – 402 с.
10. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев. – М. : Химия, 1981. – 376 с.
11. Коробейникова О.А., Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П. Моделирование процесса пиролиза резин на основе нейросетей/ О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин // Вестник КГТУ. – 2010. – № 11. – С. 195-201.
12. Коробейникова О.А., Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П. Структура резин на основе изопренового каучука / О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин // Вестник КГТУ. – 2011. – № 16. – С. 126-128.