

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИБУТАДИЕНА

Ключевые слова: 1,4-цис полибутадиен, каучук, термодеструкция, воздух, аргон, углекислый газ

Исследована термодеструкция полибутадиена в газовой среде воздуха, аргона и углекислого газа. Установлено, что применение углекислого газа в качестве среды приводит к снижению образования пирокарбона.

Keywords: 1,4-cis polybutadiene, rubber, thermal degradation, air, argon, carbonic gas

Polybutadiene thermal degradation in a gaseous fluid of air, an argon and a carbon dioxide is investigated. It is erected that application of a carbon dioxide as environment leads to formation drop carbon.

## Введение

Есть несколько работ, посвящённых термодеструкции полибутадиена. В работе южнокорейского исследователя [1] рассматривались основные механизмы термодеструкции полибутадиенов. Установлено, что преимущественными продуктами являются: бутадиен, циклопентен, циклогексен, циклопентадиен, 4-винилциклопентен, 4-винилциклогексен. Также была произведена количественная оценка выхода продуктов пиролиза.

Основные стадии термодеструкции отражены в работе [2]. Установлено, что процесс в основном состоит из двух экзотермических и двух эндотермических процессов. Основной процесс пиролиза, начиная с температуры 450°C связан деполимеризацией и образованием ксилена. При более высокой температуре порядка 600 °C образование низкомолекулярных продуктов доминирует перед деполимеризацией.

В другой работе [3] был изучен процесс пиролиза полибутадиена в диапазоне температур 450-900°C, было установлено, что при низких температурах происходит преимущественно деполимеризация, а при высоких процессы переноса водорода.

Связь состава продуктов деструкции с микроструктурой полибутадиена отражено в работе [4]. Установлено, что только 1,4-цис-полибутадиен даёт 1,8-диметил-пергидрофенантрен при термодеструкции в среде азота.

Энергия активации выделения бутадиена из полимерной цепи составляет 217 кДж/моль, выделение винилдиклогексена происходит с энергией активации 176 кДж/моль. По термогравиметрическим данным суммарное выделение летучих на первой стадии термического распада полибутадиена происходит с энергией активации 251 кДж/моль [5]. Эта величина хорошо согласуется с результатами изотермических измерений (250 кДж/моль).

Изомерные превращения, характерные для эластомеров с системой двойных связей, представляют собой процессы циклизации рисунок 1, цис-транс-изомеризации и перемещения

(миграции) двойных связей [6]. Можно отметить, что полибутадиен практически не даёт выход жидкой фракции в отличие от полиизопрена, что объясняется высокой скоростью процессов циклизации и конденсации.

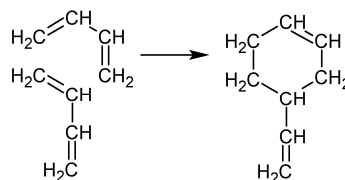


Рис. 1 - Образование винилциклогексена

Основным результатом накопления полициклических структур при нагревании полибутадиена является уменьшение подвижности молекулярных цепей и повышение температуры стеклования. Изменение температуры стеклования происходит и в изотермических, и в динамических условиях нагревания образцов [7,8]. Резкое повышение температуры стеклования при термическом воздействии и обуславливает повышение устойчивости полибутадиена за счет проявления стабилизирующего эффекта «клетки». По данным Томаса [9], распад циклополибутадиена происходит в интервале температур 400-420 °C соответствующих области размягчения (стеклования) циклополимера.

Если температура процесса выше 500 °C возрастает скорость процесса образования циклополимера (рис. 2)

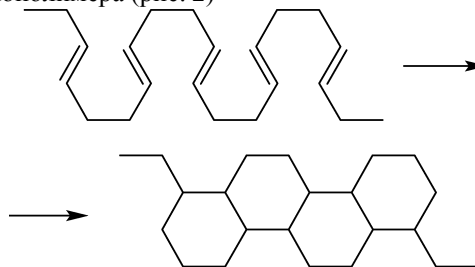


Рис. 2 - Образование циклополимера

Склонность полибутадиенов к циклизации при термическом воздействии наиболее наглядно подтверждается методами ЯМР. В спектрах ЯМР высокого разрешения образцов цис-полибутадиена-1,4, прогретых в вакууме, появляется характерный

для полициклических соединений резонансный пакет, называемый «метиленовым повышением», с максимумами 1,65 и 1,25 м.д., относящимися к неэквивалентным метиленовым группам в конденсированных насыщенных кольцах [10].

### Экспериментальная часть

Процесс термодеструкции полибутадиена проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статье [11]. Эксперимент проводили в воздушной среде и в среде

углекислого газа. Температура процесса варьировалась от 400 до 600°C. Время термообработки до 60 минут.

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

### Обсуждение результатов

В процессе термодеструкции получают три фракции: газ, жидкая фракция, твердая фракция (пирокарбон).

В состав легкой фракции входят (углеводороды  $C_1-C_4$ ): углекислый газ, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, изобутан, 1,3-бутадиен, 2-бутен, кислородсодержащие соединения (метанол, метаналь).

Хроматографически установлено, что основным компонентом фракции  $C_1-C_4$  является углекислый газ и 1,3-бутадиен, что прямо указывает на наличие процессов окисления за счет присутствующего и остаточного кислорода, а также деполимеризации полимерной цепи.

В состав жидкой фракции входят (углеводороды  $C_5+$ ): 2-пентен, метилбутены, бензол, метилпентены, диметилбутены, метилгексатриены, стирол, этилбензол, ксилолы, инден, метилстирол, винилциклогексен, триметилбензолы, этилметилбензолы, диметилоктадиены, метил(метилэтил) бензолы, тетраметилбензолы, ундеканы, 2,3-дигидриддиметил-1h-индены, триметил-1h-индены, дигидроме-тилнафталины, метилнафталины, диметилнафталины, дифенил, триметилнафталины, диметил-дифенил, триметилдодекатетраены, пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан, нонадекан, эйкозан, метилэйкозан, 1-метил-7-1-(метилэтил) фенантрен, 1,8-диметилпергидрофенантрен, кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны).

Следует отметить, что доля жидкой фракции, выделяющейся в процессе термодеструкции во всех представленных газовых средах составляет в среднем от 0,01 до 0,10 % от массы полимера, что лежит в пределах статистической ошибки эксперимента.

Хроматографически установлено, что основным компонентом фракции  $C_5+$  является винилциклогексен, его содержание составляет до 85%.

Результаты количественной обработки данных экспериментов по изучению термической деструкции полибутадиена в присутствии кислорода и углекислого газа представлены на рисунках 3 и 4.

Как видно из рисунка 3 влияние температуры в среде воздуха и аргона практически не выражено, лишь с тем отличием, что в присутствии инертного газа аргона легких углеводородов выделяется на 2% больше. При этом доля выделившейся жидкой фракции практически неизменна.

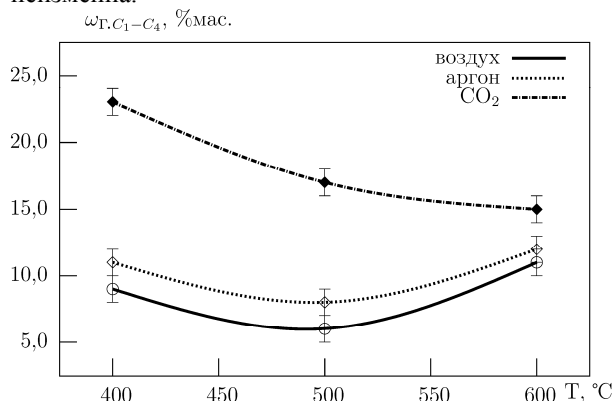


Рис. 3 – Доля газа, выделяющегося при термодеструкции полибутадиена в различных газовых средах, в зависимости от температуры

Твердый остаток, представляющий собой пирокарбон (рисунок 4), образуется в пределах 75-95%, только при температурах около 400°C наблюдается образование пирокарбона до 75% от углеводородной части.

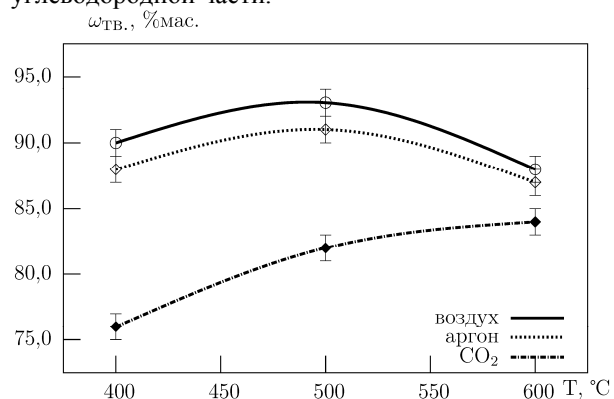


Рис. 4 – Доля твердого остатка, выделяющегося при термодеструкции полибутадиена в различных газовых средах, в зависимости от температуры

Реакционноспособный углекислый газ в данном процессе ведет себя как окислитель, обрывая процессы циклизации и формирует образование низкомолекулярных продуктов [12]. Однако в дальнейшем при увеличении температуры с 400 до 600°C наблюдается снижение выделения газовой фракции с 22% до 15%. Тем самым ускоряются процессы образования циклополимера, переходящего в пирокарбон.

## Выводы

Исследована термодеструкция полибутадиена в газовой среде воздуха, аргона и углекислого газа. Установлено, что применение углекислого газа в качестве среды приводит к снижению образования пирокарбона.

## Литература

1. S. S. Choi, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 57, 2, 249-259 (2001).
2. F. Chen, J. Qian, *Fuel Proc. Tech.*, 67, 1, 53-60 (2000).
3. T. S. Radhakrishnan, M. R. Rao, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 19, 12, 3197-3208 (1981).
4. T. Shono, K. Shinra, *Anal. Chim. Acta.*, 56, 2, 303-307 (1971).
5. Д.В. Бразер, Н.В. Шварц, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 1, 113-124 (1987).
6. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев, Химия эластомеров. Химия, Москва, 1981, 376 с.
7. А.С. Кузминский, Д. Ярошинская, Л.И. Любчанская, *Каучук и резина*, 2, 12-15 (1967).
8. А.С. Кузминский, *Каучук и резина*, 12, 33-34 (1979).
9. Т.Х. Томас, Т.К. Кендрик, *J. Polim. Sci.*, 7, 537-544, (1969).
10. М.А. Голуб, И.Р. Гарджило, *J. Polim.Sci.*, 10, 5, 41-48 (1972).
11. О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 14, 11, 195-201 (2011).
12. Т.Б. Минигалиев, О.А. Коробейникова, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 15, 18, 144-146 (2012).

---

© **В. П. Дорожкин** – докт. хим. наук, профессор кафедры химической технологии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **Т. Б. Минигалиев** – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», e-mail: minigaliev.tb@gmail.com; **А. Р. Мухтаров** – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ».