

Т. Б. Минигалиев, А. Р. Мухтаров, В. П. Дорожкин

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНА

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

При исследовании процесса термодеструкции резин на основе полибутадиена в среде воздуха, аргона и углекислого газа, выяснено, что углекислый газ преимущественно подавляет процессы образования пирокарбона при высоких температурах. Применение данной среды позволяет ограничить образование на уровне не выше 40 % пирокарбона.

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

By consideration of process of thermal degradation of rubbers on the basis of polybutadiene in the environment of air, an argon and a carbon dioxide, it is found out that the carbon dioxide predominantly suppresses formation processes carbon at high temperatures. Application of the produced environment allows to receive no more than 40% carbon

Введение

Термодеструкция вулканизатов на основе полибутадиена осложняется процессами структурирования каучука и циклизации полимера [1-2]. В работе [3] был изучен каталитический эффект металлов при термодеструкции в среде азота. Установлено, что в присутствии железа выделение димера бутадиена при температуре от 600 до 800°C значительно выше, чем в случае отсутствия никеля.

В работе [4] был предложен реактор для переработки твёрдых отходов, в частности, резин на основе полибутадиена. Установлено, что в среде воздуха процесс характеризуется образованием оксидов серы (8-70 ppmv) и азота (0-20 ppmv). В другой работе [5] произведен анализ продуктов пиролиза.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был вулканизат резиновой смеси следующего состава: каучук - 100 мас.ч.; стеариновая кислота - 1,0; альтакс - 0,6; дифенилгуанидин - 3,0; оксид цинка - 5,0; неозон Д - 0,3; сера - 1,0. Вулканизацию проводили при температуре 150°C в течение 30 минут.

Термодеструкцию изученных образцов проводили в цилиндрическом реакторе, описанном нами ранее [6, 7]. Температура процесса варьировалась от 400 до 600°C. Время термообработки составляло 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

Результаты количественной обработки данных экспериментов по изучению термической деструкции вулканизатов полибутадиена в

присутствии кислорода, аргона и углекислого газа представлены на рисунках 1 и 2.

Выход доли жидких продуктов пиролиза составляет от 0,20 до 0,62 % от массы каучука, что лежит в пределах погрешности измерений.

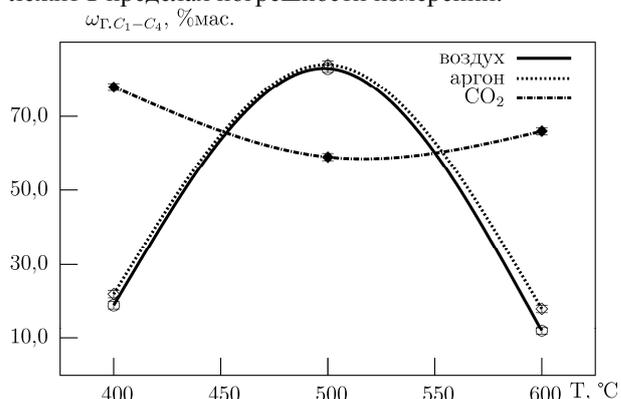


Рис. 1 - Доля газа, выделяющегося при термодеструкции вулканизатов на основе полибутадиена в различных газовых средах, в зависимости от температуры

Рассматривая влияние среды на выход газовых фракций (рис. 1) можно отметить, что воздушная среда и аргон обладают практически одинаковым эффектом. В диапазоне температур от 400 до 500°C наблюдается рост доли газовой фракции, что говорит о преимущественном процессе деполимеризации и практическом отсутствии процессов образования циклополимера.

При дальнейшем увеличении температуры процесса (от 500 до 600 °С) начинается преобладание процесса образования циклополимера с последующим формированием пирокарбона над процессом деполимеризации каучука.

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

В состав лёгкой фракции входят (углеводороды C₁-C₄): углекислый газ, метан, этан, этилен, этилмеркаптан, 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, сероуглерод и 1,3-бутадиен, что прямо указывает на наличие процессов распада вулканизационной сетки, окисления за счет присутствующего и остаточного кислорода, а также деполимеризации полимерной цепи.

В состав жидкой фракции входят (углеводороды C_{5+}): 2-пентен, метилбутены, тиофен, 2-метилтиофен, бензол, метилпентены, диметилбуте-ны, метилгексатриены, стирол, этилбензол, ксилолы, инден, метилстирол, винилциклогексен, триметилбензолы, этилметилбензолы, диметилноктадиены, метил(метилэтил) бензолы, тетраметилбензолы, унде-каны, 2,3-дигидриддиметил-1h-индены, триметил-1h-индены, дигидрометилнафталины, метилнафталины, диметилнафталины, дифенил, триметилнафталины, диметилдифенил, триметилдодекатетраены, пента-декан, гексадекан, гептадекан, октадекан, нонадекан, эйкозан, метилэйкозан, 1-метил-7-1-(метилэтил)-фенантрен, 1,8-диметилпергидрофенантрен, кислород-содержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны).

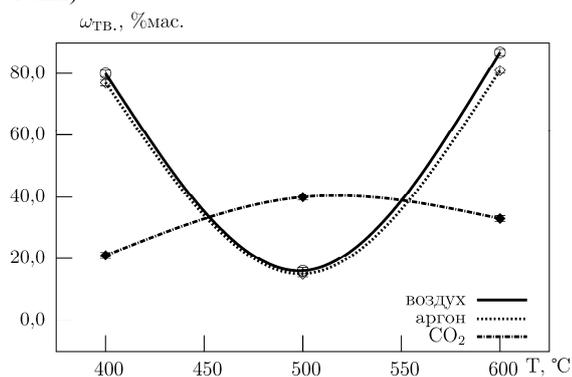


Рис. 2 – Доля твердого остатка, выделяющегося при термодеструкции вулканизатов на основе полибутадиена в различных газовых средах, в зависимости от температуры

Хроматографически установлено, что основным компонентом фракции C_{5+} является винилциклогексен, (его содержание составляет до 65%), тиофен и 2-метилтиофен (23 %).

В случае применения в качестве среды углекислого газа происходит существенное изменение механизма процессов – преимущественно идут процессы деполимеризации с образованием низкомолекулярных продуктов, что приводит к снижению общего выхода пирокарбона (рис. 2). Следует отметить, что процессы циклизации также имеют место при увеличении температуры, но в меньшей степени.

Данное явление можно объяснить процессами восстановления углекислого газа до угарного, который в последствии ведёт себя как восстановитель, подавляющий процессы образования пирокарбона

Выводы

При рассмотрении процесса термодеструкции резин на основе полибутадиена в среде воздуха, аргона и углекислого газа, выяснено, что углекислый газ преимущественно подавляет процессы образования пирокарбона при высоких температурах. Применение данной среды позволяет получать не более 40% пирокарбона.

Литература

1. W. H. Beck, *Combustion and Flame*, 70, 2, 171-190 (1987).
2. J. D. Martinez, N. Puy, R. Murillo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 1, 179-213 (2013).
3. E. M. Anderson, I. Ericsson, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 3, 1, 35-47 (1981)
4. C.S. Avenell, C.I. Sainz-Diaz, A.J. Griffiths, *Fuel*, 75, 10 1167-1174 (1996).
5. J.P. Redfern, *Polym. Internat.*, 26, 1, 51-58 (1991).
6. О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 14, 11, 195-201 (2011).
7. 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».