

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИБУТАДИЕНА

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

При рассмотрении кинетических особенностей термодеструкции полибутадиена в газовой среде воздуха, аргона и углекислого газа установлено, что повышение температур увеличивает скорость процесса циклизации каучука, приводящее к образованию пирокарбона. Необходимое и достаточное время пребывания частицы каучука в реакционной среде составляет 20 минут. Рекомендуемый диапазон температур переработки лежит в пределах 500-600°C. В виду сложности процесса термодеструкции полибутадиена необходимы исследования их резин.

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

By consideration of kinetic features of thermal degradation of polybutadiene in a gaseous fluid of air, an argon and a carbon dioxide it is erected that increase of temperatures augments velocity of process of the cyclization of rubber, leading to formation of carbon. Indispensable and sufficient stay time of a fragment of rubber in reactionary environment compounds 20 minutes. Recommended temperature range of waste-handling lies within 500-600°C. In a kind of complication of process of thermal degradation of polybutadiene studies of their rubbers are indispensable.

Введение

Процессы термической деструкции полибутадиена волновали исследователей начиная с 30-х годов двадцатого века. Установлено, что при пиролизе цис-полибу-тадиена в изотермическом режиме [1] выход мономера и циклического димера (ви-нилциклогексена) в интервале температур 280-380°C составляет 15 и 14,1% соответственно от общего содержания летучих. В динамическом режиме нагревания процесс термического распада полибутадиена протекает в две стадии с двумя максимумами выделения летучих [2]. По хроматографическим данным выделение бутадиена и ви-нилциклогексена происходит только на первой стадии термического распада.

Кинетические особенности термодеструкции полибутадиена при температуре 450 - 530°C в среде азота были изучены в работе [3], была рассчитана энергия активации выделения винилциклогексена равная 157 кДж/моль.

В работе [4] были изучены процессы термодеструкции полибутадиена, завулканизированного серосодержащими ускорителями вулканизации: N-трет-бутилбензотиазолил-2-сульфенамидом, N-цикло-гексилбензотиазолил-2-сульфенамидом и тетраме-тилтиурам-дисульфидом. Установлено, что в продуктах пиролиза содержится тиофен, 2-метилтиофен, 3-метилтиофен, сероуглерод и преимущественно бензотиазол, отрывающийся от полимерной цепи.

Экспериментальная часть

Процесс термодеструкции полибутадиена проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статьях [5, 6]. Эксперимент проводили в воздушной среде и в среде углекислого газа. Температура процесса варьировалась от 400 до 600°C. Время термообработки до 60 минут.

Обсуждение результатов

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

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 и поэтому не рассматривалось.

Рассматривая кинетические особенности термодеструкции полибутадиена, можно отметить, что применение углекислого газа существенно ускоряет (в 2,13 раза) процессы термодеструкции, увеличивая глубины переработки (рис. 1 и 2).

$\omega_{Г.С_1-C_4}$, %мас.; W , %мас./с.

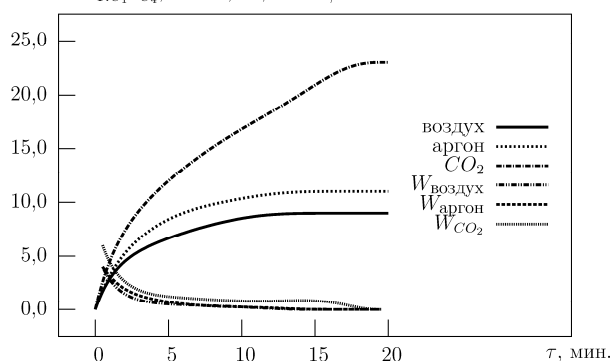


Рис. 1 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 400 °C

Так как размер образца относительно мал (5х6х8 мм), получающиеся зависимости относятся преимущественно к единичной частице полимера.

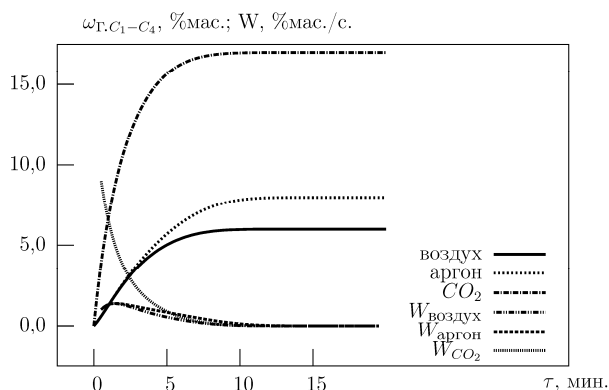


Рис. 2 - Доля газа и скорость его выделения при термо деструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 500 °С

Установлено, что процессы термодеструкции в частице каучука завершаются на 15-20-ой минуте процесса.

При увеличении температуры существенно возрастает скорость реакций, связанных с образованием циклополимера и пирокарбона (рис. 1 -3).

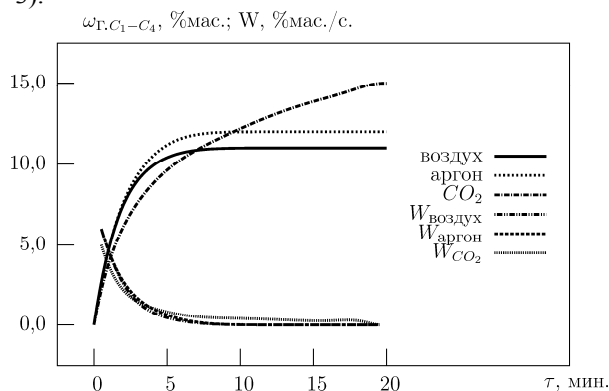


Рис. 3 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 600 °С

При оценке констант скоростей разложения каучука применялось уравнение вида:

$$W = k C^n$$

где C - доля не разложившегося каучука, %; k - константа скорости, мин^{-1} , n - показатель степени в уравнении.

Установлено, что порядок скорости реакции лежит в пределах 1,27 - 1,49. Константы скорости варьируются в пределах 0,082 - 7,103 мин^{-1} . Скорость процессов деполимеризации (образования газовой фракции) существенно не растет с увеличением температуры, энергия активации которого лежит в диапазоне 12,3 - 53,4 кДж/моль.

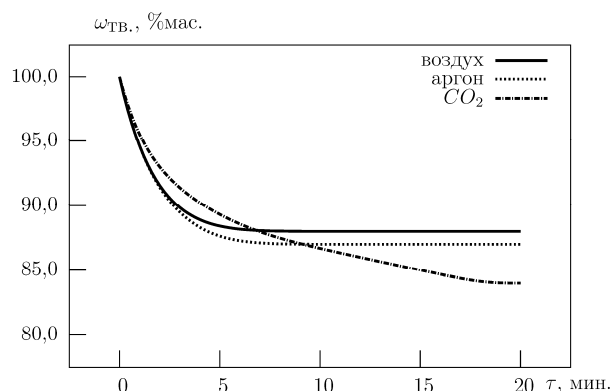


Рис. 4 - Доля конденсированной части (каучук + техуглерод) и скорость её выделения при термодеструкции вулканизата на основе полибутадиена в разных средах в зависимости от времени при температуре 600 °С

Скорость образования циклополимера существенно растет с увеличением температуры, энергия активации которого лежит в диапазоне 201,8 - 264,7 кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют о необходимости рассмотрения термодеструкции вулканизатов полибутадиенов, применительно к их переработке.

Выводы

При рассмотрении кинетических особенностей термодеструкции полибутадиена в газовой среде воздуха, аргона и углекислого газа установлено, что повышение температур увеличивает скорость процесса циклизации каучука и приводит к образованию пирокарбона. Необходимое и достаточное время пребывания частицы каучука в реакционной среде составляет 20 минут. Рекомендуемый диапазон температур переработки лежит в пределах 500-600 °С. В виду сложности процесса термодеструкции полибутадиена необходимы исследования их резин.

Литература

1. Мадорский, С. *Термическое разложение органических полимеров*, Москва, Мир, 1967, 328 с.
2. Д.В. Бразер, Н.В. Шварц, *J. Appl. Polym. Sci.* 22, 1, 113-124 (1987).
3. I. Ericsson, *J. Chrom. Sci.*, 16, 8, 340-344 (1978)
4. H. Nakagawa, S. Tsuge, K. Murakami, *J. Anal. Appl. Pyro.*, 10, 1, 31-40 (1986)
5. О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 14, 11, 195-201 (2011).
6. Т.Б. Минигалиев, О.А. Коробейникова, В.П. Дорожкин, *Вестник КГТУ*, 15, 18, 144-146 (2012).