

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. Основным процессом 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 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, 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). Хроматографически установлено, что основным компонентом фракции C1-C4 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 C5+): 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, дигидрометилнафталины, 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 C5+ 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 лёгких 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.