

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 присутствия 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 °C) 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 C1-C4 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 C5+): 2-пентен, метилбутены, тиофен, 2-метилтиофен, 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, 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 C5+ 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.