

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

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНА

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

При рассмотрении временных и кинетических характеристик процесса термодеструкции полиизопрена в газовых средах воздуха, аргона и углекислого газа, выяснилось, что углекислый газ ускоряет начальную стадию процесса примерно вдвое. Данное явление приводит к достижению необходимых глубин переработки уже на 20 минуте процесса в отличие от процесса в среде углекислого газа и аргона.

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

By consideration of time and kinetic performances of process of thermal degradation of polyisoprene in gaseous fluids of air, an argon and a carbon dioxide, it was found out that the carbon dioxide speeds up a process incipient state approximately twice. The produced phenomenon leads to achievement of indispensable depths of waste-handling already on 20 minute of process unlike process in the environment of a carbon dioxide and an argon.

Введение

Кинетические особенности термодеструкции изопренового каучука необходимы для оценки его термостабильности и способности сопротивляться внешним агрессивным воздействиям.

Современные направления исследований направлены на ингибирование процессов окисления в каучуке [1]. Следует заметить, что процессы идущие при пиролизе резин до сих пор не изучен, так как процесс сопровождается несколькими конкурирующими реакциями, сопровождающимися помимо распада полимерной цепи циклизацией полученных продуктов, структурированием, изомеризацией. При этом образуется много полициклических ароматических углеводородов.

В одной из работ были предложены модели [2] учитывающие состав, морфологию, резин, перенос массы и тепла.

Исследователями из Ирана [3] были предложены модели термического пиролиза в среде азота. При этом газы пиролиза предлагалось каталитически пиролизовать на цеолите.

В работах [4] и [5] была произведена попытка описать кинетический процесс циклизации полиизопрена и полибутадиена. Получение терпеновой смолы также показана в следующей работе [6]

В работе была произведена оценка временных характеристик процесса пиролиза каучука 1,4-цис полиизопрена в окислительной (воздушной), инертной (аргон), и в среде углекислого газа. Качественный состав продуктов термодеструкции рассмотрен в работе [7].

Экспериментальная часть

Процесс пиролиза полиизопрена и резин на его основе проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статье [7]. Эксперимент проводили в воздушной среде и в среде углекислого газа. Температура процесса варьировалась от 400 до 700. Время термообработки до 60 минут.

Обсуждение результатов

Сравнивая временные характеристики термодеструкции каучука полиизопрена в разных средах наиболее характерной является температура 500 зависимость выделения газовой фракции от времени при данной температуре показана на рисунке 1. Как и следовало ожидать, скорость термодеструкции выше для среды аргона, потом, воздуха и наконец углекислого газа. Все процессы заканчиваются на 20 минуте процесса.

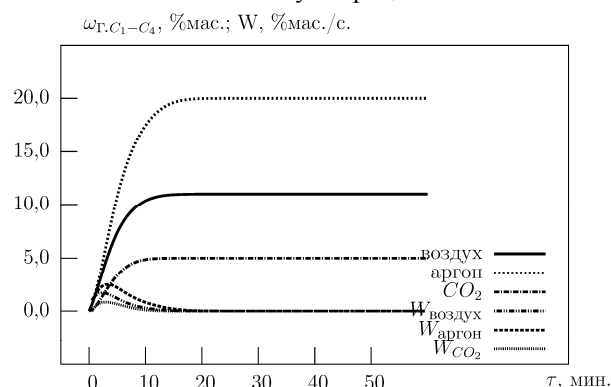


Рис. 1 - Доля газа и скорость его выделения при термодеструкции полиизопрена в разных средах в зависимости от времени при температуре 500 °C

Следует отметить, что скорость образования жидкой фракции (рис. 2) при температуре 500 существенно выше в начальной стадии (на первых семи минутах) процесса. Отмечая различия в разных временных составляющих процесса для газа (окончание процесса 20 минута) и для жидкости (25 минута), можно сделать вывод, что и определяющий преимущественный механизм процесса – деполимеризация.

Наиболее характерными различиями процессов формирования конденсированной части при термодеструкции можно рассмотреть температуры 400 и 500 °C.

$\omega_{ж, CO_2}, \% \text{мас.}; W, \% \text{мас./с.}$

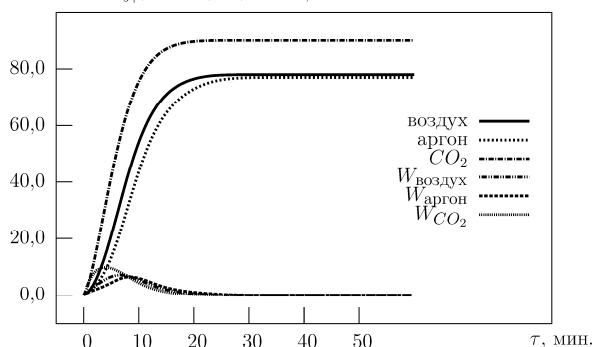


Рис. 2 - Доля жидкой фракции и скорость её выделения при термодеструкции полиизопрена в разных средах в зависимости от времени при температуре 500 °C

Рассмотрев рисунки 3 и 4, можно отметить, что углекислый газ ускоряет процессы распада углеводородной цепи в начальной стадии процесса (на первых 8 минутах), а затем подавляет образование радикалов, способствуя формированию пирокARBона при невысоких температурах.

$\omega_{тв.}, \% \text{мас.}; W, \% \text{мас./с.}$

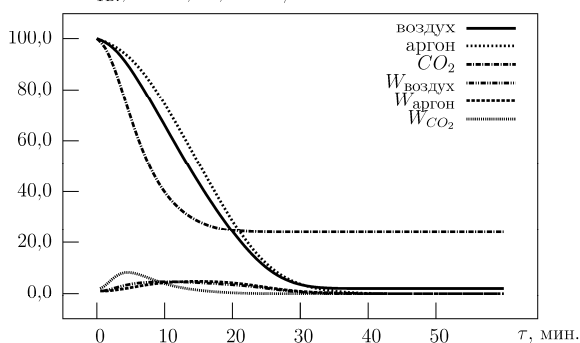


Рис. 3 - Доля конденсированной части (каучук + техуглерод) и скорость её выделения при термодеструкции полиизопрена в разных средах аргона в зависимости от времени при температуре 400 °C

В случае высокой температуры процессы завершаются раньше. Если рассматривать среду воздуха и аргона, то следует отметить, что кислород вызывает дополнительное ускорение процесса.

Выводы

При рассмотрении временных и кинетических характеристик процесса термодеструкции полиизопрена в газовых средах воздуха, аргона и углекислого газа, выяснилось, что углекислый газ ускоряет начальную стадию процесса примерно вдвое. Данное явление приводит к достижению необходимых глубин переработки уже на 20 минуте процесса в отличие от процесса в среде углекислого газа и аргона.

$\omega_{тв.}, \% \text{мас.}; W, \% \text{мас./с.}$

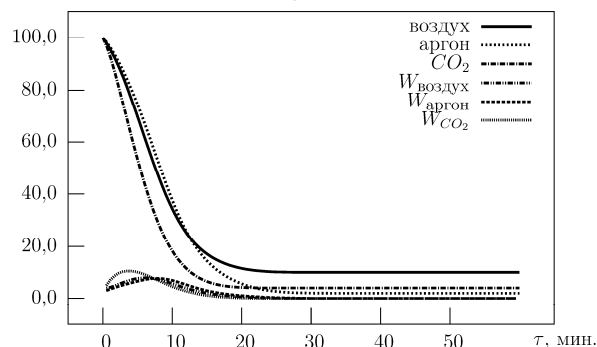


Рис. 4 - Доля конденсированной части (каучук + техуглерод) и скорость её выделения при термодеструкции полиизопрена в разных средах аргона в зависимости от времени при температуре 500 °C

Литература

1. M. A. Golub, R. J. Gargiulo, Journal Polym. Sci. Part B: Pol. Lett., 10,1, 41-49 (1972).
2. C. Franco, J. Anal. Appl. Pyr., 44, 2, 121-130 (1998)
3. J.C.W. Chien, J.K.Y. Kiang, J. Polym. Deg. Stab. 2, 3 165 – 178 (1980)
4. G. Mazloom, F. Farhadi, F. Khorasheh, J. Anal. Appl. Pyr., 84, 2, 157-164 (2009)
5. A. Quek, R. Balasubramanian, J. Anal. Appl. Pyr., 95, 1, 1-13 (2012).
6. N.A. Khalturinskii, T.A. Rudakova, Russ. J. Phys. Chem. B., 2, 3, 480-490 (2008).
7. О.А. Коробейникова, Т.Б. Минигалиев, В.П. Дорожкин *Вестник КГТУ*, 14, 11, 195-201 (2011).
8. 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».