

Введение Динамичный рост парка автомобилей во всех странах приводит к постоянному накоплению изношенных автомобильных шин. Утилизация промышленных и потребительских резиновых отходов по-прежнему создает серьезную угрозу для экологической безопасности и здоровья, несмотря на то, что современные технологии позволяют эффективно их перерабатывать и повторно использовать. Вместе с тем, амортизированные автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд. Вторичное использование, которых является источником экономии природных ресурсов[1].

История деструктивной разгонки натурального каучука и синтетического полиизопрена в самых различных условиях (температура, давление и атмосфера) насчитывает более столетия [2]. Еще в 1860 г. Уильямс [3] при перегонке каучука в железной реторте при сравнительно невысокой температуре получил изопрен с выходом 5%. В 1922 г. Штаудингер и Фритши [4] подвергли перегонке натуральный каучук при 275—320° и остаточном давлении 0,1—0,3 мм рт. ст. и получили изопрен с выходом 3,1%. В 1926 г. Штаудингер и Гайгер [5] выделили изопрен (4,2%) при перегонке натурального каучука при атмосферном давлении в среде углекислого газа при 300—400°. В 1929 г. Мидгли и Хенн [6], а в 1932 г. Бассетт и Уильямс [2] подвергли пиролизу натуральный каучук (светлый креп и смокед-шит) при 580 – 700 °С на воздухе при атмосферном давлении и выделили изопрен, выход которого составил от 8 до 19 %. Кроме изопрена, в продуктах разгонки полиизопрена и натурального каучука были обнаружены дипентен и некоторые соединения терпенового ряда. Основные результаты исследований выделения летучих продуктов термического распада эластомеров сосредоточены в монографиях Грасси [7], Мадорского [8], Коршака [9], Догадкина, Донцова и Шершнева [10]. В работе приведены результаты исследования посвящённые термодеструкции 1,4-цис полиизопрена в окислительной (воздушной), инертной (аргон), и в среде углекислого газа.

Экспериментальная часть Процесс пиролиза полиизопрена и резин на его основе проводили в цилиндрическом реакторе, описанном в статье [11]. Эксперимент проводили в воздушной среде и в среде углекислого газа. Температура процесса варьировалась от 400 до 700оС. Время термообработки до 60 минут. Анализ состава газовых и жидких фракций проводили на хроматографе Agilent 6890, с капиллярной колонкой длина 50 м HP-PONA, газ-носитель гелий, расход 150 мл/мин, постоянное давление. Программирование температуры: начало 35оС (30 минут), 2оС/мин до 200оС (10 минут). Испаритель 200оС, деление 200/1, дозировка 0,5 мкл. Детектор ионизации пламени, температура 250оС.

Результаты и их обсуждение В процессе термодеструкции получают четыре фракции газ, лёгкая жидкая фракция, тяжёлая жидкая фракция, твёрдая фракция (пирокарбон). В состав лёгкой фракции входят (углеводороды C1-C4): углекислый газ, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, изобутан, 1,3 - бутadiен, 2-бутен, кислородсодержащие соединения (метанол, метаналь). В состав лёгкой

жидкой фракции входят (углеводороды C5-C10): изопрен, 2-пентен, метилбутены, 1,3-циклопентадиен, 1,3 - циклогексадиен, циклогексен, гексадиены, 1,3,5 - гексатриен, 1-метил-1,3-циклопентадиен, бензол, метилпентены, диметилбутены, метилгексатриены, 1-метил-1,4-циклогексадиен, 1-метилциклогексен, толуол, 4-этиленциклогексен, 1-этил-3-метилциклопентен, стирол, этилбензол, ксилолы, инден, метилстирол, триметилбензолы, этилметилбензолы, L-лимонен, D-лимонен, диметилоктадиены, метил(метилэтил) бензолы, тетраметилбензолы, кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны). В состав тяжёлой фракции входят (углеводороды C11-C17): ундеканы, 2,3-дигидриддиметил-1h-индены, триметил-1h-индены, дигидрометилнафталины, метилнафталины, диметилнафталины, дифенил, триметилнафталины, диметилдифенил, триметилдодекатетраены, пентадекан, гексадекан, гептадекан, октадекан, нонадекан, эйкозан, метилэйкозан, 1-метил-7-1-(метилэтил)фенантрен

Результаты количественной обработки данных экспериментов по изучению термической деструкции полиизопрена в присутствии кислорода и углекислого газа представлены на рисунках 1 - 4. Рис. 1 - Доля газа выделяющейся при термодеструкции полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры Рис. 2 - Доля жидкой фракции углеводородов (с числом атомов углерода от 5 до 10) выделяющейся при термодеструкции полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры Как видно из рисунка 1 максимальное количество газа во время термодеструкции полиизопрена наблюдается в присутствии аргона и воздуха, тогда как в присутствии углекислого газа, газообразные вещества практически не образуются. Такое явление, судя по-всему, обусловлено связыванием углекислого газа с выделяющимися газообразными продуктами с образованием более тяжёлых жидких углеводородов. Другая возможная причина - это восстановление углекислого газа до монооксида углерода за счёт частичного окисления углеводородной цепи каучука. Монооксид углерода - хороший восстановитель и переносчик радикалов, поэтому в процессе термодеструкции в реакционной среде формируется очень реакционноспособная восстанавливающая газовая среда, ускоряющая процесс термодеструкции [11]. Инертная газовая среда (аргон) способствует образованию газов (примерно в 2 раза), что объясняется отсутствием других процессов термодеструкции, кроме как распад углеводородной цепи, диенового синтез и конденсация. Применение восстанавливающей газовой среды существенно повышает выход лёгкой жидкой фракции на 20-30% до значений 85-95% от углеводородной составляющей каучука как это показано на рисунке 2. Рис. 3 - Доля тяжёлой жидкой фракции углеводородов (с числом атомов углерода 11 и более) выделяющейся при термодеструкции полиизопрена в различных газовых средах в зависимости от температуры Рис. 4 - Доля твердого остатка выделяющейся при термодеструкции полиизопрена в различных

газовых средах в зависимости от температуры. При рассмотрении состава фракции углеводородов C₅-C₁₀, можно отметить, что в ней присутствуют преимущественно продукты разложения полимерной цепи (изопрен - около 10%, 2-пентен - 5%), последующей реакции диенового синтеза (толуол - около 2,5%, стирол - около 3,2%, ксилолы - около 2%, циклогексен - около 0,5%) или димеризации мономера (L-лимонен, D-лимонен - около 20%). Образование мономера и димера (дипентена) в результате пиролиза полиизопренов можно объяснить исходя из предположения о разрыве углерод-углеродных связей основной цепи макромолекулы. В условиях, максимально исключающих протекание вторичных реакций, основным продуктом реакции при термическом распаде полиизопрена является не мономер, а димер (дипентен) его максимальное содержание наблюдалось при термодеструкции в среде аргона - 21%. Образование димеров при термической деструкции полиизопрена, обнаружение двух изомерных форм указывает на первичный разрыв углерод-углеродных связей между мономерными звеньями. Дипентен может образоваться также в результате димеризации мономера. Судя по результатам пиролиза синтетического полиизопрена и цис- и транс-полиизопренов, образованию дипентена способствует регулярность расположения мономерных звеньев в цепи. Чем выше регулярность цепи, тем выше содержание дипентена [6]. Вторичные процессы деструкции - изомерные превращения, характерные для эластомеров с системой двойных связей, представляют собой процессы циклизации, цис-транс - изомеризации перемещения (миграции) двойных связей. Полученная фракция углеводородов после отгонки лёгкой фракции кипящей выше 250 °C можно использовать в качестве мягчителя [12]. Анализируя выделение тяжёлой фракции углеводородов, содержащую преимущественно полициклические ароматические углеводороды, которые выделяются при термодеструкции (рис. 3), можно сказать, что применение углекислого газа, в отличие от аргона и тем более воздуха, полностью подавляет образование полициклических ароматических углеводородов при температурах 550-700°C. Как оказалось, кислородсодержащая (воздушная) среда способствует конденсации углеводородов с образованием бициклов. Твердый остаток, представляющий собой пирокарбон (рисунок 4), образуется в пределах 7-10%, только при температурах около 400 °C наблюдается образование пирокарбона до 25% от углеводородной части. Выводы В результате выполнения исследовательской работы по изучению термодеструкции полиизопрена и резин на его основе в различных газовых средах было установлено, что применение углекислого газа подавляет образование полициклических ароматических соединений. Наиболее оптимальный диапазон температур термодеструкции 500-700°C, позволяет получить максимальный выход жидких углеводородов.