

УДК 66.092-977

DOI: 10.15372/KhUR20180203

Утилизация термореактивных полимеров на основе эпоксидной смолы путем термического сольволиза в среде каменноугольного пека с получением химического сырья

А. С. КАБАК^{1,2}, Е. И. АНДРЕЙКОВ^{1,2}, М. Г. ПЕРВОВА¹, С. А. КОЙТОВ³, А. М. СЕЛЕЗНЕВ³¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: kas@ios.uran.ru

²АО "ВУХИН", Екатеринбург, Россия³АО "ОКБ "Новатор"", Екатеринбург, Россия

(Поступила 25.12.17)

Аннотация

Изучен термический сольволиз термореактивных полимеров в среде каменноугольного пека при температурах 360–420 °С. В качестве полимеров использованы отвержденная эпоксидная диановая смола ЭД-20 и промышленные образцы полимерного связующего на ее основе, входящего в состав полимерных композиционных материалов. Состав жидких продуктов сольволиза определяли с использованием газовой хроматографии/масс-спектрометрии. Установлено, что каменноугольный пек влияет на выход и состав продуктов деструкции термореактивных полимеров в процессе термического сольволиза. Определены характеристики каменноугольного пека после обработки в нем полимеров.

Ключевые слова: термический сольволиз, термореактивные полимеры, каменноугольный пек

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидная смола относится к типу термореактивных смол, из которых можно получать различные материалы, и широко используется в качестве компонентов клеев, красок, в заливочных и пропитывающих составах. Отвержденные эпоксидные смолы обладают высокой адгезией, механической прочностью и тепло- и электроизоляционными свойствами, благодаря чему находят применение в электротехнической и радиоэлектронной промышленности, авиакосмической отрасли, судо- и машиностроении [1, 2]. Это один из лучших видов связующих для получения полимерных композиционных материалов

(ПКМ), востребованных в спортивной индустрии, машиностроении, электрических и электронных устройствах, автомобильной, авиационной и космической промышленности [3].

Растущие объемы производства изделий на основе эпоксидных смол требуют разработки методов их утилизации с возвратом для практического использования исходных химических соединений и дорогостоящих наполнителей, углеродных и кварцевых волокон из ПКМ [4–6]. Новые способы утилизации необходимы не только в экономическом плане, но и для обеспечения экологической безопасности.

С целью получения товарных химических соединений в процессах утилизации отработанных полимерных изделий широко исполь-

зуются технологии пиролиза и термической деструкции полимера в растворителе, термического сольволиза [6–8].

Пиролиз, термическая деструкция органических соединений при повышенных температурах в отсутствие кислорода, приводит к образованию газообразных продуктов, конденсирующихся органических соединений и углеродистого остатка пиролиза. Применение этого метода для получения химического сырья из отходов термореактивных полимеров неэффективно, поскольку выход органических соединений низкий, а основным продуктом является углеродистый остаток.

К преимуществам термического сольволиза материалов из эпоксидных смол относятся более низкие температуры процесса, повышенный выход фенольных продуктов и возможность минимизировать выход углеродистого остатка. Наиболее эффективны в этом плане водорододонорные растворители и до- и сверхкритические жидкости [8–13]. Однако для проведения сольволиза эпоксидных полимеров в водорододонорных растворителях, таких как тетралин и дигидроантрацен [11–13], или в до- и сверхкритических жидкостях требуется дорогостоящая аппаратура, способная работать в условиях высоких давлений. Органические растворители также отличаются высокой стоимостью. Эти факторы сдерживают широкую реализацию указанных методов утилизации.

В качестве растворителя при термическом сольволизе термореактивных полимеров на основе эпоксидных смол мы предлагаем использовать каменноугольный пек. Ранее была показана возможность его применения для утилизации при атмосферном давлении поликарбоната [14, 15], основной структурной составляющей которого, как и в случае эпоксидных диановых смол, является бисфенол А. О перспективности применения каменноугольного пека в качестве растворителя при утилизации отходов, содержащих термореактивные полимеры, заявлено в патенте [16].

Цель настоящей работы – исследование процесса утилизации отвержденных эпоксидных смол на основе бисфенола А и изделий на их основе путем термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы отвержденная эпоксидная смола и промышленные образцы отвержденного полимерного эпоксидного связующего, входящего в состав ПКМ. Растворителем при термическом сольволизе служил промышленный каменноугольный пек со следующими характеристиками: температура размягчения по “Кольцу и стержню” (T_p) 68 °С; массовая доля веществ, %: нерастворимые в толуоле (α) 27.3 %, нерастворимые в хинолине (α_1) 5.2 %; выход летучих веществ при 850 °С (V^*) 60.8 %.

Для получения отвержденной смолы использовали эпоксидную диановую смолу ЭД-20 (эпоксидное число 19.2) по ГОСТ 10587–84. Отверждение проводили путем добавления 10 мас. % полиэтиленполиамина (ПЭПА) и выдержки при комнатной температуре в течение 24 ч. Промышленные образцы эпоксидного связующего получены на предприятии АО “ОКБ “Новатор”” (Екатеринбург).

Испытуемым образцам присвоены следующие шифры: П (каменноугольный пек), С (исходная эпоксидная смола), СП (эпоксидная смола, отвержденная ПЭПА), СВ (эпоксидное связующее).

Термический сольволиз термореактивных полимеров в расплавленном каменноугольном пеке проводили в металлическом реакторе в изотермических условиях при температурах 360–420 °С и атмосферном давлении. В реактор загружали механическую смесь каменноугольного пека и полимера. Смеси с различным содержанием полимера и условия термообработки обозначены как П-С(СП,СВ)-Х-У-Z (Х – содержание полимера в смеси, мас. %; У – температура сольволиза, °С; Z – время изотермической выдержки, мин). После расплавления пека и достижения температуры в реакторе 130–160 °С с помощью пропеллерной мешалки начинали перемешивание. Выделившиеся из реактора жидкие продукты и остаток в реакторе взвешивали. Количество газообразных продуктов вместе с возможными потерями определяли по разности масс загрузки и суммы масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

Для сравнения проведены опыты по термодеструкции полимеров в отсутствие камен-

ноугольного пека при 380 °С: образец загрузили в фарфоровый тигель, который располагался внутри металлического реактора; термомпара помещалась в слой полимера.

Для идентификации жидких продуктов деструкции использовали газовый хроматограф/масс-спектрометр Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI (США) (ГХ-МСД) с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором в режиме электронной ионизации (70 эВ), кварцевой капиллярной колонкой HP5-MS (полидиметилсилоксан, 5 % фенильных групп), длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки 0.25 мкм. Начальная температура колонки 40 °С (выдержка 3 мин), нагрев со скоростью 10 °С/мин до 290 °С (выдержка 30 мин). Температура испарителя 250 °С, переходной камеры 280 °С, масс-спектрометрического источника 230 °С, квадруполь 250 °С. Газ-носитель – гелий, деление потока 1 : 50, расход через колонку 1.0 мл/мин. Регистрация хроматограмм по полному ионному току при сканировании в диапазоне масс 20–1000 Да. Идентификацию проводили с привлечением библиотеки масс-спектров NIST05 и на основании анализа индивидуальных веществ.

Для количественной оценки содержания продуктов реакций осуществляли анализ реакционных смесей с использованием газового хроматографа Shimadzu GC 2010 (Япония) с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой GsBP-5MS (полиметилсилоксан, 5 % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина

пленки 0.25 мкм. Начальная температура колонки 40 °С (выдержка 3 мин), далее нагрев со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка 20 мин). Температура испарителя 250 °С, детектора 300 °С. Газ-носитель – азот, деление 1 : 30, расход через колонку 1.0 мл/мин. Расчеты проводили методом внутренней нормализации по площадям пиков.

Исходный каменноугольный пек и остатки в реакторе после сольволиза полимеров анализировали по ГОСТ 10200–83 “Пек каменноугольный электродный. Технические условия”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Материальный баланс и состав жидких продуктов сольволиза

Термическую обработку полимеров проводили в среде каменноугольного пека и без него; для сравнения термообработке подвергали также исходную эпоксидную смолу ЭД-20. Данные по материалному балансу опытов приведены в табл. 1.

При термообработке исходной смолы без растворителя основным продуктом является углеродистый остаток, выход которого при 380 °С составляет 50 % в расчете на загруженную смолу (опыт 1); выход жидких продуктов равен 43.7 %. В условиях термического сольволиза эпоксидной смолы в среде каменноугольного пека при 380 °С (опыт 2) выход жидких продуктов достиг 66.4 %. Повышение температура процесса до 420 °С приводит к

ТАБЛИЦА 1

Материальный баланс термической обработки полимеров и их смесей с пеком

Номер опыта	Образец	Масса загрузки, г			Выход продуктов		
		Пек	Смола	Общая	Остаток, г	Жидкие продукты, г/%*	Газы, г
1	С-100-380-60	–	39.8	39.8	19.8	17.4/43.7	2.6
2	П-С-17-380-60	68.5	13.7	82.2	72.1	9.1/66.4	1.0
3	П-С-17-420-60	50.0	10.2	60.2	47.8	10.8/105.8	1.6
4	СП-100-380-60	–	5.0	5.0	1.9	2.6/42.0	0.5
5	П-СП-17-380-60	40.0	8.0	48.0	40.4	6.4/80.0	1.2
6	П-СВ-12-380-60	50.0	6.6	56.6	50.6	4.8/73.0	1.2
7	П-СВ-12-400-60	67.0	8.8	75.8	66.8	7.6/87.0	1.4
8	П-СВ-25-360-120	44.8	14.8	59.6	49.3	9.1/61.0	1.2

*В расчете на загруженный полимер.

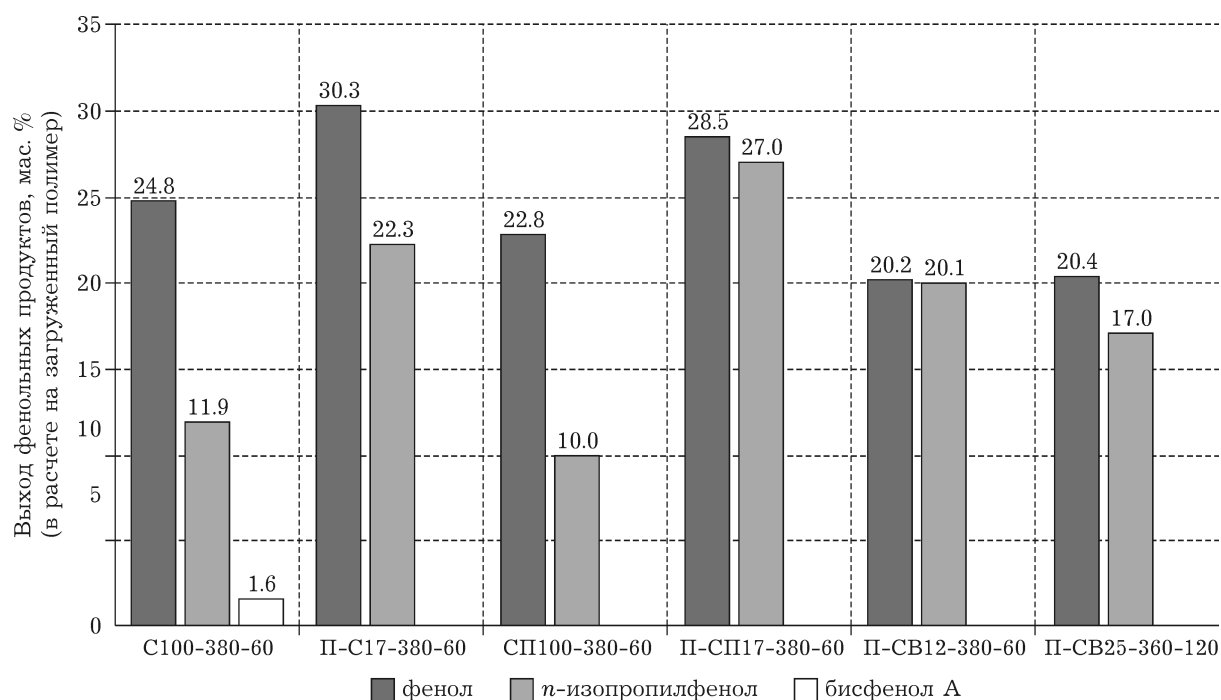


Рис. 1. Выход фенольных продуктов термической обработки полимеров в среде каменноугольного пека и без него.

тому, что в жидких продуктах деструкции смолы присутствуют компоненты, испарившиеся из каменноугольного пека, поэтому их выход в опыте 3 превышает 100 %.

При термической деструкции отвержденной смолы СП (опыт 4, 380 °С) получено 38 % углеродистого остатка, выход жидких продуктов составил 42.0 % на загруженную смолу. В случае термического сольволиза в среде каменноугольного пека он увеличился до 80.0 % (опыт 5).

При сольволизе СВ в среде каменноугольного пека при 380 °С (опыт 6) выход жидких продуктов равен 73.0 %, а с повышением температуры до 400 °С достигает 87 %. В жидких продуктах термического сольволиза эпоксидных смол содержатся фенол и *n*-изопропилфенол, бисфенол А не обнаружен. Данные о выходах индивидуальных фенолов в расчете на загруженный полимер приведены на рис. 1.

При термическом сольволизе эпоксидных смол и эпоксидного связующего в среде каменноугольного пека выход фенола возрастает на 23–25 %, а *n*-изопропилфенола – на 87 % для неотвержденной и в 2.7 раза для отвержденной смолы.

В работе [12] при использовании катализатора Fe_2O_3 и тетралина в качестве растворителя при 440 °С из эпоксидной смолы на ос-

нове бисфенола А образуется 42.8 % фенольных продуктов (16.7 % фенола и 24.3 % *n*-изопропилфенола). В опытах при той же температуре, но без катализатора и с использованием декалина выход фенольных продуктов из эпоксидной смолы значительно ниже – 14.4 %, в том числе 4.7 % фенола и 5.0 % изопропилфенола.

Полученные при сольволизе полимеров в каменноугольном пеке фенольные продукты могут быть использованы в производстве фенольных смол [17].

Как и в случае использования тетралина и декалина, образование фенольных продуктов обусловлено переносом водорода от пека к радикальным продуктам термической деструкции смолы [11–13]. Основу каменноугольного пека составляют полициклические ароматические углеводороды [18, 19], при переносе водорода от которых в пеке протекают реакции внутри- и межмолекулярной дегидрогенизационной поликонденсации, аналогично процессам, наблюдаемым при термообработке в пеке других полимеров [16, 20, 21]. На рис. 2 приведена принципиальная схема реакций, протекающих при сольволизе эпоксидной смолы в среде каменноугольного пека.

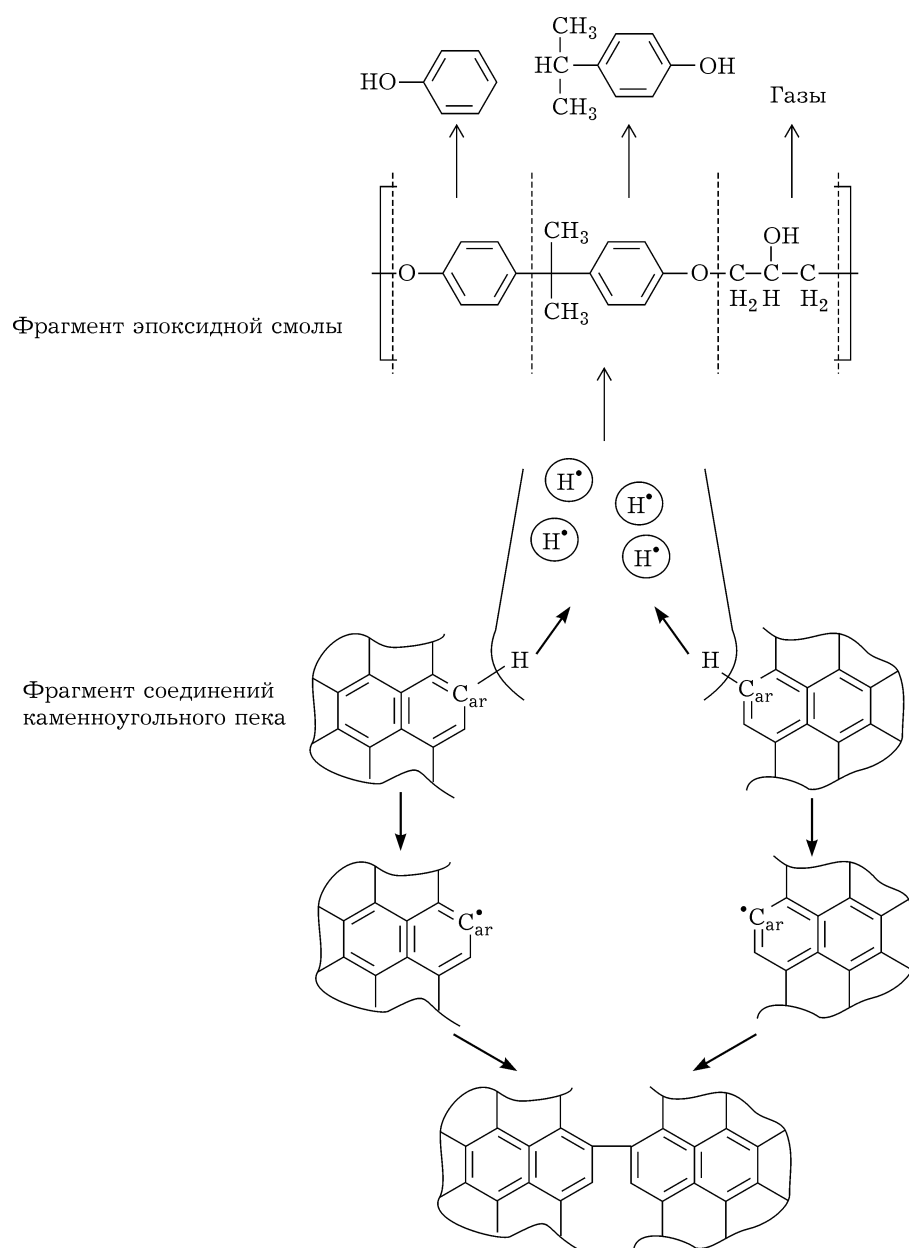


Рис. 2. Принципиальная схема реакций, протекающих при термическом сольволизе эпоксидной смолы в каменноугольном пеке.

Исследование остатков сольволиза

В результате инициируемых переносом водорода реакций дегидрогенизационной поликонденсации изменяется состав каменноугольного пека. В табл. 2 приведены характеристики остатков, полученных в процессе термического сольволиза полимеров в среде каменноугольного пека. Для сравнения здесь же указаны данные для пека, обработанного при 400 °С.

Образцы остатков смесей полимера с каменноугольным пеком после термического сольволиза характеризуются повышенной температурой размягчения, большим содержанием нерастворимых в хинолине веществ и пониженным выходом летучих веществ по сравнению с образцом пека, обработанного при 400 °С.

По данным материального баланса, при температурах сольволиза 380–420 °С незначительная часть продуктов деструкции полимера может оставаться в реакторе. Следовательно,

ТАБЛИЦА 2

Характеристики термообработанного каменноугольного пека и остатков, полученных в процессе термического сольволиза полимеров в среде каменноугольного пека

Образец	T_p , °C	α , %	α_1 , %	V^r , мас. %
П-400	87	36	11	53
П-С-17-380-60	139	54	17	45
П-С-17-420-60	141	52	32	44
П-СП-17-380-60	114	42	12	49
П-СВ-12-380-60	110	42	13	50
П-СВ-12-400-60	115	52	19	47
П-СВ-25-360-120	150	53	36	40
ВП*	135–145	46–54	20–30	40–46

*Высокотемпературный пек (ТУ 1104-345352-164-98).

остатки термической обработки полимеров с пеком преимущественно представлены соединениями исходного пека, претерпевшего химические превращения. Из данных табл. 2 видно, что по нормативным показателям остатки сольволиза образцов П-С-17-420-60 и П-С-17-380-60 сопоставимы с высокотемпературным пеком (ТУ 1104-345352-164-98).

Изменяя массовое отношение смола/каменноугольный пек и температуру термического сольволиза, можно достичь необходимые характеристики модифицированных пеков с высокой температурой размягчения для их дальнейшего использования в качестве промышленного сырья [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По сравнению с пиролизом без растворителя термический сольволиз термореактивных полимеров на основе эпоксидных смол в среде каменноугольного пека повышает селективность по продуктам деструкции бисфенольного фрагмента полимера, фенолу и *n*-изопропилфенолу. Радиальные продукты, образующиеся при термическом распаде полимеров, стабилизируются за счет переноса водорода от полициклических ароматических соединений каменноугольного пека с образованием фенольных продуктов. Выделенные соединения могут служить химическим сырьем для производства фенольных смол.

Благодаря высокой степени деструкции исследуемых полимеров при термическом сольволизе, каменноугольный пек можно использовать в качестве растворителя для утилизации полимерных материалов на основе эпоксидных смол, в том числе полимерных композиционных материалов.

Остатки в реакторе, полученные после проведения термического сольволиза, представляют собой высокотемпературные каменноугольные пеки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лапицкая Т. В., Лапицкий В. А. // Композитный мир. 2006. Т. 7, № 4. С. 16.
- 2 Jin F., Li X., Park S. // J. Ind. Eng. Chem. 2015. Vol. 29. P. 1.
- 3 Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб: Научные основы и технологии, 2008.
- 4 Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 8. Ст. 9. URL: <http://viam-works.ru/ru/articles> (дата обращения 03.04.2018).
- 5 Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 12. Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru/ru/articles> (дата обращения 03.04.2018).
- 6 Oliveux G., Dandy L., Leeke G. // Progress in Mater. Sci. 2015. Vol. 72. P. 61.
- 7 Yang Y., Boom R., Irion Br., Heerden D., Kuiper P., Wit H. // Chem. Eng. Proc. 2012. Vol. 51. P. 53.
- 8 Oliveux G., Dandy L., Leeke G. // URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015001391> Polym. Degrad. Stab. 2015. Vol. 118. P. 96.
- 9 Bardelle Fr., Cansell F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39, No. 4. P. 922.
- 10 Pinero-Hernanz R., Garcia-Serna J., Dodds C. Hyde J., Poliakoff M., Lester E., Cocero M., Kingman S., Pickering S., Hoong K. // J. Supercrit. Fluids. 2008. Vol. 46. P. 83.
- 11 Braun D. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001000350> - COR1 mailto: d.braun@dkit.tu-darmstadt.de Gentskow W., Rudolf A. // Polym. Degrad. Stab. 2001. Vol. 74, No. 1. P. 25.
- 12 Sato Y., Tsujita K., Kawai N., Kondo Y. // Polym. Degrad. Stab. 2005. Vol. 89, No. 2. P. 317.
- 13 Liu Y., Gong X., Wu S., Li L. // Int. Conf. on Biomedical Engineering and Biotechnology. 2012, Macau, p. 1304.
- 14 Андрейков Е. И., Сафаров Л. Ф., Первова М. Г. Мехав А. В. // ХТТ. 2016. № 1. С. 13.
- 15 Андрейков Е. И., Сафаров Л. Ф., Амосова И. С. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 6. С. 907.
- 16 Пат. 2600637 РФ, 2016.
- 17 Hirano K., Asami M. // React. Funct. Polym. 2013. Vol. 73, No. 2. P. 256.
- 18 Zander M. // Fuel Process. Technol. 1988. Vol. 20. P. 69.
- 19 Fetzer J., Kershaw J. // Fuel. 1995. Vol. 74, No. 10. P. 1533.
- 20 Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Красникова О. В. // Журн. прикл. химии. 2012. Vol. 85, No. 1. P. 93.
- 21 Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Первова М. Г. // ХТТ. 2013. № 4. С. 19.
- 22 Dang A., Li H., Li T., Zhao T., Xiong C., Zhuang Q., Shang Y., Chen X., Ji X. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2016. Vol. 119. P. 18–23.