

УДК 66.092-977

DOI: 10.15372/KhUR2020263

Сравнение каменноугольного и нефтяных пеков в реакциях термического сольволиза термореактивных полимеров

А. С. КАБАК^{1,2}, Е. И. АНДРЕЙКОВ^{1,2}¹Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

E-mail: kas@ios.uran.ru

²АО «ВУХИН», Екатеринбург (Россия)

Аннотация

Изучен термический сольволиз эпоксидной диановой смолы (ЭД-20) и армированных стекловолокном и углеродным волокном полимерных композиционных материалов (ПКМ) в среде каменноугольного и нефтяных пеков. Определены состав дистиллятных продуктов сольволиза с использованием газового хромато-масс-спектрометра и характеристики остатков сольволиза. Предложен механизм термического сольволиза эпоксидной смолы в каменноугольном и нефтяных пеках. Показана возможность выделения углеродных и стеклянных волокон в результате термического сольволиза ПКМ в каменноугольном и нефтяных пеках. Проведено сравнение каменноугольного пека и нефтяных пеков при использовании их в качестве растворителей в процессе термического сольволиза.

Ключевые слова: термический сольволиз, каменноугольный пек, нефтяной пек, полимерный композиционный материал, рециклинг

ВВЕДЕНИЕ

Термореактивные полимеры, в частности на основе эпоксидной смолы, применяются в производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ). В ПКМ полимер армирован стекловолокном, углеродным, кварцевым, арамидным или другими волокнами. Такие материалы обладают исключительными показателями прочности при малом удельном весе, что обуславливает их широкое использование в космической, авиационной, автомобильной и строительной отраслях, в ядерной и альтернативной энергетике, в производстве спортивного инвентаря [1, 2].

Наряду с производством ПКМ непрерывно растет производство термореактивных полимеров, что приводит к увеличению количества отходов. Термореактивные полимеры характери-

зуются прочной сшитой структурой. Это осложняет их переработку, в отличие от термопластичных полимеров, которые могут быть расплавлены и преобразованы в новый продукт. При утилизации термореактивных полимеров применяют химические и термические методы деструкции с получением исходных мономеров, пригодных для повторного использования. В случае утилизации ПКМ на основе термореактивных полимеров возникает также проблема извлечения армирующих волокон. Поэтому при разработке эффективного метода утилизации ПКМ необходимо не только разрушить полимерное связующее с получением товарных химических соединений, но и выделить волокнистый наполнитель для вторичного использования. Перспективными считаются химические методы утилизации ПКМ, в том числе метод термического сольволиза.

Термический сольволиз заключается в обработке ПКМ при повышенных температурах химически активными растворителями. Это позволяет полностью разрушить полимерное связующее и выделить наполнитель в чистом виде. Активно исследуется сольволиз ПКМ в среде сверхкритических жидкостей [3, 4]. Использование сверхкритических жидкостей или газов позволяет добиться высокой эффективности деградации полимерного связующего за счет повышения коэффициента диффузии, растворяющей способности и скорости массообмена по сравнению с растворителями в нормальных условиях. Особый интерес представляют сверхкритические вода и углекислый газ, которые не оказывают негативного воздействия на человека и окружающую среду и могут быть регенерированы.

В качестве активных растворителей в процессе сольволиза применяют также гидроароматические соединения, выступающие донорами водорода. В работе [5] исследовали деградацию армированного углеродным волокном ПКМ на основе эпоксидной смолы в среде тетралина и 9,10-дигидроантрацена. Конверсия эпоксидной смолы при 340 °С составила почти 100 %.

Высокая стоимость предлагаемых растворителей, их токсичность, необходимость применения аппаратуры, работающей под давлением, затрудняют реализацию методов термического сольволиза.

Ранее нами была показана возможность применения каменноугольного пека в качестве активного водорододонорного растворителя в процессе термического сольволиза терморезистивных полимеров и ПКМ на их основе. В отличие от других растворителей каменноугольный пек позволяет проводить сольволиз при атмосферном давлении и является дешевым крупнотоннажным продуктом [6–8]. К недостаткам его использования стоит отнести канцерогенную активность, обусловленную содержанием канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), и плохую растворимость в органических растворителях, что осложняет очистку выделенных из ПКМ волокон.

Нефтяные пеки могут рассматриваться как альтернатива каменноугольным пекам, поскольку основу обоих видов составляют ПАУ, принимающие активное участие в реакциях сольволиза терморезистивных полимеров. Содержание канцерогенных ПАУ в нефтяных пеках значительно ниже, чем в каменноугольном [9]. В то же время каменноугольный и нефтяные пеки различаются по химическому составу. Фрак-

ции нефтяных пеков характеризуются меньшей степенью ароматичности, значительным содержанием алифатических заместителей в полиароматических структурах и более высокой молекулярной массой. Кроме того, в нефтяных пеках присутствуют углеводороды, содержащие нафтеновые кольца, которые отсутствуют во фракциях каменноугольного пека. Наблюдаются отличия в элементном составе; атомное отношение С/Н для каменноугольного пека достигает 1.26–1.52 против 1.14–1.19 для нефтяного [10, 11].

Таким образом, требуется экспериментальная проверка возможности применения нефтяного пека в качестве растворителя в термическом сольволизе полимеров. Цель работы – сравнение каменноугольного и нефтяных пеков в качестве водорододонорного растворителя при термическом сольволизе эпоксидной смолы и ПКМ на ее основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали промышленный среднетемпературный каменноугольный пек. Нефтяной пек из тяжелого газойля каталитического крекинга (НПП) получали отгонкой дистиллятных фракций до температуры в кубе 430 °С с выдержкой при этой температуре в течение 120 мин. Нефтяной пек из тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств (НПС) получали отгонкой дистиллятных фракций до температуры в кубе 400 °С без термовыдержки. Свойства пеков представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики каменноугольного и нефтяных пеков (ГОСТ 10200–2017)

Образец	Характеристика остатков сольволиза			
	T_p , °С	α , %	α_1 , %	V, %
НПП	45	13.2	0.5	71
НПС	81	0.3	0	68
КП	68	27	5	61

Примечание. Здесь и в табл. 2–4: 1. КП – каменноугольный пек; НПП – нефтяной пек из тяжелого газойля каталитического крекинга; НПС – нефтяной пек из тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств. 2. T_p – температура размягчения по “Кольцу и стержню”; α – массовая доля не растворимых в толуоле веществ; α_1 – массовая доля не растворимых в хинолине веществ; V – выход летучих веществ при 850 °С.

Также использовались эпоксидная диановая смола (ЭС) марки ЭД-20 (эпоксидное число 19.2 по ГОСТ 10587–84) и промышленные образцы ПКМ с содержанием армирующих стеклянных или углеродных волокон 50–60 %.

Методика исследования

Термический сольволиз эпоксидной смолы в каменноугольном и нефтяных пеках проводили в изотермических условиях в интервале температур 320–380 °С в металлическом реакторе при атмосферном давлении. В реактор загружали механическую смесь 45 г каменноугольного или нефтяного пека и 15 г эпоксидной смолы, после расплавления пека начинали перемешивание смеси пропеллерной мешалкой. Выделяющиеся в процессе сольволиза пары дистиллятных продуктов конденсировались в стеклянной отводной трубке и собирались в приемнике дистиллятных продуктов. Количество газа вместе с возможными потерями определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

При термическом сольволизе ПКМ перед загрузкой в реактор образец помещался в металлическую сетчатую ячейку с целью фиксации высвобождающихся в процессе сольволиза волокон. Для эксперимента брали образец ПКМ массой 1.0–1.5 г, масса каменноугольного или нефтяных пеков составляла 60 г. Извлеченные в результате сольволиза волокна отмывали от остатков каменноугольного и нефтяных пеков N-метилпирролидоном в течение 120 мин при интенсивном перемешивании, затем промывали водой, сушили до постоянной массы при 120 °С и взвешивали. Выход волокон рассчитывали как отношение массы выделенных волокон к массе исходного образца ПКМ.

ТАБЛИЦА 2

Материальный баланс пиролиза и термического сольволиза эпоксидной смолы (ЭС) в среде каменноугольного и нефтяных пеков

Тип растворителя	Масса загрузки, г		Условия сольволиза		Количество продуктов, г		
	Пек	ЭС	T, °С	Время, мин	Остаток в реакторе	Дистиллятные продукты	Потери и газы
Без растворителя	–	40.0	380	60	19.8	17.4	2.6
НПГ	44.9	15.0	380	60	47.9	10.8	1.2
НПС	45.2	15.2	380	105	37.8	11.6	11.0
	45.4	14.6	360	105	46.9	8.1	5.1
	45.6	15.6	320	180	50.6	3.5	7.1
КП	45.0	15.0	380	60	47.5	11.4	1.1
	45.0	15.0	320	60	66.2	1.4	1.2

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

Методы исследования

Состав дистиллятных продуктов определяли с помощью газового хромато-масс-спектрометра Trace GC Ultra DSQ II (Thermo Scientific, США). Количественный анализ проводили с использованием газового хроматографа GC 2010 (Shimadzu, Япония) с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД), кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 (полидиметилсилоксан, 5 мас. % фенильных групп) длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщиной пленки 0.25 мкм. Режим измерения: начальная температура колонки – 40 °С (выдержка 3 мин), программирование со скоростью 10 °С/мин до 280 °С (выдержка 30 мин), температура испарителя – 250 °С, детектора – 300 °С. Газ-носитель – азот, деление потока – 1 : 30, расход через колонку – 1.0 мл/мин. Расчеты проводили методом внутренней нормализации по площадям пиков.

ИК-спектры отходящих паров и газов эпоксидной смолы и смесей “эпоксидная смола – каменноугольный пек”, образующихся при термогравиметрическом анализе, регистрировали с помощью спектрометра Nicolet iS10 с TGA/FT-IR приставкой (Thermo Scientific, США).

Исходные пеки и остатки сольволиза анализировали по ГОСТ 10200–2017 “Пек каменноугольный электродный. Технические условия”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения материального баланса и анализа дистиллятных продуктов пиролиза эпоксидной смолы и ее термического сольволиза в среде каменноугольного и нефтяных пеков приведены в табл. 2 и на рис. 1.

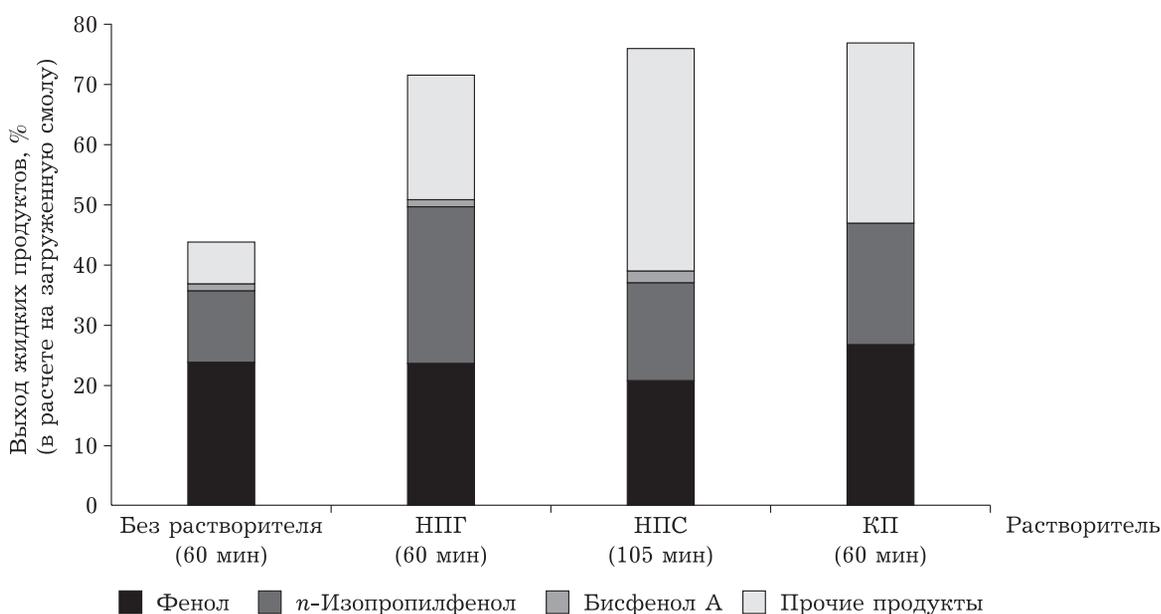


Рис. 1. Выходы дистиллятных продуктов сольволиза эпоксидной смолы в среде каменноугольного и нефтяных пеков при температуре процесса 380 °С и разной его продолжительности. Обозн. см. табл. 1.

Значения выходов твердого остатка и дистиллятных продуктов пиролиза эпоксидной смолы при 380 °С составляют 49.5 и 43.5 % соответственно. При термическом сольволизе эпоксидной смолы как в каменноугольном, так и в нефтяных пеках при этой температуре (по сравнению с пиролизом одной смолы) значения выходов дистиллятных продуктов в расчете на загрузку смолы растут и превышают 70 %; также увеличивается суммарный выход фенольных продуктов, фенола и *n*-изопропилфенола, преимущественно за счет последнего. В отличие от термического сольволиза в каменноугольном пеке, в дистиллятных продуктах сольволиза эпоксидной смолы в нефтяных пеках содержится в небольших количествах бисфенол А, доля которого су-

щественно возрастает при понижении температуры процесса до 360 °С.

Характеристики остатков термического сольволиза эпоксидной смолы в пеках приведены в табл. 3.

Проведение термического сольволиза эпоксидной смолы в каменноугольном пеке приводит к сильному изменению его характеристик, росту значений температуры размягчения и содержания не растворимых в толуоле и хинолине веществ, снижению выхода летучих веществ. Это происходит вследствие протекания реакций дегидрогенизационной конденсации соединений каменноугольного пека, инициируемых переносом водорода от соединений пека к продуктам деструкции полимера. Интенсивность этих реакций значительно выше ин-

ТАБЛИЦА 3

Характеристики каменноугольного пека после пиролиза и остатков термического сольволиза эпоксидной смолы (ЭС) в среде каменноугольного и нефтяных пеков

Образец	Условия термообработки		Характеристика остатка сольволиза			
	T , °С	Время, мин	T_p , °С	α , %	α_1 , %	V , %
КП	400	60	87	36	11	53
НПГ + ЭС	380	60	152	41	6	40
НПС + ЭС	380	105	>160	44	11	42
	360	105	160	37	5	47
	320	180	133	17	0	60
КП + ЭС	380	60	154	55	32	44
	320	60	92	38	7	59

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

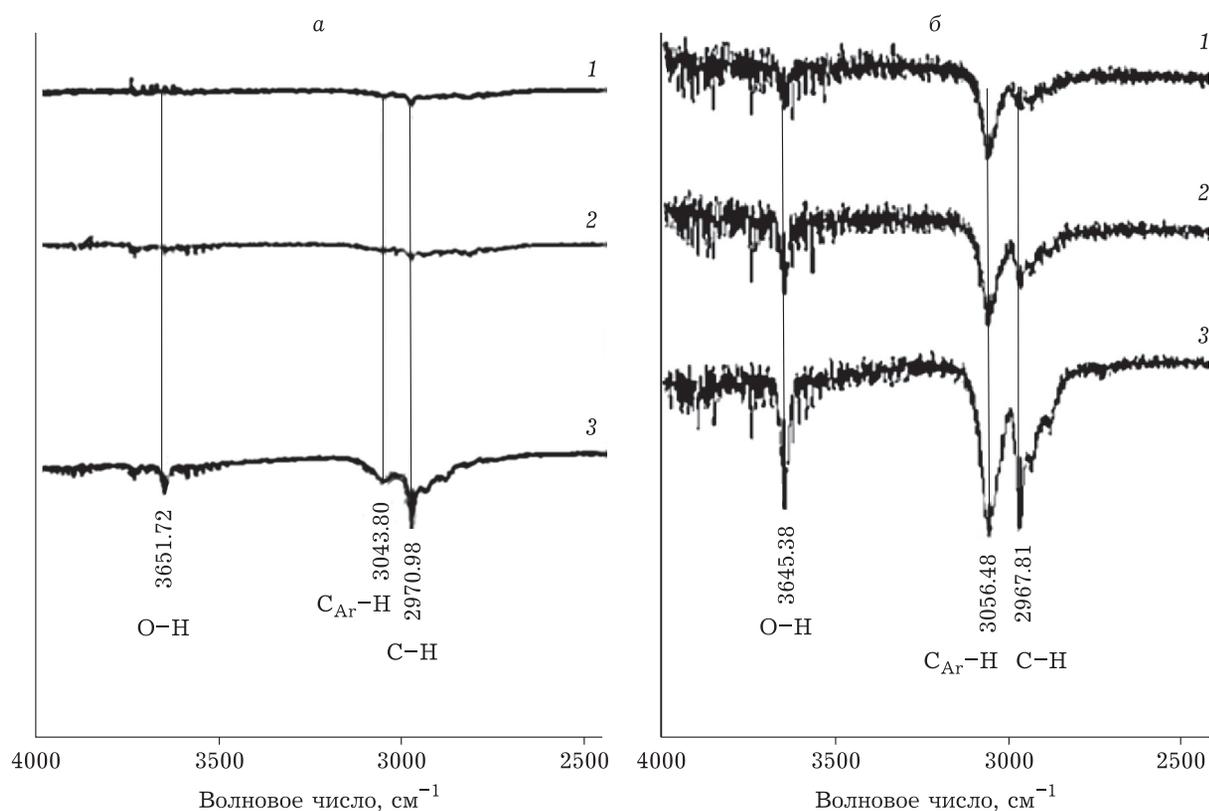


Рис. 2. ИК-Фурье спектры газообразных продуктов, образующихся при термообработке эпоксидной смолы (а) и смеси эпоксидной смолы с каменноугольным пеком (б) при 360 (1), 400 (2) и 440 °С (3).

тенсивности термических реакций в пеках, как видно из сравнения с опытами без добавки эпоксидной смолы, и возрастает с увеличением степени превращения полимера при повышении температуры.

Аналогичные изменения происходят в нефтяных пеках при проведении в них термического сольволиза эпоксидной смолы, что также позволяет говорить о протекании в них реакций дегидрогенизационной конденсации, инициируемых переносом водорода. Ранее одинаковый характер изменения свойств каменноугольного и нефтяного пека был установлен при термическом сольволизе в них полистирола [12].

Таким образом, показано, что нефтяные пеки, как и каменноугольный пек, являются эффективной средой для проведения термического сольволиза эпоксидной смолы. Основные закономерности процесса: предотвращение образования твердого остатка пиролиза эпоксидной смолы, повышение выхода фенольных продуктов, инициирование реакций конденсации растворителей – аналогичны и определяются переносом водорода от полициклических ароматических соединений пеков.

Для определения влияния растворителя на температуру начала деструкции эпоксидной смолы методом ИК-Фурье спектроскопии исследованы пары соединений, выделяющихся при пиролизе эпоксидной смолы и ее смесей с каменноугольным пеком. На рис. 2 представлены ИК-Фурье спектры соединений, выделяющихся в газовую фазу при нагреве эпоксидной смолы и ее смеси с каменноугольным пеком (массовое соотношение эпоксидная смола/каменноугольный пек = 1 : 5).

Полосы поглощения при 2970, 3050 и 3650 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей $\text{C}_{\text{ал}}-\text{H}$, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$ в ароматическом кольце и $\text{O}-\text{H}$ в фенолах, в газообразных продуктах деструкции индивидуальной эпоксидной смолы появляются при 440 °С, а при термодеструкции в среде каменноугольного пека – при 360 °С. Можно сделать вывод, что использование каменноугольного пека в качестве растворителя снижает температуру деструкции эпоксидной смолы.

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить единый механизм термического сольволиза бисфенольного фрагмента эпоксидной смолы в каменноугольном и нефтяных пеках, который представлен на рис. 3.

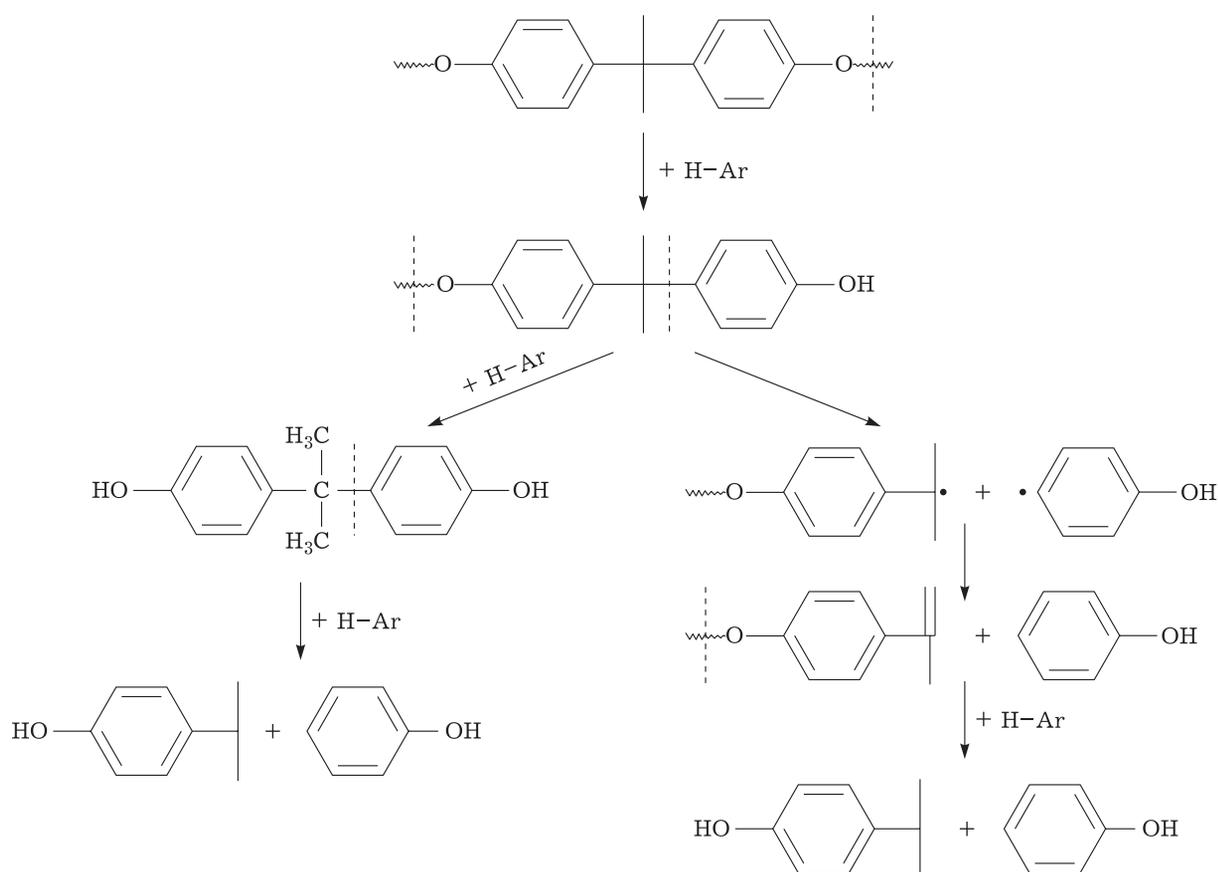


Рис. 3. Реакции, протекающие при термическом сольволизе эпоксидной смолы в каменноугольном и нефтяных пеках. H-Ar – полициклические ароматические углеводороды каменноугольного или нефтяного пеков.

На первой стадии под действием температуры происходит гомолитический разрыв наиболее слабой связи $-C_{ал}-O-$ эпоксидной смолы с образованием реакционноспособных радикалов. Как показано выше, требуемая для этого температура значительно ниже, чем при пиролизе эпоксидной смолы без растворителя. Образовавшийся феноксильный радикал стабилизируется за счет переноса водорода от соединений пека. Далее возможны два направления деструкции. Первое – с разрывом ближайшей связи $-C_{ал}-O-$ с последующим образованием бисфенола А, который, как показано в работе [13], не стабилен в среде каменноугольного пека и реагирует с образованием фенола и *n*-изопропилфенола. Второе – с расщеплением изопропильной группировки с образованием фенола и фрагмента полимерной цепи с изопропилиденовой группировкой, дальнейшая деструкция которого может проходить через стадию образования промежуточных конденсированных соединений с частичной потерей изопропильной группы [14]. Это объясняет пониженное массовое соотношение *n*-изопропилфенол/фенол

в продуктах реакции по сравнению с теоретическим (1.45) для деструкции бисфенола. Одновременно с образованием фенольных продуктов происходит рекомбинация радикалов Ar[•], образовавшихся из соединений пеков. В итоге в каменноугольном и нефтяных пеках протекают реакции внутри- и межмолекулярной дегидрогенизационной конденсации полициклических ароматических соединений, в результате которых повышаются температура размягчения пеков, количество не растворимых в толуоле и хинолине веществ и снижается выход летучих веществ.

Полученные экспериментальные данные показывают активность нефтяных пеков в реакциях термического сольволиза эпоксидной смолы, что позволяет предложить их, наряду с каменноугольным пеком, для разрушения эпоксидных матриц в ПКМ. В нефтяных пеках реакция идет медленнее, что может быть компенсировано повышением температуры сольволиза и/или времени реакции.

Сравнительные результаты по выходам выделенного наполнителя из ПКМ в различных

ТАБЛИЦА 4

Результаты сольволиза различных полимерных композиционных материалов (ПКМ) в каменноугольном и нефтяных пеках

Растворитель	Тип ПКМ	Условия сольволиза		Выход выделенного наполнителя, %
		T, °C	Время, мин	
КП	Углепластик	320	60	82
	»	400	60	52
НПГ	»	320	60	73
	»	340	60	68
НПС	Стеклопластик	360	90	55
	Углепластик	380	90	60
	Стеклопластик	380	90	58

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

пеках приведены в табл. 4, изображения выделенных волокон представлены на рис. 4. Видно, что в обоих случаях поверхность волокон очищена от полимерного связующего. Объем выделенных волокон значительно больше исходного образца ПКМ, что обусловлено удалением полимерного связующего, сдерживающего волокна в плотном жгуте, после сольволиза в каменноугольном и нефтяных пеках. Длина выделенных волокон определяется размером взятого для термического сольволиза образца композита. Диаметр волокон, определенный после сольволиза в каменноугольном пекке с использованием электронной микроскопии, одинаковый и составляет 6–7 мкм [7], что соответствует диаметру исходного углеродного волокна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, термический сольволиз эпоксидной смолы в каменноугольном и нефтяных пеках подчиняется одинаковым закономерностям и может быть использован для утилизации термореактивных полимеров и ПКМ на их основе с целью выделения наполнителя из отходов ПКМ. Использование нефтяных пекков в качестве растворителя термического сольволиза в процессах рециклинга углеродных волокон из отходов ПКМ более предпочтительно по сравнению с каменноугольным пекком, поскольку они характеризуются меньшей канцерогенной активностью и лучшей растворимостью в органических растворителях.

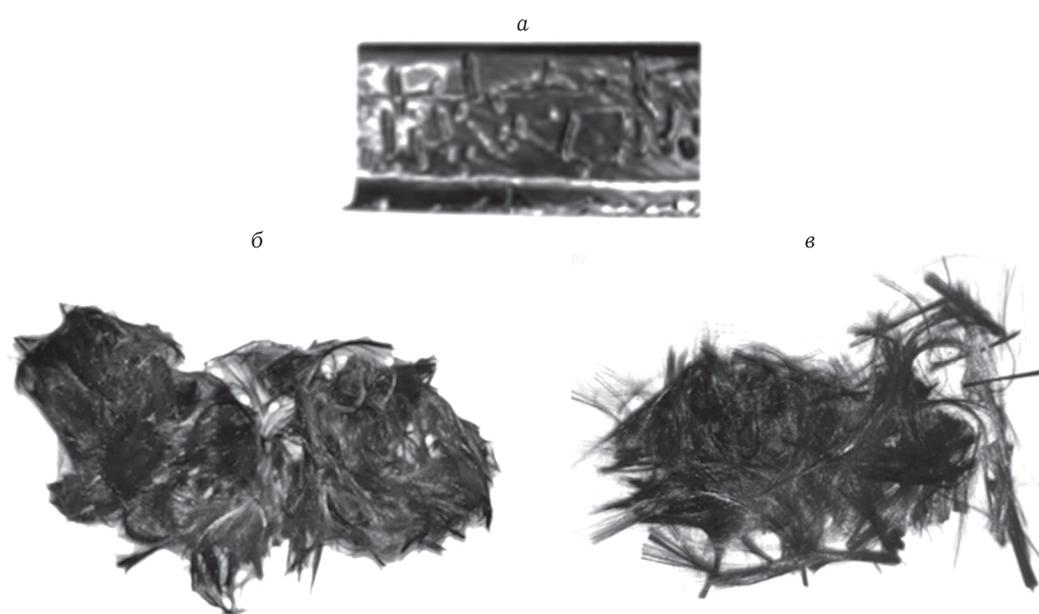


Рис. 4. Исходный образец углепластика (а) и выделенные из него углеродные волокна при сольволизе в среде нефтяного (б) и каменноугольного (в) пекков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Oliveux G., Dandy L., Leeke G. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties // *Progress in Materials Science*. 2015. Vol. 72. P. 61–99.
- 2 Kumar S., Krishnan S. Recycling of carbon fiber with epoxy composites by chemical recycling for future perspective: A review // *Chemical Papers*. 2020. Vol. 74. P. 3785–3807.
- 3 Kim Young Nam, Kim Young-O., Kim Seong Yun, Park Min, Yang Beomjoo, Kim Jaewoo, Jung Yong Chae. Application of supercritical water for green recycling of epoxy-based carbon fiber reinforced plastic // *Composites Science and Technology*. 2019. Vol. 173. P. 66–72.
- 4 Hyde J., Lester E., Kingman S., Pickering S., Wong K. Supercritical propanol, a possible route to composite carbon fibre recovery: A viability study // *Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf.* 2006. Vol. 37, No. 11. P. 2171–2175.
- 5 Braun D., von Gentzow W., Rudolf A. P. Hydrogenolytic degradation of thermosets // *Polym. Degrad. Stab.* 2001. Vol. 74. P. 25–32.
- 6 Кабак А. С., Андрейков Е. И., Первова М. Г., Койтов С. А., Селезнев А. М. Утилизация термореактивных полимеров на основе эпоксидной смолы путем термического сольволиза в среде каменноугольного пека с получением химического сырья // *Химия уст. развития*. 2018. Т. 26, № 2. С. 135–140.
- 7 Андрейков Е. И., Кабак А. С., Бейлина Н. Ю., Мишкин С. И. Исследование рециклинга углеродных волокон путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов с применением каменноугольного пека // *Химия уст. развития*. 2018. Т. 26, № 6. С. 571–576.
- 8 РФ Пат. № 2600637, 2016.
- 9 Russo C., Ciajolo A., Stanzione F., Tregrossi A., Oliano M., Carpentieri A., Apicella B. Investigation on chemical and structural properties of coal- and petroleum-derived pitches and implications on physico-chemical properties (solubility, softening and coking) // *Fuel*. 2019. Vol. 245. P. 478–487.
- 10 Бабенко Э. М., Ильина М. Н., Плевин Г. В. Исследование пиролизных пеков как связующих и пропитывающих материалов для производства графитированных электродов // *Химия твердого топлива*. 1981. № 4. С. 117–122.
- 11 Kershaw J. R., Black K. J. T. Structural characterization of coal-tar and petroleum pitches // *Energy & Fuels*. 1993. No. 7. P. 420–425.
- 12 Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Красникова О. В., Первова М. Г. Пиролиз полистирола в каменноугольном и пиролизном пеках // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, № 1. С. 93–102.
- 13 Сафаров Л. Ф. Термический сольволиз поликарбоната в каменноугольном пеке: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2017. 122 с.
- 14 Kumagai S., Ono S., Yokoyama S., Kameda T., Yoshioka T. Fate of bisphenol A pyrolysates at low pyrolytic temperatures // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol. 125. P. 193–200.