

УДК: 678; 66-978
DOI 10.26456/vtchem2020.4.14

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПИРОЛИЗА СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов

Тверской государственной технической университет, Тверь

В данной работе представлено исследование кинетики процесса термодеструкции полимеров. Процесс пиролиза полиэтилена высокого давления и сшитого полиэтилена изучался методом термогравиметрии. Для определения кинетической модели деструкции и параметров Аррениуса разложение образцов проводилось с различной скоростью нагрева (2,5; 5 и 10 К/мин). В ходе моделирования процесса пиролиза была определена наиболее адекватная модель: термодеструкция включает две последовательные стадии с автокатализом на первой стадии. Энергии активации деструкции полиэтилена составили 111 и 91 кДж/моль для первой и второй стадии соответственно. В случае сшитого полиэтилена – 175 и 308 кДж/моль.

Ключевые слова: термодеструкция, пиролиз, сшитый полиэтилен, термогравиметрия, кинетическая модель

Пластиковые изделия из сшитого полиэтилена используются с 1970-х годов. Они применяются в основном для изготовления пластиковых труб и кабельной изоляции [1]. Данный полимер обладает рядом ценных технологических характеристик: высокие электроизоляционные свойства, термостойкость, стабильность размеров и устойчивость к растрескиванию при воздействии окружающей среды [2-3].

Высокие эксплуатационные свойства и наличие трехмерной структуры у сшитого полиэтилена приводят к невозможности утилизации отходов его производства и бракованных изделий традиционными методами для термопластичных полимеров [4, 5]. В настоящее время основными методами утилизации данных видов полимерных отходов, применяемыми в промышленности, являются сжигание и захоронение [6-8].

В связи с ростом цен на первичные природные ресурсы, используемые при производстве сшитого полиэтилена, промышленные предприятия стремятся снизить расходы за счет вторичной переработки полимеров. Существующие в настоящее время лабораторные методы переработки отходов сшитого полиэтилена по разным причинам не

позволяют создать эффективный метод переработки данного вида отходов в промышленном масштабе [9].

Разрабатывается несколько направлений промышленной реализации процесса переработки отходов сшитого полиэтилена. В их основе лежит принцип воздействия на сшивки различными факторами для разрушения трехмерной сетчатой структуры, что приведет к изменению физико-химические свойства полимера, и придаст ему некую термопластичность, свойственную исходному полиэтилену [5, 10-12].

Экспериментальная часть

В данной работе исследован процесс термодеструкции полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и сшитого полиэтилена методом термогравиметрии. Кинетика процесса разложения исследовалась на термовесах TG 209 F1 (NETZSCH) с различной скоростью нагрева (2,5; 5 и 10 °С/мин). В качестве исходного сырья использовалась полиэтиленовая пленка сельскохозяйственного назначения (ПЭВД марка СТ 10604-007) и трубы из сшитого полиэтилена (марка РЕ-ха).

Термогравиметрический анализ проводился при следующих условиях: нагрев образца с 35 до 600 °С с различной скоростью, затем выдержка 15 минут при 600 °С. Процесс проводился в инертной среде (скорость подачи аргона 40 мл/мин). Масса образца не более 10 мг. Материал тигля для анализа – алюминий.

Обработка экспериментальных данных термогравиметрии проводилась с использованием программного обеспечения «NETZSCH Thermokinetics 3.1» по модель-независимым методам Фридмана (дифференциальный метод) и Озавы-Флинна-Уолла (интегральный метод) [13].

Для определения кинетической модели процесса деструкции был использован метод нелинейной регрессии [14, 15]. Нелинейная регрессия позволяет выполнить прямое приближение к экспериментальным данным без преобразований, меняющих структуру ошибок.

Значение регрессии вычисляется методом Рунге-Кутта 5-й степени с использованием встроенной формулы Принса-Дорманда (Prince-Dormand) для автоматической оптимизации количества значащих цифр. Чтобы минимизировать отклонение и сумму их квадратов, использована улучшенная версия гибридной процедуры [16].

Статистическое сравнение различных моделей проводилось с использованием критерия Фишера, согласно которому должно выполняться условие $F_{exp} < F_{crit}$, где F_{exp} – критерий Фишера, F_{crit} – статистический квантиль.

Результаты и обсуждение

Процесс деструкции полимеров является сложным процессом, включающим первичные реакции расщепления углеводородной цепи с образованием предельных и непредельных углеводородов меньшей молекулярной массы, а также вторичные - дегидрирования, циклизации, конденсации и т.п.

На рисунках 1 и 2 представлены экспериментальные данные термогравиметрического исследования процесса пиролиза исследуемых образцов полимеров. Начало процесса потери массы для исследуемых образцов составляет выше 400°C. Исследуемые полимеры разлагаются практически полностью. Остаточная масса образцов ПЭВД и сшитого полиэтилена составляет менее 1%, что может свидетельствовать об отсутствии процессов смоло- и коксообразования.

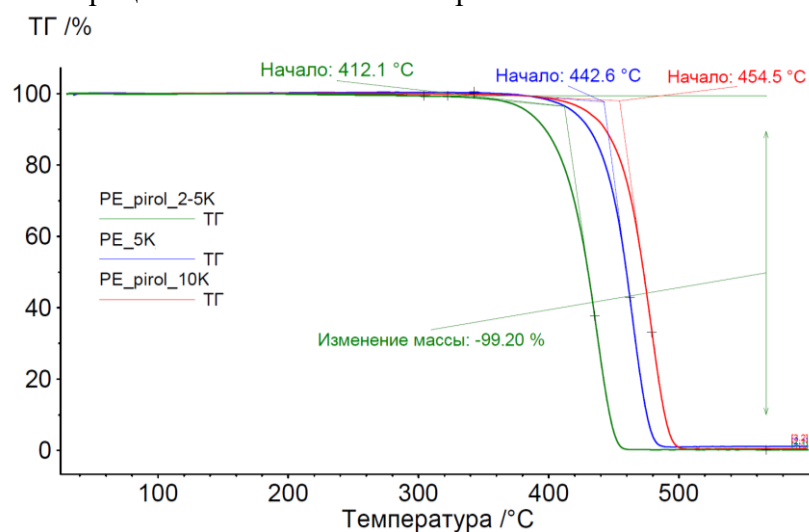


Рис. 1. График потери массы образцами полиэтилена от температуры при разной скорости нагрева (2,5; 5; 10 К/мин)

Так как степень разложения образцов полиэтилена и сшитого полиэтилена не зависит от скорости нагрева, то можно утверждать, что в процессе пиролиза отсутствуют параллельные конкурирующие стадии.

Согласно дифференциальным кривым потери массы (рис. 3 и 4), для образцов сшитого и несшитого полиэтилена наблюдается один пик потери массы, что подтверждает протекание процесса пиролиза в одну стадию.

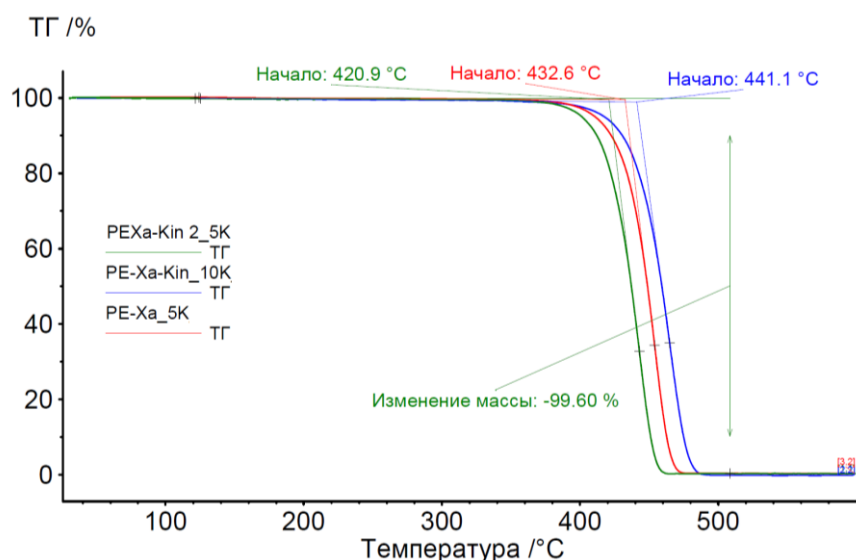


Рис. 2. График потери массы образцами сшитого полиэтилена от температуры при разной скорости нагрева (2,5; 5; 10 К/мин)

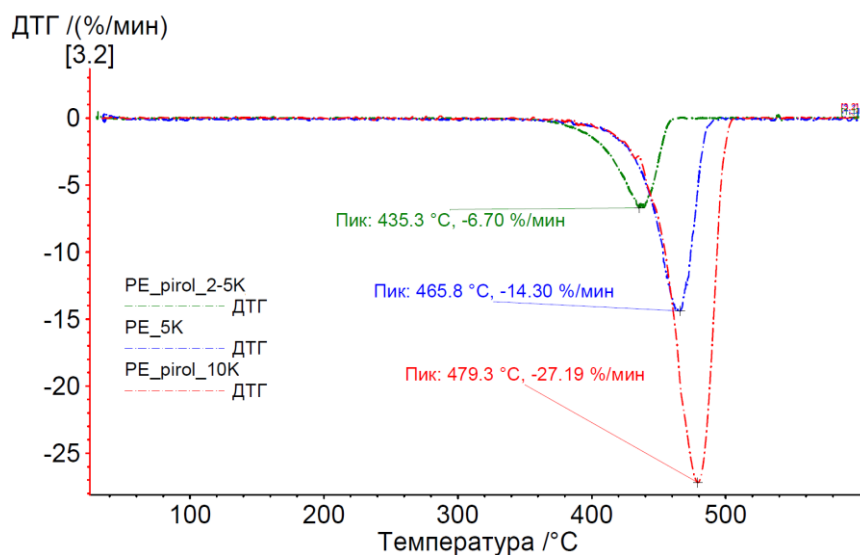


Рис. 3. Дифференциальные кривые потери массы образцами полиэтилена от температуры при разной скорости нагрева (2,5; 5; 10 К/мин)

Данные термогравиметрических кривых потери массы были проанализированы «модель-независимыми» методами для определения кинетических параметров (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) процесса пиролиза. С помощью этих методов могут быть получены начальные значения кинетических параметров без определения кинетической модели.

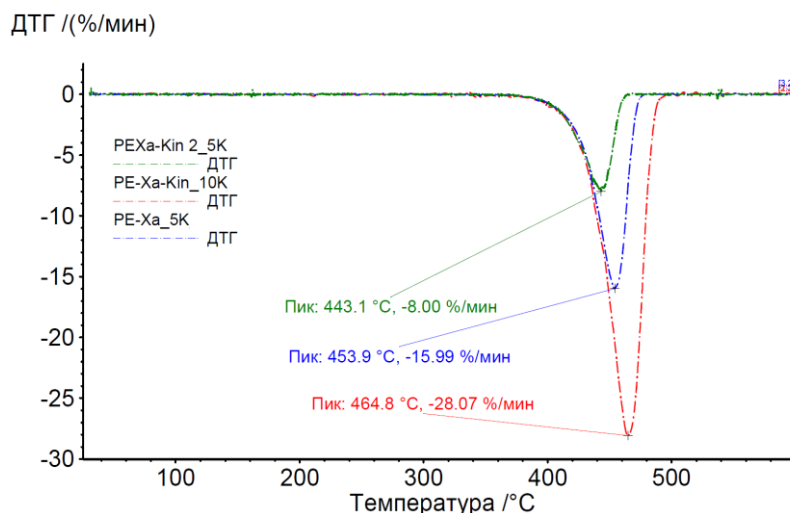


Рис. 4. Дифференциальные кривые потери массы образцами полиэтилена от температуры при разной скорости нагрева (2,5; 5; 10 К/мин)

Графики зависимости логарифма скорости нагрева образцов от обратной температуры по методу Фридмана представлены на рис. 5 и 6. Для термодеструкции полиэтилена в начальный момент процесса линии, соединяющие экспериментальные точки (область $0,02 \leq x \leq 0,1$), имеют больший угол наклона к оси абсцисс, чем линии изоконверсии. Это может свидетельствовать о том, что начало процесса активировано автокаталитически или о протекании перекрывающихся реакций.

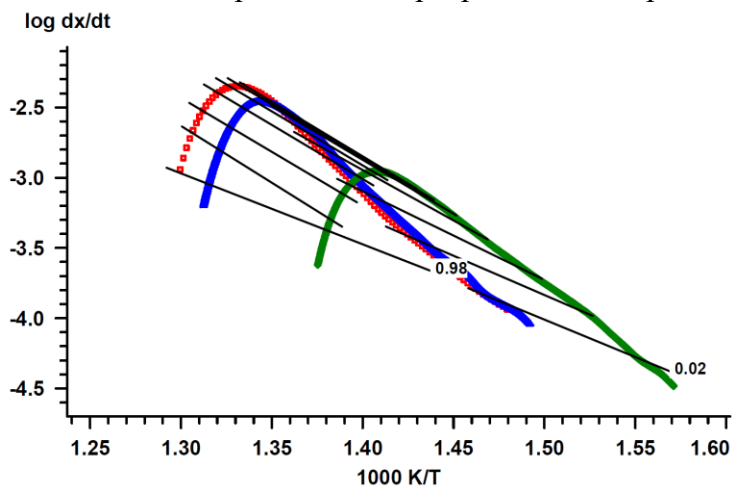


Рис. 5. Кинетические кривые для образца полиэтилена в координатах $\log da/dt-1000/T$, полученные с использованием метода Фридмана

В случае пиролиза сшитого полиэтилена линии, соединяющие экспериментальные точки, имеют тот же угол наклона к оси абсцисс,

линии, соединяющие экспериментальные точки (область $0,02 \leq x \leq 0,1$), имеют тот же угол наклона к оси абсцисс, что и линии изоконверсии, что может подтверждать протекание реакций n – порядка.

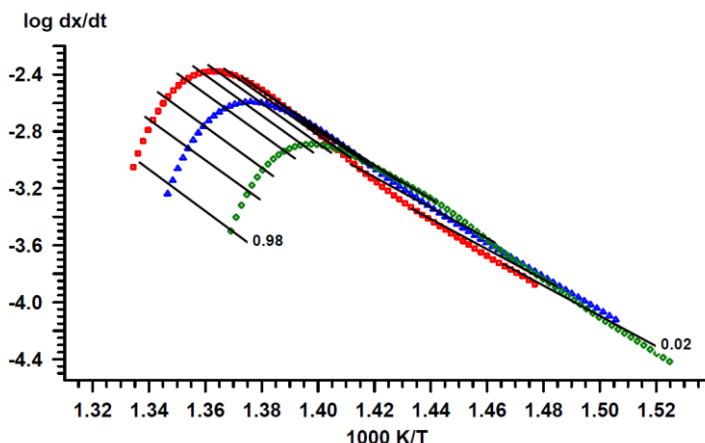


Рис. 6. Кинетические кривые для образца сшитого полиэтилена в координатах $\log dx/dt-1000/T$ (метода Фридмана)

Методом Фридмана (рис. 7а) и Озавы-Флинна-Уолла (рис. 7б) на основе кривых изоконверсии были рассчитаны значения энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя процесса разложения по полиэтилена. Полученные значения кинетических параметров уравнения Аррениуса по двум методам имеют достаточно хорошую сходимость. На графиках наблюдается перегиб значения энергии активации при степени превращения 0,4, что может свидетельствовать о протекании двухстадийного процесса деструкции полиэтилена.

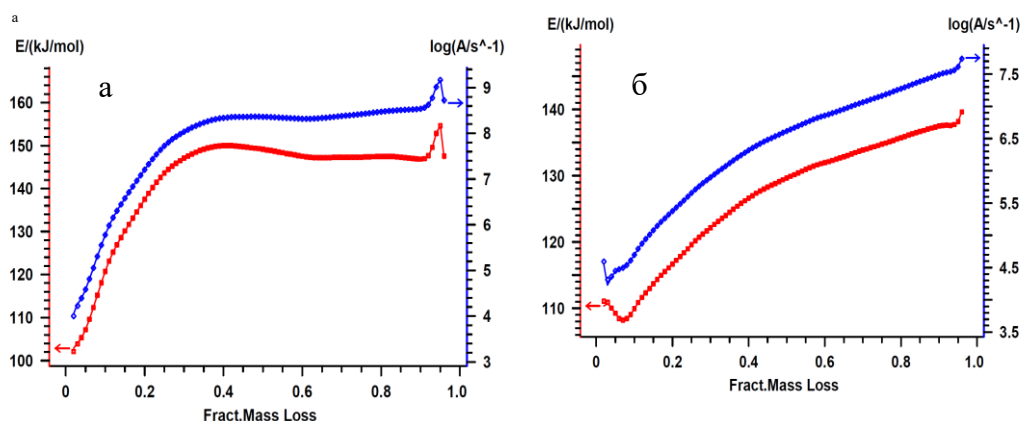


Рис. 7. Зависимость энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя от частичной потери массы образца полиэтилена: (а) метод Фридмана; (б) метод Озавы-Флинна-Уолла

Также в случае разложения сшитого полиэтилена наблюдается перегиб кривой изменения энергии активации от частичной потери при степени превращения порядка 0,35 (рис. 8), соответственно можно говорить о протекании процесса пиролиза в две стадии.

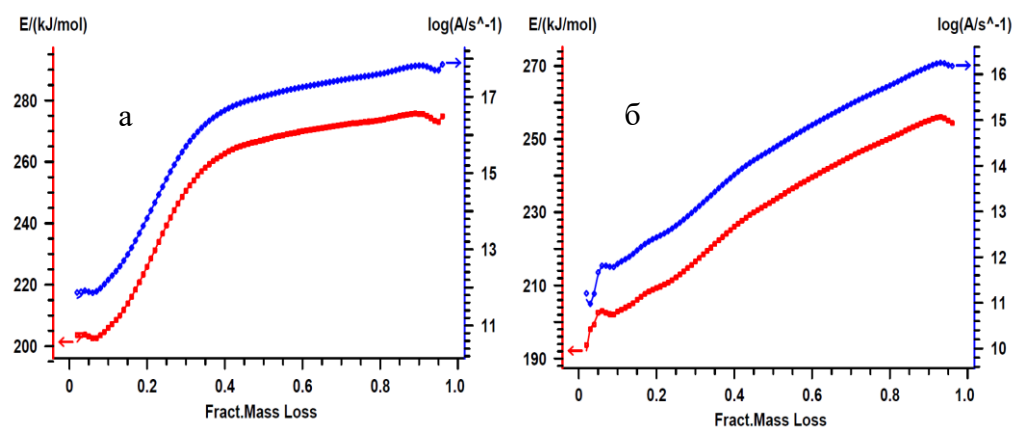
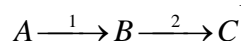


Рис. 8. Зависимость энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя от частичной потери массы образца сшитого полиэтилена: (а) метод Фридмана; (б) метод Озавы-Флинна-Уолла

Для определения кинетических параметров каждой стадии по отдельности и модели процесса термодеструкции сшитого и несшитого полиэтилена был использован метод нелинейной регрессии. Необходимые начальные кинетические параметры для моделирования были определены на основании данных «модель-независимых» методов. Данные методы не дают возможности определить порядок реакции каждой стадии, поэтому в качестве исходных значений были приняты равными единице. Значение остаточной массы образца известно из термогравиметрических кривых.

На основании выдвинутых выше предположений, был протестирован ряд кинетических моделей, среди которых лишь одна кинетическая модель статистически достоверно (удовлетворяет условию $F_{\text{exp}} \leq F_{\text{crit}}$ с уровнем значимости 95% и количеством степеней свободы 3034) описывает процесс термодеструкции сшитого и несшитого полиэтилена.

Полученная кинетическая модель включает две последовательные стадии с автокатализом на первой стадии:



Согласно полученной модели процесс состоит из последовательных стадий, что соответствует радикальному механизму разложения полимера с уменьшением молекулярной массы образующихся углеводородных продуктов [17]. Наличие автокатализа

на первой стадии может быть связано с тем, что на концевых группах макромолекул, содержащих атомы кислорода, в ходе гомолитического разрыва связи образуются активные центры (радикалы), ускоряющие процесс деструкции.

Кинетические параметры процесса пиролиза сшитого и несшитого полиэтилена представлены в таблице 1. Статистическая оценка полученных кинетических параметров представлена в таблице 2.

Таблица 1

Кинетические параметры процесса пиролиза образцов полиэтилена, полученные методом нелинейной регрессии

Параметр		Значение	
		полиэтилен	сшитый полиэтилен
энергия активации E_a , кДж/моль	стадия 1	111	175
	стадия 2	91	308
Логарифм предэкспоненциального множителя $\lg A$, c^{-1}	стадия 1	4,51	10,23
	стадия 2	4,83	19,99
порядок реакции n	стадия 1	0,25	0,67
	стадия 2	1,07	0,80
логарифм константы автокатализа $\lg K_{cat}$	стадия 1	1,76	0,22
вклад в потерю массы, %	стадия 1	0,47	0,20
	стадия 2	0,53	0,80

С учетом полученной модели процесса были составлены уравнения скорости термодеструкции (при условии $C_{a0}=0,9999$; $C_{b0}=0,00009$; $C_{c0}=0,00001$):

$$\frac{dC_a}{d\tau} = -A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot C_a^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot C_b)$$

$$\frac{dC_b}{d\tau} = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot C_a^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot C_b) - A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \cdot C_b^n$$

$$C_c = 1 - C_a - C_b$$

Параметр	Значение	
	полиэтилен	сшитый полиэтилен
Сумма наименьших квадратов (с учетом математического веса)	0,63	0,258
Математический вес	$=1/(Y^2_{max}+Y^2_{min})$	$=1/(Y^2_{max}+Y^2_{min})$
Коэффициент корреляции	0,9996	0,9998
Среднеквадратичное отклонение	$4,96 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$

Графическое описание процесса пиролиза несшитого и сшитого полиэтилена с учетом кинетической модели представлено на рис. 9 и 10 соответственно.

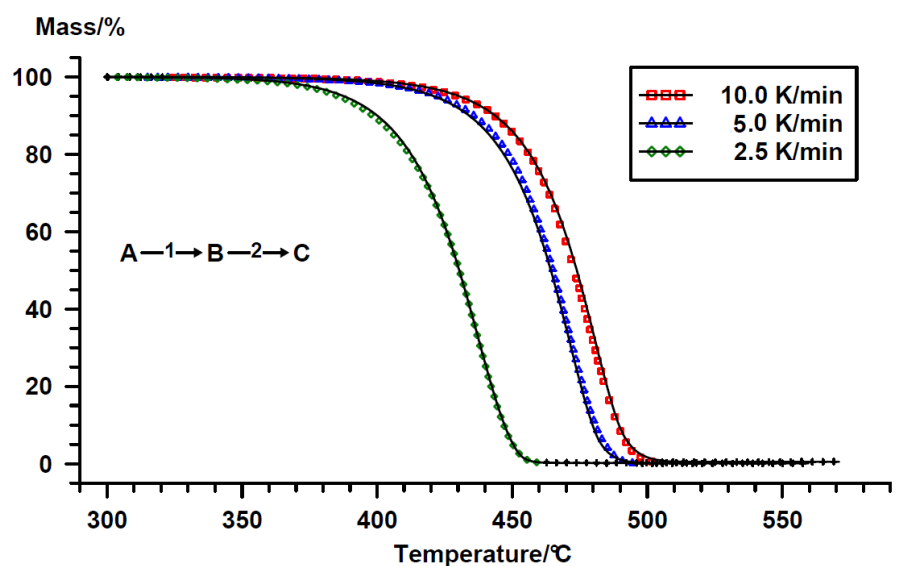


Рис. 9 – График потери массы образцами полиэтилена от температуры при различной скорости нагрева. Кривые – расчетные данные по полученной модели, точки – экспериментальные данные

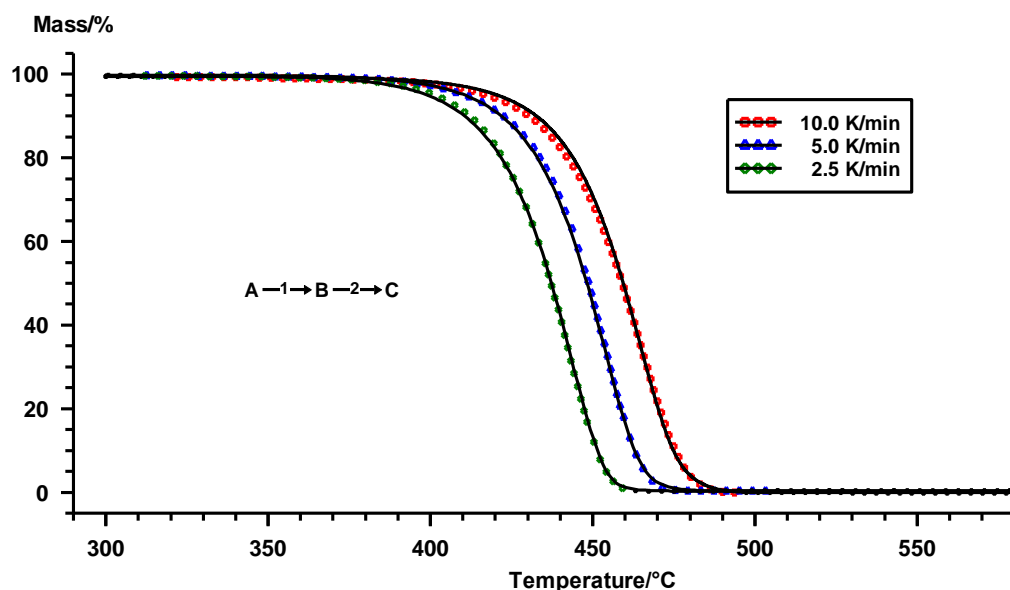


Рис. 10. График потери массы образцами сшитого полиэтилена от температуры при различной скорости нагрева. Кривые – расчетные данные по полученной модели, точки – экспериментальные данные

Выводы

В результате кинетического моделирования процесса деструкции полиэтилена высокого давления и сшитого полимера было установлено, что одинаковая модель, состоящая из двух последовательных стадий, применима к обоим процессам. Это может быть связано с тем, что ПЭВД и сшитом полиэтилене присутствуют третичные атомы углерода. В структуре ПЭВД они образуются в результате реакций передачи цепи на полимер в ходе его синтеза. В сшитом полиэтилене третичные атомы углерода формируются в ходе образования сшивок между макромолекулами полиэтилена.

Более высокие значение энергии активации для процесса разложения сшитого полиэтилена связано с тем, что в сшитом полимере силы межмолекулярного взаимодействия выше, чем в полиэтилене высокого давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (№ 19-08-00188).

Список литературы

- 1 Carosena Meola; Luigi Nele; Luca Giorleo Technological characterisation of thermoshrink cross-linked polyethylene by destructive and non-destructive techniques // J of Materials Processing Technology, 2003, № 133 (3), P. 353-358.

- 2 Sun, F., Bai, S. and Wang, Q. Structures and properties of waste silicone cross-linked polyethylene de-cross-linked selectively by solid-state shear mechanochemical technology // *J Vinyl Addit Technol*, 2019, № 25, P. 149-158.
- 3 Xing, Zhe; Wu, Guozhong; Huang, Shirong; Chen, Shimou; Zeng, Hongyan Preparation of microcellular cross-linked polyethylene foams by a radiation and supercritical carbon dioxide approach // *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, № 47(2), P. 281-289.
- 4 Marcilla A., Ruiz-Femenia R., Hern'andez J., and Garc'a-Quesada J.C., Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene. // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*, 76(1-2) (2006) 254-259.
- 5 Hong-shik Lee; Ju Hyeong Jeong; Hang-Kyu Cho; Chong Min Koo; Soon Man Hong; Hwayong Kim; Youn-Woo Lee A kinetic study of the decross-linking of cross-linked polyethylene in supercritical methanol // *Polymer Degradation and Stability*, 2008, № 93(12), P. 2084-2088.
- 6 Goto T. Selective decomposition of the siloxane bond constituting the crosslinking element of silane-crosslinked polyethylene by supercritical alcohol. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. № 109(1) P. 144-151.
- 7 R. van Krieken, D.P. Serrano, J. Aguado, R. Garcia, C. Rojo Thermal and catalytic cracking of polyethylene under milder condition // *J Anal Appl Pyrolysis*, 2001 № 58-59, P. 127-142/
- 8 Miskolczi N., Bartha L., Gy Deak Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks // *Polym Degrad Stab*, 2006 № 91, P. 517-526.
- 9 Yuying Du, Xuguang Jiang et al. TG-DSC and FTIR study on pyrolysis of irradiation cross-linked polyethylene / // *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, № 19(4), P. 1400-1404
- 10 M. Manos, I.Y. Yusof, N.H. Gangas, N. Papayannakos Tertiary recycling of polyethylene to hydrocarbon fuel by catalytic cracking over aluminum pillared clays // *Energy Fuels*, 2002, № 16, P. 485-489
- 11 Toshiharu Goto, Shingo Ashihara, Takanori Yamazaki, et al, Continuous Process for Recycling Silane Cross-Linked Polyethylene Using Supercritical Alcohol and Extruders // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, № 50(9), P. 5661-5666
- 12 Fortman David J., Brutman Jacob P., De Hoe Guilhem X., et al. Approaches to Sustainable and Continually Recyclable Cross-Linked Polymers // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, № 6(9), P. 11145-11159
- 13 Budrugaec P. Differential Non-Linear Isoconversional Procedure for Evaluating the Activation Energy of Non-Isothermal Reactions // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. V. 68. № 1. P. 131-139.
- 14 Kaisersberger E., Opfermann J. Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC // *Thermochimica Acta*. 1991. V. 187. P. 151-158
- 15 Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin S. et al. Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, method and results // *Thermochimica Acta* 2000. V. 355. N 1-2. P. 125-143

- 16 Marquardt D. An Algorithm for Least-Squares Estimation of nonlinear parameters // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. 1963. V. 11. № 2. P. 431–441.
- 17 Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. с англ. / Под ред. Рафикова С.Р. М.: Мир, 1967

Об авторах:

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры Химии и технологии полимеров Тверского государственного технического университета, e-mail: tschalov_k@mail.ru

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: pn-just@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: sulman@online.tver.ru.

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета, e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

RESEARCH OF THE KINETICS OF PYROLYSIS OF CROSS-LINKED POLYETHYLENE AND HDPE

K.V. Chalov, Yu.V. Lugovoi, M.G. Sulman, Yu.Yu. Kosivtsov

Tver State Technical University, Tver

This paper presents a study of the kinetics of the process of thermal degradation of polymers. The pyrolysis process of high-pressure polyethylene and cross-linked polyethylene was studied by thermogravimetry. To determine the kinetic model of destruction and Arrhenius parameters, the samples were decomposed at different heating rates (2.5, 5, and 10 K / min). During the simulation of the pyrolysis process, the most adequate model was determined: thermal degradation includes two consecutive stages with autocatalysis at the first stage. The activation energies of polyethylene degradation were 111 and 91 kJ/mol for the first and second stages, respectively. In the case of cross-linked polyethylene – 175 and 308 kJ/mol.

Keywords: *thermal degradation, pyrolysis, cross-linked polyethylene, thermogravimetry, kinetic model*