

УДК 541.64:678.6

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ СКРАПОВ НАТУРАЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Д.О. Шаповалов¹, С.М. Зыбайло², В.В. Ведь³

¹аспирант кафедры оборудования химических производств, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина, e-mail: shapovalov.d.o@gmail.com

²кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химии и технологии переработки эластомеров, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина, e-mail: zybaylo@rambler.net

³старший преподаватель кафедры оборудования химических производств, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина, e-mail: vvved@mail.ru

Аннотация. В работе изучалась кинетика эпексидирования отходов производства натурального каучука надуксусной кислотой полученной *in situ* из раствора перекиси водорода и уксусной кислоты в двухфазной среде вода-ксилол. Были определены константы реакции и энергия активации. Показана незначительная степень побочных реакций.

Ключевые слова: Эпексидирование, надуксусная кислота, скрап натурального каучука, кинетика.

STUDIES ON THE KINETICS OF EPOXIDATION OF NATURAL RUBBER SCRAP

Denis Shapovalov¹, Sergey Zybaylo², Victor Ved³

¹Postgraduate student of chemical production equipment department, State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: shapovalov.do@gmail.com

²Ph.D., senior researcher of chemistry and processing of elastomers department, State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: zybaylo@rambler.ru

³Senior lecturer of chemical production equipment department, State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: vvved@mail.ru

Abstract. The kinetics of epoxidation of natural rubber production waste by peracetic acid generated *in situ* from hydrogen peroxide and acetic acid solution in biphasic system water-xylene were studied. The rate constants and the activation energy were found. Insignificant level of side reactions was shown.

Keywords: Epoxidation, peracetic acid, natural rubber scrap, kinetics.



Введение. В наше время известным отходом производства натурального каучука является скрап, то есть каучук, который не соответствует установленным стандартам [1]. Примером скрапа являются: чашечные сгустки (cup lumps), коагулум (field coagulum), низкомолекулярный каучук (low-molecular weight scrap). Отходы производства натурального каучука почти не используются промышленностью, имеют низкую цену и высокую склонность к деструкции кислородом воздуха. Перспективным является их модификация, для создания новых типов продуктов на основе скрапа с улучшенными физико-химическими и технологическими свойствами [2].

Известны следующие виды химической модификации: без присоединения новых атомов, с присоединением новых химических групп, с присоединением другого полимера с образованием макромолекулы [3,4]. Одним из распространенных методов модификации с образованием новых химических групп является эпоксидование [3]. На данный момент известны следующие методы для эпоксидования эластомеров в различных органических средах или водных системах «латексах», например: обработка органическими или неорганическими надкислотами в присутствии различных катализаторов изготовленных заранее или *in situ*, полимеризация мономеров, содержащих оксирановые группы, обработка хлорной водой вместе со щелочами и т.д [4]. Ввиду непрактичности, сложности и высокой стоимости большинство из них имеют лабораторный характер и не нашли широкого применения в промышленности.

Продукты на основе эпоксидованного скрапа каучука могут быть эффективно использованы в промышленном производстве благодаря таким своим качествам, как высокая маслостойкость, повышенная адгезия, улучшенная износостойкость, высокие демпфирующие и вязкоупругие свойства, пониженное сопротивление качению, повышенное "мокрое" сцепление, улучшенная совместимость с полярными полимерами, низкая газопроницаемость [4]. Также, эпоксидованный скрап каучука может быть использован как ингредиент резиновых смесей (шины, изделия специального назначения, изделия с улучшенными свойствами), растворных композиций (клеи, герметики, покрытия для защиты оборудования от коррозии при его транспортировке или консервации), латексов для модификации битумов [5].

Цель работы. Задача исследований состояла в изучении кинетики процесса эпоксидования скрапа натурального каучука, для получения новых модифицированных продуктов с широкой областью применений.

Материал и результаты исследований. Авторами был предложен способ эпоксидования низкомолекулярного скрапа натурального каучука

[6]. В данной работе для эпоксицирования использовали окисление двойных связей перуксусной кислотой, образованной *in situ* в водном растворе с пероксидом водорода по реакции Прилежаева [5,6]. Смесь перекиси водорода и уксусной кислоты в низких концентрациях использовалась по ряду причин:

- 1) высокая окислительная способность смеси [7];
- 2) высокая селективность реакции по сравнению с другими органическими надкислотами [8];
- 3) экологичность и низкая стоимость реагентов;
- 4) невысокие концентрации перекиси соответствуют условиям пожарной безопасности.

Для эпоксицирования скрап растворяли в органическом растворителе, так как реакция протекает значительно быстрее в растворе, чем на поверхности каучуковой крошки [7]. Для проведения процесса растворителем был выбран ксилол нефтяной по следующим причинам:

- 1) ксилол является хорошим растворителем для скрапа исходя из значения параметра взаимодействия натурального каучука с ним $\mu=0,347$ [9];
- 2) низкая ПДК, низкая летучесть;
- 3) равновесная температура перегонки с водой находится в диапазоне температур реакции.

Реакция протекает в две стадии (рисунок 1). На первой стадии происходит образование сильного окислителя – перуксусной кислоты, на второй стадии надкислота вступает в реакцию с двойными связями полимера с образованием эпоксидного кольца.

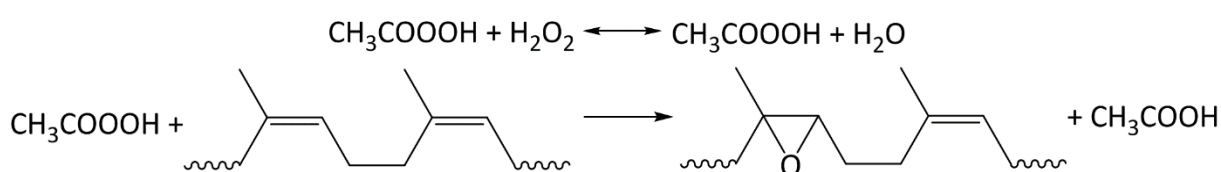


Рисунок 1 – Стадии эпоксицирования звеньев изопрена в скрапе натурального каучука

Полученные по способу [5] продукты анализировались количественно титрометрическим путем по методике [10] для определения изменения концентрации двойных связей во время реакции. Качественный анализ продуктов осуществлялся при помощи ИК-спектроскопии. Наличие эпоксидных групп было подтверждено присутствием пиков поглощения в диапазоне $950\text{-}840\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах продуктов, соответствующих валентным колебаниям эпоксидного кольца [5,11]. Наличие незначительных пиков поглощения при 1650 см^{-1} и в диапазоне $3400\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ соответствует -ОН

группам и свидетельствует о протекании незначительного количества побочных реакций. Кроме того, обнаружено малое количество кислотных карбонильных групп кетонного и альдегидного типов.

Исходя из данных [4,8] реакция эпексидирования является реакцией второго порядка. Так как стадия формирования перекислоты является лимитирующей скоростью эпексидирования реакцией и предполагая, что концентрация уксусной кислоты почти не меняется в процессе, то кинетическое уравнение будет иметь вид (1). На основе того, что уксусная кислота постоянно регенерируется в результате реакции эпексидирования, равновесная константа формирования надуксусной кислоты $K_{рав} \approx 2$, а константа диссоциации незначительна $K_{AcOH} \approx 1,73 \cdot 10^{-5}$ [12,13], концентрацию кислоты можно считать постоянной.

$$\frac{d[O]}{dt} = k([H_2O_2]_0 - O) \cdot [CH_3COOH]_0 \quad (1)$$

где, $[O]$ – концентрация эпексидных групп в моль/л; $[H_2O_2]_0$ – исходная концентрация перекиси водорода в моль/л; $[CH_3COOH]_0$ – начальная концентрация уксусной кислоты в моль/л; k – константа реакции второго порядка в л·моль⁻¹·с⁻¹.

Интегрируя уравнения (1) получим выражение (2).

$$\ln([H_2O_2]_0 - O) = -k \cdot [CH_3COOH]_0 \cdot t + \ln[H_2O_2]_0 \quad (2)$$

На основании уравнения (2) построены кривые зависимости $\ln([H_2O_2]_0 - O)$ от времени t при температурах реакции 89°C и 93°C (рисунок 2). Отклонение от линейности на кривых объясняется протеканием незначительного количества побочных реакций раскрытия эпексидных групп и разрывами полимерной цепи. Из кривых наклона были рассчитаны константы реакции, значения которых составили $k_1 = 12,11 \cdot 10^{-5}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при 89°C и $k_2 = 13,66 \cdot 10^{-5}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при 93°C.

Основываясь на преобразованном уравнении Аррениуса (3) построен график зависимости $\ln(k)$ от $1/T$ (рисунок 3).

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R \cdot T} \quad (3)$$

Значение энергии активации было найдено по графику и составило $E = 33,4$ кДж = 7,98 ккал.

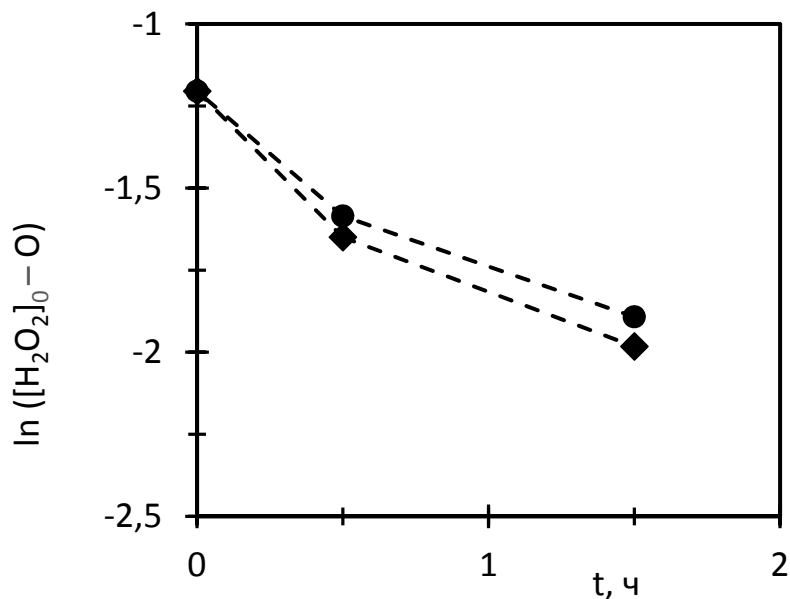


Рисунок 2 – Кривые зависимости $\ln([H_2O_2]_0 - O)$ от времени t при $89^\circ C$ и $93^\circ C$

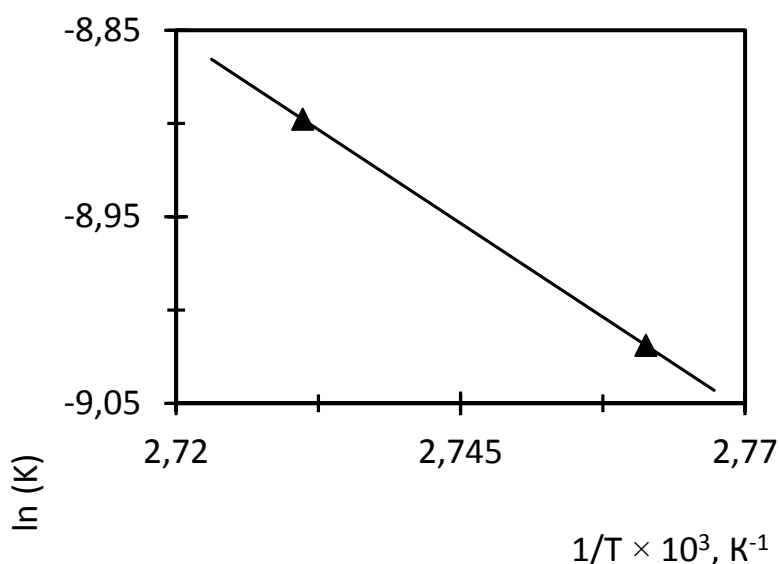


Рисунок 3 – Зависимость $\ln(k)$ от $1/T$.

Вывод. В работе была исследована кинетика процесса эпоксидирования, определены константы реакции при $89^\circ C$ и $93^\circ C$, а также найдено значение энергии активации, что позволяет проводить расчет материального баланса процесса эпоксидирования в заданных условиях.

Перспективным является дальнейшая разработка и аппаратурное оформление процесса согласно предложенной ранее принципиальной технологической схеме [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. ДСТУ ISO 2000:2008. Каучук сирий натуральний. Настанови щодо складання технічних умов на технічний каучук. – Введ. 01.01.2011. – К.: Держспоживстандарт України, 2008. – 3 с.
2. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: Научное издание. – М.: НТЦ "НИИШП", 2008. – 383 с.
3. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. – М.: Наука, 1974. – 322 с.
4. Kwo Han Kiu Study of adhesion properties of natural rubber, epoxidized natural rubber, and ethylene-propylene diene terpolymer-based adhesives: Thesis ... Master of Science: 02.00.06. – Malaysia: Universiti Sains, 2007. – 172 p.
5. Епоксидування натурального каучуку в середовищі вода – ксилол / Д.О. Шаповалов, В.В. Ведь, С.М. Зибайло, В.Л. Юшко // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – №3. – С. 102–106
6. Заявка №а2014.09.104, МПК C08 C19/06. Спосіб епоксидування полідієнів / Д.О. Шаповалов, В.Л. Юшко, С.М. Зибайло 2014.
7. Эпоксидирование жидких каучуков и резиновой крошки перекислотами in situ / Л.В. Ермольчук, В.П. Бойко, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №5. – С. 53-58.
8. Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids – kinetics and side reactions / Z.S. Petrovic, A. Zlatanic, C.C. Lava, S. Sinadinovic-Fiser // European Journal of Lipid Science and Technology. – 2002. – №104. – p. 293–299.
9. Paul J. Flory. Statistical mechanics of swelling of network structures / J. Chem. Phys., – 1949. – Vol. 18, № 1, pp 108-111.
10. Шапиро Д.К. Практикум по биологической химии: 2-е изд. – Минск: Вышэйш. школа, 1976. – 288 с
11. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры молекул: Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Пентина. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с.
12. Jankovic', M., Fister, S.S., 2005. Prediction of the chemical equilibrium constant for peracetic acid formation by hydrogen peroxide / J. Am. OilChem. Soc. – No82, pp 301–303.
13. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и живостей: Справочное пособие/Пер. с англ. По ред. Б.И. Соколова. — 3-е изд., перераб. и доп. — 592 с., — Нью-Йорк, 1977.