

ЛИТЕРАТУРА

1. Lewandowski A. Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitor / A. Lewandowski, M. Galinski // Journal of Power Sources, 2007. - № 173. - P. 822–828.
2. Kotz R. Principles and applications of electrochemical capacitors / R. Kotz, M. Carlen // Electrochimica Acta, 2000. - № 45. - P. 2483-2498.
3. Сичикова Я.О. Дефекти структури та процеси пороутворення у фосфіді індію / Я.О. Сичикова, В.В. Кідалов, Г.О. Сукач // Монографія – Донецьк: Юго-Восток, 2011. – 218 с.
4. Suchikova Y.A. Morphology of porous n-InP (100) obtained by electrochemical etching in HCl solution / Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // Functional Materials. – 2010. – Vol.17, №1. – P. 1 – 4.
5. Сычикова Я.А. Зависимость величины порогового напряжения порообразования фосфида индия от состава электролита / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 5. – С. 1 – 6.
6. Сычикова Я.А. Влияние дислокаций на процесс порообразования в монокристаллах n-InP (111) / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 1. – С. 123 – 126.

УДК 541.64:678.6

СОВМЕЩЕННЫЙ РЕАКЦИОННО-РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

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

С.Н. Зыбайло, кандидат 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: szybaylo@rambler.ru

В.Л. Юшко, доктор технических наук, профессор кафедры оборудования химических производств Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина

Анотация. Предложена схема совмещенного реакционно-разделительного процесса эпоксидирования скрапа натурального каучука в среде вода-ксилол. Дана количественная и качественная оценка результатов химической модификации.

Ключевые слова: совмещенные процессы, отходы производства натурального каучука, эпоксидирование в среде ксилол-вода.

COMBINED REACTIVE-SEPARATION PROCESS EPOXIDATION OF NATURAL RUBBER PRODUCTION WASTE

D.O. Shapovalov, Postgraduate, Chemical Production Equipment Department
State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology",
Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: shapovalov.do@gmail.com

S.N. Zybalyo, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher the Chemistry and Processing of Elastomers DEPARTMENT
State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology",
Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: szybalyo@rambler.ru

V.L. Jusko, Doctor of technical Sciences, Professor of Chemical Production Equipment Department
State Higher Educational Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology",
Dnepropetrovsk, Ukraine

Abstract. The A scheme of combined reactive separation process epoxidation of natural rubber scrap in water-xylene medium was proposed. A quantitative and qualitative assessment of the results of chemical modification was given.

Keywords: combined processes, waste production of natural rubber, epoxidation in xylene-water medium.

Введение. Проблема накопление отходов производства натурального каучука, то есть скрапа, который не соответствует товарным требованиям и установленным на него действующим ISO [1], на данный момент не имеет эффективного решения. Возможным путем выполнения задачи утилизации является химическая модификация скрапа и возврат его в производственный цикл[2]. Одним из распространенных направлений модификации является эпоксидирование [3]. В настоящее время создано и изучено множество методик по проведению эпоксидирования эластомеров в различных органических средах или водных системах «латексах», например: обработка хлорной водой вместе со щелочами, обработка органическими или неорганическими надкислотами в присутствии различных катализаторов приготовленных заранее или *in situ*, полимеризация мономеров содержащих оксирановые группы и т.д. [4-6]. Данные методики по большей части имеют лабораторный характер и малопригодны в промышленности, так как являются непрактичными, сложными и недостаточно гибкими, требуют высоких энергетических затрат и использования катализаторов.

Цель работы. Задача исследования состояла в разработке и исследовании схемы эпексидирования скрапа натурального каучука для придания ему улучшенных технологических свойств, таких как: повышенная маслоустойчивость, низкая газопроницаемость, высокие демпфирующие свойства, высокое сопротивление старению [7-8]. Изучалась возможность проведения совмещенных физико-химических процессов в двухфазной среде вода-ксилол в одном реакционном пространстве при снижении общих энергетических затрат.

Материал и результаты исследований. Предложена следующая схема совмещенного физико-химического процесса модификации натурального каучука с одновременными межфазовыми переходами реагентов и буферной системы вода-растворитель рис.1.



Рисунок 1 Схема процесса

Для проведения реакции выбран эпексидирующий агент в виде водных растворов с низкими концентрациями муравьиной кислоты и перекиси водорода, смесь которых позволяет получить сильный окислитель – надмуравьиную кислоту [9]. Низкие концентрации реагентов повышают общую безопасность процесса и дают возможность обходиться без дозаторов и постепенного добавления веществ. Исходный эластомер выбирался из отходов каучукового производства с низкой молекулярной массой порядка 300 тысяч.

Установка для исследования представляла собой трехголовую колбу снабженную обратным холодильником, термометром и печкой для подогрева, в которую загружались исходные компоненты в заранее выбранных пропорциях исходя из стехиометрических коэффициентов реакции и желаемой степени функционализации.

На основе уравнений Антуана по известным физико-термическим характеристикам исходных веществ рассчитана температура совмещенной перегонки (перегонки в парах воды). Полученные данные использовались для расчета теплового режима двухфазной системы вода-растворитель в реакционном пространстве. Отгонка воды во время синтеза, кроме выполнения естественного перемешивания, позволяла избежать нежелательной гидратации эпексидных групп.

Для качественной оценки результатов проводился анализ ИК спектров пленок толщиной 40-50 мкм исходного скрапа и полученных эпексидированных каучуков на кварцевом стекле в широком диапазоне длин

волн. Особое внимание уделялось полосам поглощения эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных групп. Для количественной оценки использовалось обратное титрование, эпоксидные группы определялись по методике [10], изменение общей ненасыщенности по методике [11].

Вывод. Установлено, что использование совмещенного реакционно-разделительного процесса для эпоксидирования скрапа натурального каучука позволяет решить проблему накопления и утилизации отходов каучукового производства наиболее эффективным способом. Удалось получать продукт с регулируемой степенью функционализации без значительного количества побочных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Official Website of Sabah Rubber Industry Board. – Mode of access: URL : http://www.ligs.sabah.gov.my/?page_id=60&lang=en. – Title from the screen.
2. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: Научное издание. – М.: НТЦ "НИИШП", 2008. – 383 с.
3. Титорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров: Монография. – М.: Химия, 1993. – 303 с.
4. 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.
5. Very efficient epoxidation of 1,4-polybutadiene with the biphasic system methyltrioxorhenium (MTO)-CH₂Cl₂/H₂O₂ / J.R. Gregorio et al. // Macromolecular Rapid Communications – 2000. – №21. – p. 401-403.
6. Chemical Modification of Polydienes in Latex Medium: Study of Epoxidation and Ring Opening of Oxiranes / D. Derouet, S.Mulder-Houdayer, J.C. Brosse // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – № 95. – p. 39–52.
7. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности: информационно-аналитическая база данных: Справочник в 2-х т. – Казань: КГТУ, 2010. – Т1. – 506 с.
8. Synthesis and Characterization of Epoxidized Styrene–Butadiene Rubber/Silicon Dioxide Hybrid Materials / M.A. de Luca, T.E. Machado, R.B. Notti, M.M. Jacobi // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – № 92. – p. 798–803.
9. 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.
10. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
11. Шапиро Д.К. Практикум по биологической химии: 2-е изд. – Минск : Вышэйш. школа, 1976. – 288 с.