

УДК 541.64 : 542.943

Н.И.Федорова, С.А. Семенова

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ОЗОНОМ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ

Утилизация изношенных шин в настоящее время является актуальной экологической проблемой. Наиболее эффективна с точки зрения вторичного использования резиновых отходов их переработка, включающая измельчение с получением крошки различной дисперсности. В данном случае не просто избавляются от отходов, но и вторично используют содержащиеся в них ценное полимерное сырье. Резиновая крошка, полученная измельчением отработанных резиновых изделий, может перерабатываться с применением новых, перспективных технологий, например, совместной гидрогенизации или термическом растворении с углем [1,2]. При использовании измельченной резины в подобных процессах целесообразно проводить предварительную частичную девулканизацию (уменьшение концентрации химических сшивок) поверхностных слоев частиц с целью снижения их термостойкости и средней молекулярной массы. Для этого используют термообработку, ультразвук, специальные химические соединения и другие методы [3]. В качестве одного из таких методов может рассматриваться озонолиз.

Озонирование является одним из способов окислительной деструкции полимеров, главным образом каучуков и резин, ненасыщенные группы макромолекул которых крайне легко реа-

гируют с озоном, в результате чего натуральный каучук и синтетические диеновые полимеры претерпевают быстрое и глубокое изменение. Озонолитическая деструкция протекает по случайному закону в результате атаки озоном двойной связи и последующего распада озонидов [4,5].

Цель данного исследования – установить закономерности накопления функциональных кислородсодержащих групп при озонировании резиновой крошки и выбрать оптимальный режим проведения процесса.

характеристики не изменились.

Озонирование осуществляли во взвешенном слое частиц резины в токе озонокислородной смеси с концентрацией озона 1,5–2% при комнатной температуре. Время озонирования 1, 2 и 3 часа. Образующиеся во время реакции озониды разрушали нагреванием при 140°C в течение 1 часа.

Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидроксилиамином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбок-

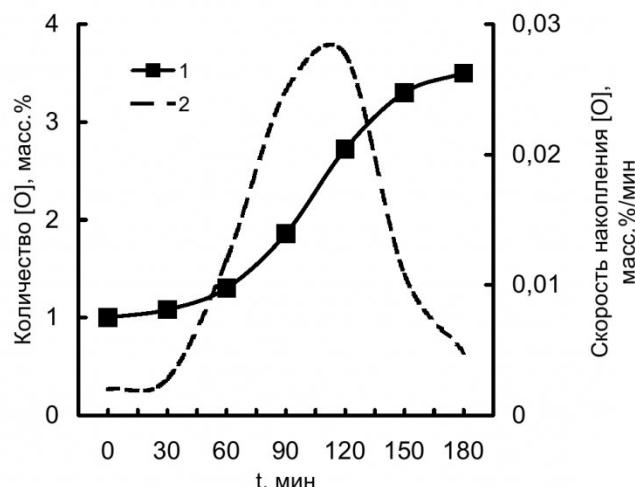


Рис. 1. Кинетика накопления общего кислорода при озонировании резиновой крошки (1); скорость накопления (2)

Объектом исследования служила резиновая крошка изношенных автопокрышек с размером частиц менее 0,2 мм ( $W^a$  0,8%,  $A^d$  4,4%,  $V^{daf}$  62,4%). После озонирования технические

сильных и гидроксильных – ионным обменом с гидрооксидом натрия.

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы “NETZSCH” STA 409, масса

Таблица 1

Характеристика озонированных образцов резины

Образец	Элементный состав, % daf				Суммарный кислород		O/C	H/C
	C	H	S	O	«активный»	«неактивный»		
исходная	90,0	7,5	1,5	1,0	1,0	-	<0,01	1,0
озонированная								
1 час	90,0	7,3	1,4	1,3	1,1	0,2	0,01	0,97
2 час	88,9	7,2	1,2	2,7	0,7	2,0	0,02	0,97
3 час	88,2	7,3	1,0	3,5	0,7	2,6	0,03	0,99

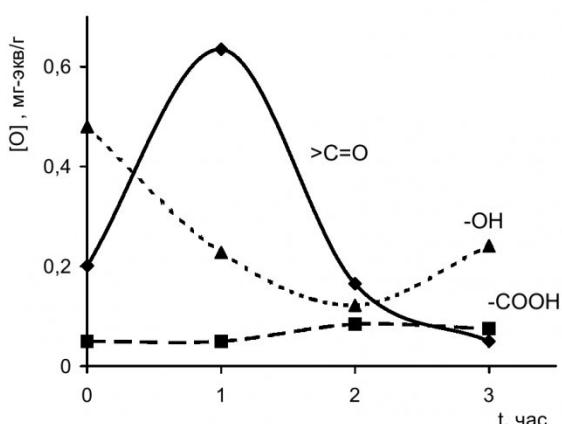


Рис. 2 Кинетика накопления функциональных кислородсодержащих групп в резиновой крошки в процессе окисления озоном

образца 50 мг, тигель – платиново-иридиевый, нагрев до 1000<sup>0</sup>C со скоростью 10<sup>0</sup>C/мин, среда – гелий. В ходе анализа регистрировали потерю массы образца (кривая TG) и скорость потери массы (кривая DTG).

Характеристика исследованных проб резины приведена в табл. 1. При озонировании в органическом веществе (OB) резины происходят окислительные процессы, приводящие к увеличению содержания кислорода при незначительном уменьшении отношения Н/С.

На рис. 1 приведена кинетическая кривая накопления кислорода в органическом веществе резиновой крошки в процессе озонирования. Вид кривой соответствует автокаталитическому радикальному цепному процессу окисления [6,7]. В процессе озонирования наблюдается индукционный период  $\tau_0$ , определяемый точкой пересечения прямолинейного участка кривой накопления кислорода с осью абсцисс, равный 30 мин. В этот период времени скорость окисления постоянная

и имеет минимальное значение. При дальнейшем проведении процесса наблюдается резкое увеличение скорости накопления кислорода до максимального значения после 105 мин озонирования (автокатализ), после чего скорость окислительного процесса падает.

В зависимости от продолжительности процесса озонирования выявлены неоднозначные изменения функционального состава органического вещества резины. В озонированных образцах наблюдается уменьшение содержания кислорода в «активной» форме при одновременном увеличении количества кислородсодержащих групп неидентифицируемых используемыми методами химического анализа (табл. 1). На рис. 2 приведена кинетика накопления функциональных кислородсодержащих групп в зависимости от времени озонирования. Отметим резкое увеличение количества карбонильных групп за первый час окисления и их снижение при дальнейшем проведении процесса.

В работе [5] отмечается, что озонид образовавшийся в результате присоединения озона к С=С-связи полимера, быстро распадается с образованием двух фрагментов – карбонильного соединения и биполярного иона. Далее накапливающиеся в ходе опыта карбонильные группы могут вступать в реакцию с биполярным ионом, образуя полимерные озониды. Повидимому, это и приводит к скачкообразному изменению количества карбонильных групп и увеличение кислорода в «неактивной» форме.

Изучение термостабильности резиновой крошки после озонолитического окисления проводили термогравиметрическим методом. Для характеристики процесса термического разложения резины были выбраны следующие показатели: температуры максимумов основного разложения резины ( $T_{1\max}$  и  $T_{2\max}$ ), скорости разложения в точках перегиба ( $V_{1\max}$  и  $V_{2\max}$ ). Потерю массы ( $\Delta m$ ) рассчитывали в области температур наиболее интенсивного разложения резины, приняв за начальную температуру 200<sup>0</sup>C, а за конечную 600<sup>0</sup>C. Результаты исследования см. табл. 2.

На термограмме исходного образца резины имеются два максимума скорости потери массы при температурах 395 и 485<sup>0</sup>C соответственно. После озонирования, вне зависимости от продолжительности процесса, происходит снижение температуры первого максимума и небольшое увеличение второго. При этом следует отметить увеличение скорости разложения органического вещества резины при обеих температурах. В каж-

Результаты термогравиметрического анализа озонированных образцов резины

Образец	$T_{1\max}$ , 0 <sup>0</sup> C	$T_{2\max}$ , 0 <sup>0</sup> C	$V_{1\max}$ , %/мин	$V_{2\max}$ , %/мин	$\Delta m$ (200- 300 <sup>0</sup> C), %	$\Delta m$ (300- 450 <sup>0</sup> C), %	$\Delta m$ (200- 600 <sup>0</sup> C), %
исходная	395	458	2,8	4,9	2,9	41,0	57,3
озонированная							
1 час	388	461	3,1	5,0	3,6	41,5	58,7
2 час	385	461	3,2	5,2	4,0	43,5	60,6
3 час	386	461	3,2	5,2	3,6	42,8	60,0

Таблица 2

дом исследованном температурном интервале наблюдается увеличение потери массы для всех озонированных образцов, максимальное значение которой приходится на образец, окисленный в течении 2-х часов. Полученные данные говорят о снижении термостабильности

модифицированных проб резины, что связано с образованием при озонолизе широкого спектра различных по термостойкости кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом, полученные результаты по скорости накопления кислорода, изменению

состава и количества кислородсодержащих групп, снижения термостабильности окисленных образцов резины, показывают, что длительность процесса озонирования резиновой крошки можно ограничить двумя часами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бондаренко Н.В., Малолетнев А.С., Головин Г.С., Родэ В.В., Яшина Т.Н. Гидрогенизация угля в смеси с промышленными резиносодержащими отходами в жидкое топливо // Химия твердого топлива, 2001. №1. С. 50-61.
- Андрейков Е.И., Амосова И.С.. Чупахин О.Н. Термическое растворение резиновой крошки в органических растворителях // Химия твердого топлива, 2003. №4. С. 44-50.
- Вольфсон С.А. Вторичная переработка полимеров // Высокомолекулярные соединения, 2000. Том 42. №11. С. 2000-2014.
- Грасси И. Химия процессов деструкции полимеров. -М.: ИИЛ, 1959. 252 с.
- Разумовский С.Д.. Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974. 322 с.
- Кулезнева В.Н. Основы физики и химии полимеров. -М.: Высш. школа, 1977. 248 с.
- Чаушеску Е. Новые исследования в области высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1983. 392 с.

□ Авторы статьи:

Федорова

Наталья Ивановна

- канд. хим. наук., с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей Института угля и углехимии СО РАН

Семенова

Светлана Александровна

- канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии

**УДК 662.749**

**Н.И. Федорова, О.Н. Федяева**

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ ОЗОНОМ

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению процессов воздействия озона на органическое вещество природного углеводородного сырья (нефтей, нефтяных смол, керогенов горючих сланцев, углей и др.), поскольку

его использование позволяет решить ряд теоретических и практических задач. Электрофильные реакции озона с гетероорганическими соединениями (насыщенными сульфидами, производными тиофена, пиррола и фурана) и конденсирован-

ными ароматическими углеводородами [1] приводят к образованию широкой гаммы кислородсодержащих продуктов. В работах [2,3] показана возможность значительного увеличения выхода дистиллятных фракций из нефтей и природных би-

Таблица 1

Характеристика модифицированных образцов смолы

Образцы смолы	Элементный состав, %			H/C	O/C	Функциональный состав, мг-экв/г		
	C	H	S+N+O			C=O	COOH	OH
исходный	82,0	8,0	10,0	1,20	0,09	0,04	0,05	0,27
озонированные								
60 мин	80,4	8,2	11,4	1,22	0,11	0,19	0,02	0,57
120 мин	79,0	8,0	13,0	1,22	0,12	0,11	0,07	0,60
180 мин	78,8	8,0	13,2	1,22	0,13	0,53	0,17	0,44