

для  $\beta$ -ионона  
 $p^T \cdot 10^{-3}$ , кг·м<sup>-3</sup>) = 1,74987 - 2,777 · 10<sup>-4</sup> T (r = 0,99949),  
 $v^T \cdot 10^{-6}$ , м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) = 0,0425 + T/(7,415 · T - 2065,7)  
 $(S^2 = 0,068)$ ,  
 $\eta^T \cdot 10^3$ , Па·с) = -0,2823 + T/(12,928 · T - 3729,0)  
 $(S^2 = 0,7304)$ ,

где Т – температура, К; г – коэффициент корреляции;  $S^2$  – остаточная дисперсия.

Полученные результаты исследований показывают, что, несмотря на одинаковый состав обоих веществ, исследуемые свойства у них далеко не одинаковы вследствие имеющихся различий в строении. Так, наличие циклогексенового кольца у  $\beta$ -ионона приводит к уплотнению структуры и повышению плотности этого вещества. И, наоборот, вязкость  $\beta$ -ионона снижается за счет образования циклогексенового кольца и уменьшения длины цепи молекулы.

□ Авторы статьи:

Герасимова  
Альбина Ивановна  
- канд.хим.наук, доц. каф.  
химии и технологии неор-  
ганических веществ

Коноплева  
Юлия Андреевна  
- студентка ХТФ

Образование образования циклогексенового кольца  $\beta$ -ионона можно представить как происходящую перегруппировку в полиеновом фрагменте  $\phi$ -ионона: разрыв двойной связи  $C_{(9)}=C_{(10)}$  и переход атома водорода от  $C_{(5)}$  к  $C_{(9)}$ . В этом случае энергия перегруппировки будет представлять собой разность между значениями энталпий образования исследованных нами соединений и составлять  $48,1 \pm 3,5$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Значение энергии перегруппировки представляет интерес как величина энергетического вклада перегруппировки в образование циклогексенового фрагмента молекулы и может быть использована в расчетных методах. Значение этой величины будет также способствовать изучению механизма перегруппировки и определению условий синтеза циклогексеновых соединений. Полученные экспериментальные данные по изучаемым свойствам  $\phi$ -и  $\beta$ -иононов могут быть использованы в технологических расчетах получения витамина А.

Герасимова  
Ольга Алексеевна  
- студентка ХТФ

Герасимов  
Петр Акимович  
- канд.хим.наук, доц. каф.  
химии и технологии неор-  
ганических веществ

**УДК 678.002.8**

**Ю.Ф.Патраков, Н.И.Федорова, О.В.Сорокина**

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ

В настоящее время в мире производится более 130 млн.т синтетических и примерно такое же количество природных полимеров (целлюлоза и её производные, натуральный каучук и т.д.). По объемам производства и потребления синтетические полимеры превзошли такие традиционные материалы, как черные и цветные металлы, стекло, керамику. Увеличение парка автомобилей во всех развитых странах приводит к постоянному накоплению изношенных автомобильных шин, которые являются источником длительного загрязнения окружающей среды. В России ежегодно образуется более 1 млн.т отработанных шин, основная часть которых складируется (60%) или сжигается (10-30%), а на переработку идет около 10-30% [1]. Проблема их вторичной переработки имеет важное экономическое и экологическое

значение. Учитывая то, что Кузбасс является крупным промышленным регионом, обладающим большим автомобильным парком, для него эта проблема также является актуальной.

Шины представляют собой ценное полимерное сырье: в 1 т шин содержится около 700 кг резины, которая может быть повторно использована для получения продуктов и материалов химико-технологического назначения. Изношенные шины,

не подлежащие восстановительному ремонту методом наложения нового протектора, могут перерабатываться по следующим технологиям [2]:

- грубое и тонкое дробление покрышек, в результате которого резина и армирующие материалы не претерпевают каких-либо физико-химических изменений и сохраняют свою структуру;
- частичное разрушение пространственной сетки резины и каучуковых цепей (получение

Таблица 1  
Характеристика исходной и механообработанной проб резины

Элементный анализ, % на daf				H/C	O/C	Выходы экстрактов, %	
C	H	S	O			спиртобензол	пиридин
Исходная резина							
90,0	7,5	1,5	1,0	1,00	0,01	15,7	30,0
Механообработанная резина							
89,3	7,1	1,5	2,1	0,95	0,02	16,5	17,1

шинного регенерата);

- термические методы, при использовании которых происходит полное разрушение каучукового вещества (сжигание и пиролиз шин).

Резиновая крошка является высококалорийным видом топлива. Теплота сгорания резины составляет 32 ГДж/т, что соответствует углю высокого качества. Однако при её сгорании выделяются разнообразные ядовитые летучие вещества и образуются ядовитые твердые остатки. Их очистка и нейтрализация в большинстве случаев превращает процесс сжигания в экономически невыгодный. Это относится и к процессу пиролиза изношенных шин [2]. Считаются более перспективными способы термической переработки измельченных резинотехнических изделий с получением жидкых углеводородов при помощи процессов термического растворения и суперкритической экстракции [1,3,4].

Существует несколько технологий измельчения резиновых отходов: криогенная, валковая, высокоскоростной рез, упруго-деформационная и др. [5], различающихся температурным режимом и характером механических воздействий на перерабатываемый материал. В результате резиновая крошка отличается формой частиц, степенью разрыхленности поверхности. В то же время известно при измельчении резин механические воздействия инициируют химические процессы: окисления, деструкции, вторичного структурирования, что существенно влияет на поведение получаемого материала при дальнейшей переработке.

Цель публикуемой работы – изучить влияние предварительной механоактивационной обработки резины на процесс её термического растворения в водорододонорном растворителе.

Объектом исследования служила резиновая крошка изношенных автопокрышек с размером частиц менее 0,2 мм (W<sup>a</sup>

0,8%, A<sup>d</sup> 4,4%, V<sup>daf</sup> 62,4%). После механообработки технические характеристики не изменились.

Механохимическую обработку (МО) осуществляли в мельнице-активаторе АГО-2 центробежно-планетарного типа с двумя герметичными стальными барабанами в воздушной среде. Во время работы барабаны охлаждаются водой для исключения существенного разогрева обрабатываемого материала. В качестве мелящих тел использовались стальные шары диаметром 8 мм. Центробежное ускорение действующих тел составляло 600 м/с<sup>2</sup>. Использовались барабаны, объемом примерно 100 см<sup>3</sup>, в которые на 1/3 объема загружались шары, на 1/3 исследуемый объект и оставшаяся часть составляла свободное пространство. Время обработки 10 мин.

Термическое растворение исходных и модифицированных проб резины проводили с использованием неизотермической методики. Процесс осуществляется в автоклавах объемом 10 мл из нержавеющей стали. В крышке реактора имеется штуцер для продувки инертным газом и удаления газообразных продуктов после опыта. Одновременно в электрическую печь помещается 6 автоклавов, один из которых снабжен карманом для термопары и служит только для измерения температуры в

реакционной зоне. Поскольку размеры, материал стенок, загрузка и условия нагрева всех реакторов идентичны, то предполагается, что температурные условия при проведении эксперимента в них примерно одинаковы. Электрическая печь нагревается равномерно со скоростью 2,5 град/мин и при достижении заданной температуры (например, 250, 300, 350, 400, 450°C) один из автоклавов вынимается из печи и быстро охлаждается погружением в воду. Таким образом, за один цикл нагревания получается 5 температурных точек процесса терморастворения. В качестве растворителя использовался технический тетралин (87,2%-ный), соотношение органической массы резины (OMP): растворителя - 1 : 2. Анализируемые параметры: степень конверсии ОМР в бензолрастворимые продукты, групповой состав [6] (асфальтены, смолы, масла). Выход газов определяется по потере массы автоклава после удаления газообразных продуктов реакции и дополнительной продувки инертным газом (аргоном). Опыты по термическому растворению дублируются таким образом, чтобы расхождение между 2-3 параллельными однотипными определениями параметров не превышало 3%.

ИК-спектры резины регистрировали на спектрофотометре фирмы “Perkin-Elmer” Sistem-

Таблица 2

T, °C	Степень конверсии OMP, %	Выход продуктов, % на ОМР			
		асфальтены	смолы	масла	газы
Исходная резина					
250	24,0	0,2	16,8	2,0	5,0
300	52,0	0,3	20,7	22,0	9,0
350	60,9	0,4	16,6	33,9	10,0
400	64,9	0,4	10,4	43,6	10,5
450	66,8	0,4	4,5	50,9	11,0
Механообработанная резина					
250	31,2	0,2	22,8	4,8	3,4
300	57,0	0,5	22,8	29,7	4,0
350	64,0	1,0	20,5	37,9	4,6
400	66,3	1,3	13,2	46,8	5,0
450	67,5	1,3	7,1	54,1	5,0

2000 с использованием фотоакустического детектора МТЕС Model 200.

Низкотемпературную экстракцию проводили по методу Грефе (погрешность 0,2%) в течение 6 часов спиртобензольной смесью (1:1) и пиридином.

Характеристика исследованных проб резины приведена в табл. 1. У механоактивированного образца резины наблюдается увеличение в 2 раза содержания кислорода, небольшое снижение отношения Н/С и уменьшение выхода пиридинового экстракта практически в 2 раза.

Известно, что характерной особенностью полимеров является возможность инициирования химических реакций в поле механических сил. Механические напряжения могут вызвать разрыв химических связей в молекулярных цепях с образованием свободных радикалов (или ионов), которые способны к дальнейшим химическим реакциям друг с другом. В поле механических напряжений могут разрываться связи, как в основной цепи молекулы, так и поперечные связи между макромолекулами в сшитых эластомерных структурах. Механодеструкция таких сетчатых полимеров приводит к образованию обрывков в сетках, которые могут растворяться в углеводородных средах. Образовавшиеся при механодеструкции радикалы могут стабилизироваться и деактивироваться, реагируя с низкомолекулярными акцепторами, либо взаимодействовать между собой и с активными участками макромолекул (двойные связи, аметиленовая группа или третичный атом водорода). В последнем случае возникают разветвленные и пространственно-сшитые структуры, что, как правило, снижает однородность структуры эластомера [7].

Сравнение ИК-спектров резины до и после механообработки (рис. 1) показало заметное снижение интенсивности полос алифатических групп в

области 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$ , небольшое возрастание интенсивности полос при 1285 и 1400  $\text{cm}^{-1}$ , служащих характеристикой разветвления у связи С=С находящихся на краю цепи. Усиление интенсивности полос при 685 и 763  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующих разветвление с четвертичным атомом углерода, вероятно, указывает на рекомбинацию полимерных радикалов [7]. В ИК-спектре механообработанной резины исчезает полоса при 1125  $\text{cm}^{-1}$  характеристическая для *цикло*-конфигурации изопреноидных группировок, и увеличивается интенсивность полос при 1156 и 845  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к колебаниям *транс*-двойной связи, что говорит об изменении положения заместителей друг относительно друга. Известно, что эластомеры, содержащие только *цикло*- или *транс*-структуры, обладают наибольшей прочностью [7]. Уменьшение выхода пиридинового экстракта из механоактивированного образца резины может быть связано с подобного рода преобразованиями. Значительно уменьшается полоса 2575  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям S-H-связи, возможно за счет образования тиоацильного радикала при отщеп-

термограмма исходной резиновой крошки характеризуется общей потерей массы при конечной температуре равной 66% и имеет два максимума скорости потери массы 2,8 %/мин и 4,5 %/мин при температурах 395 и 458 $^{\circ}\text{C}$  соответственно. После механического воздействия температуры максимумов смещаются в сторону низких температур (на 3 и 5 $^{\circ}\text{C}$ ), что свидетельствует о формировании в структуре резины менее прочных связей, что должно сказаться на результатах термрастворения.

Результаты термического растворения исходной и механообработанной резины представлены в табл. 2.

Наибольший прирост степени конверсии для обоих образцов находится в интервале 250-300 $^{\circ}\text{C}$ , с ростом температуры процесса он уменьшается и в интервале температур 400-450 $^{\circ}\text{C}$  становится минимальным (около 1%). Степень конверсии резины, подвергшейся механической обработке, в интервале температур 250-350 $^{\circ}\text{C}$  выше, чем у исходной (1,3-1,1 раза). При дальнейшем повышении температуры до 450 $^{\circ}\text{C}$  значения конверсии выравниваются и

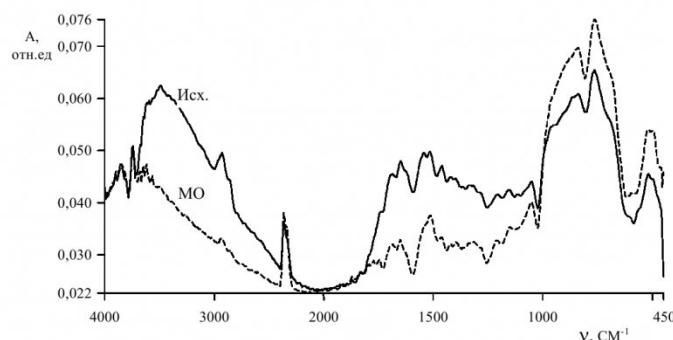


Рис. 1. ИК-спектры исходной и механообработанной (МО) резины

лении водорода в момент механического воздействия [7].

Для изучения характера термического разложения образцов резиновой крошки проводили термогравиметрический анализ (прибор фирмы NETZSCH STA 409 PG/PC) в инертной атмосфере (гелий), со скоростью нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до 1000 $^{\circ}\text{C}$ .

достигают своей максимальной величины.

Жидкие продукты термрастворения резины представляют смесь смол и масел, содержание асфальтенов весьма незначительно (в пределах ошибки определения).

В низкотемпературной области 250-350 $^{\circ}\text{C}$  в составе жидких продуктов преобладают

смолы (табл. 2). С увеличением температуры процесса содержание смол снижается, вероятно, за счет развития процессов их вторичного крекинга в более легкие углеводородные продукты.

Выход газов стабилизируется при  $350^0\text{C}$  и далее не повышается. Поскольку газообразные продукты представляют собой в основном  $\text{H}_2\text{S}$  и углеводороды  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ , отсутствие прироста их выхода выше  $350^0\text{C}$ , при одновременно резком уменьшении количества смол, свидетельствует о том, что смолы разлагаются преимущественно в масла при минимальном газообразовании.

В составе жидких продуктов термрастворения механообработанной резины доля смол выше, чем у исходного образца (рис. 2,а), при этом доля масел практически не изменяется (рис. 2,б), а выход газообразных продуктов уменьшается примерно вдвое (табл. 2). Наблюданное увеличение количества смолистых продуктов может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, образованием поперечно-сшитых фрагментов макромолекул ОМР, что при термодеструкции может приводить к образованию

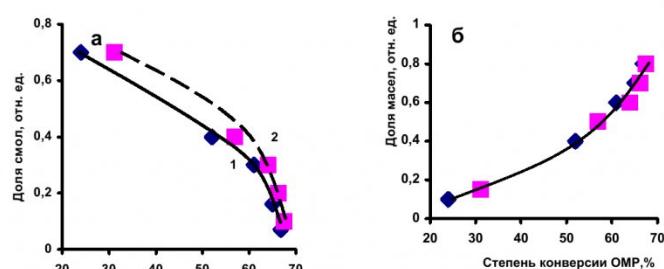


Рис. 2. Зависимость доли смол (а) и масел (б) в продуктах термрастворения от степени конверсии органической массы резины: исходной (1) и механообработанной (2)

продуктов большей молекулярной массы. Во-вторых, повышением при механоактивации в воздушной среде в составе ОМР содержания активных кислородсодержащих групп, наличие которых также может способствовать при термрастворении повышению выхода смол, представляющие собой в основном кислородсодержащие высокомолекулярные продукты.

Значительное уменьшение газообразования при термическом растворении механообработанной резины возможно по двум причинам. Во-первых, снижением выхода  $\text{H}_2\text{S}$ , обусловленного уменьшением числа групп S-H (данные ИК-спектроскопии), и, во-вторых, снижением выхода углеводоро-

дов  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ , вследствие образования при механической обработке большего числа поперечно-связанных макромолекулярных фрагментов и как следствие уменьшением количества длинных алифатических цепочек, которые при термодеструкции являются источником газообразных углеводородов [7,8].

Проведенное исследование показало, что степень конверсии механоактивированной резины увеличивается в низкотемпературной области, при этом в составе жидких продуктов возрастает доля смол, практически вдвое снижается выход газообразных продуктов. С повышением температуры до  $450^0\text{C}$  жидкие продукты на 80-85% представлены маслами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрейков Е.И., Амосова И.С.. Чупахин О.Н. Термическое растворение резиновой крошки в органических растворителях // Химия твердого топлива, 2003. №4. С. 44-50.
2. Салтанов А.В., Павлович Л.Б.. Пьянков Б.Ф., Калинина А.В., Гайнцева Г.Р. Переработка отработанных резинотехнических изделий в процессе высокотемпературного пиролиза каменного угля // Химия в интересах устойчивого развития, 2001. №9. С. 79-88.
3. Капустин М.А. Термокаталитическая переработка отработанных резиновых шин в компоненты жидкого топлива // Химическая промышленность, 2000. №8. С. 29-31.
4. Бондаренко Н.В., Малолетнев А.С., Головин Г.С. и др. Гидрогенизация угля в смеси с промышленными резиносодержащими отходами в жидкое топливо // Химия твердого топлива, 2001. №1. С. 50-61.
5. Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В. и др. Влияние измельчения на структуру резиновой крошки // Высокомолекулярные соединения, 2000. Том 42. №7. С. 1238-1245.
6. Практикум по технологии переработки нефти /Под ред. Е.В. Смидович. И.П. Лукашевич. М.: Химия, 1978. 288 с.
7. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шеринев В.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981. 376 с.
8. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. 224 с.

□ Авторы статьи:

Патраков  
Юрий Федорович  
- канд.техн.наук, зав. лаб. химии и  
химической технологии угля Институ-  
тута угля и углехимии СО РАН

Федорова  
Наталья Ивановна  
- канд.хим.наук, ст. научн. сотр. Ин-  
ститута угля и углехимии СО РАН

Сорокина  
Ольга Валерьевна  
- аспирант Института угля и угле-  
химии СО РАН