

УДК 678.766.4:547-311

DOI: 10.15587/2312-8372.2019.184364

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Зыбайло С. Н., Ведь В. В., Охтина О. В., Киселев В. В., Шаповалов Д. О.

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕПОКСИДОВАНОГО НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКУ ДЛЯ РОЗРОБКИ НОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

Зибайло С. М., Ведь В. В., Охтіна О. В., Кисельов В. В., Шаповалов Д. О.

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF OBTAINING EPOXIDIZED NATURAL RUBBER FOR THE DEVELOPMENT OF NEW COMPOSITE MATERIALS ON ITS BASIS

Zybaylo S., Ved V., Okhtina O., Kiselev V., Shapovalov D.

Объектом исследования является процесс эпоксидирования скрапа натурального каучука. Эпоксидированный натуральный каучук (ЭНК) имеет широкий диапазон применения, например, в покрытиях беговых дорожек, шинах специального назначения, ременных передачах, шлангах, обуви, клеях, герметиках, напольных покрытиях и других областях, где используют только специальные синтетические каучуки. Натуральный каучук (НК) модифицируется реакцией эпоксидирования для достижения более высокой маслостойкости, повышенной адгезии, атмосферостойкости и демпфирующих характеристик материалов с его применением. Перспективной является переработка вторичного, несоответствующего стандартам, натурального каучука (скрапа) как сырья для получения ЭНК. Таким образом, решается задача утилизации скрапа и возврат его в производственный цикл. Для реализации задачи эпоксидирования вторичного каучука изучалась возможность проведения совмещенных физико-химических процессов в двухфазной среде вода-ксилол в одном реакционном пространстве для снижения общих энергетических затрат. Использование совмещенного реакционно-разделительного процесса для эпоксидирования скрапа натурального каучука позволяет решить проблему накопления и утилизации отходов каучукового производства наиболее эффективным способом. Удалось получить продукт с регулируемой степенью функционализации без значительного количества побочных продуктов. Для поиска оптимального режима проведения совмещенного реакционно-разделительного процесса эпоксидирования применялся метод планированного эксперимента с получением уравнения регрессии с его последующим анализом. Полученное

уравнение регрессии позволило оптимизировать условия ведения процесса эпоксидирования НК с получением продуктов с заданными свойствами. В результате реализации планированного эксперимента, установлено, что эпоксидирование при температуре 93 °С разбавленного (10 % мас.) раствора натурального каучука надуксусной кислотой, образующейся «in situ», обеспечивает более высокую степень эпоксидирования. Подобраны условия и соотношения компонентов, при которых НК сохраняет агрегативную устойчивость в процессе эпоксидирования в среде вода-ксилол.

Ключевые слова: натуральный каучук, эпоксидирование, совмещенный процесс, реакционно-разделительный процесс, утилизация скрапа.

Об'єктом дослідження є процес епоксидування скрапу натурального каучуку. Епоксидований натуральний каучук (ЕНК) має широкий діапазон застосування, наприклад, в покриттях бігових доріжок, шинах спеціального призначення, ремінних передачах, шлангах, взутті, клеях, герметиках, підлогових покриттях і інших галузях, де використовували тільки спеціальні синтетичні каучуки. Натуральний каучук (НК) модифікується реакцією епоксидування для досягнення більш високої маслостійкості, підвищеної адгезії, атмосферостійкості і демпфуючих характеристик матеріалів з його застосуванням. Перспективною є переробка вторинного, невідповідного стандартам, натурального каучуку (скрапу) як сировини для отримання ЕНК. Таким чином, вирішується завдання утилізації скрапу і повернення його в виробничий цикл. Для реалізації завдання епоксидування вторинного каучуку вивчалася можливість проведення суміщених фізико-хімічних процесів в двофазному середовищі вода-ксилол в одному реакційному просторі для зниження загальних енергетичних витрат. Використання суміщеного реакційно-роздільного процесу для епоксидування скрапу натурального каучуку дозволяє вирішити проблему накопичення і утилізації відходів каучукового виробництва найбільш ефективним способом. Вдалося отримати продукт з регульованим ступенем функціоналізації без значної кількості побічних продуктів. Для пошуку оптимального режиму проведення суміщеного реакційно-роздільного процесу епоксидування застосовувався метод планованого експерименту з отриманням рівняння регресії з його подальшим аналізом. Отримане рівняння регресії дозволило оптимізувати умови ведення процесу епоксидування НК з отриманням продуктів із заданими властивостями. В результаті реалізації планованого експерименту встановлено, що епоксидування при температурі 93 °С розведеного (10 % мас.) розчину натурального каучуку надоцтової кислоти, що утворюється «in situ», забезпечує більш високий ступінь епоксидування. Підібрано умови і співвідношення компонентів, при яких НК зберігає агрегативну стійкість в процесі епоксидування в середовищі вода-ксилол.

Ключові слова: натуральний каучук, епоксидування, суміщений процес, реакційно-роздільний процес, утилізація скрапу.

1. Введение

Получение новых композиционных материалов на основе эпоксицированного натурального каучука (ЭНК) является перспективным направлением исследований [1, 2]. В промышленности ЭНК синтезируют путем проведения реакции эпоксицирования натурального каучука в суспензии, содержащей значительное количество гелевых частиц, с надуксусной кислотой, образующейся «in situ». Реакция эпоксицирования представляет собой случайный процесс и, следовательно, присоединение кислорода к двойным связям происходит случайным образом, распределяясь вдоль молекулы полимера. Скорость эпоксицирования растет с увеличением концентрации каучука [3].

Латексы ЭНК получают путем реакции эпоксицирования натурального каучука (НК) на стадии латекса в суспензии, содержащей значительное количество гелевых частиц, с надуксусной кислотой [4] или использованием ледяной уксусной кислоты и перекиси водорода [5].

Обнаружено, что по технологии переработки латекса НК компоненты с открытым кольцом увеличиваются с температурой реакции и временем реакции. Установлено, что по мере повышения степени эпоксицирования количество тетрагидрофурановых колец увеличивается [6].

Изучена возможность проведения совмещенных физико-химических процессов в двухфазной среде вода-ксилол в одном реакционном пространстве при снижении общих энергетических затрат. Предложена схема процесса проведения эпоксицирования скрапа НК перекислотами в среде вода-ксилол нефтяной в термоизолированном реакторе [7].

Эпоксицированные натуральные каучуки в форме латекса обладают хорошими эксплуатационными свойствами и имеют широкий диапазон применения. Латексы на основе ЭНК являются потенциально полезными материалами, которые обладают уникальными свойствами, такими как: высокая устойчивость к маслам и к старению; обладают повышенной температурой стеклования. При температуре 20 С относительная проницаемость воздуха варьируется от НК, ЭНК 25, ЭНК 50, ЭНК 70, до самого проницаемого синтетического каучука [8].

Две степени эпоксицирования 25 мол. % (ЭНК-25) и 50 мол.% (ЭНК-50) были изучены на возможность их потенциального использования в качестве коммерческих каучуков, и оба предложены в качестве материалов для разработки композиционных материалов. Превосходное усиление ЭНК достигается с помощью кремнеземистых наполнителей, что позволяет получить заданный уровень прочности даже в отсутствие связующих агентов [9].

Авторами разработана и предложена промышленная методика и аппаратное оформление процесса переработки скрапов – отходов производства натурального каучука [10].

Поэтому *актуальным* является получение новых продуктов эпоксицирования на основе скрапа натурального каучука с улучшенными физико-химическими и технологическими свойствами.

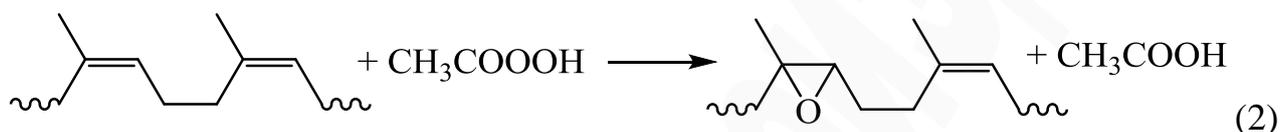
Таким образом, *объектом исследования* является процесс эпоксицирования скрапа натурального каучука.

Целью работы является получение продуктов с контролируемой степенью эпексидирования.

2. Методика проведения исследований

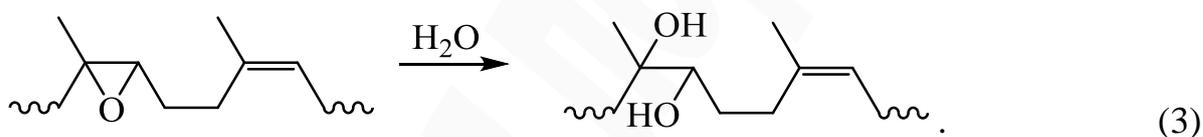
Для реализации планированного эксперимента необходимо детально рассмотреть реакционный процесс, происходящий при эпексидировании натурального каучука и выбрать влияющие факторы.

Реакция эпексидирования протекает в две стадии: на первой стадии происходит образование сильного окислителя – надуксусной кислоты, на второй стадии надкислота вступает в реакцию с двойными связями 1,4-цис-полиизопрена с образованием оксиранового кольца [11]:

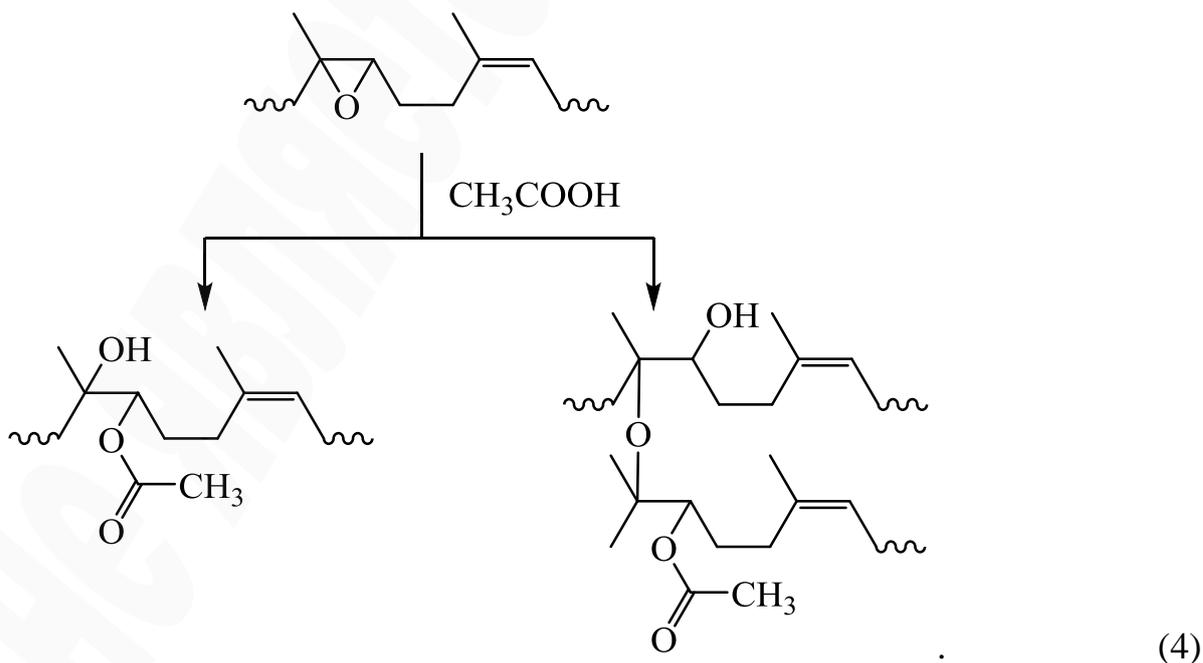


Эпексидированный натуральный каучук в растворе неустойчив, со временем могут протекать реакции:

– гидратации оксиранового кольца в присутствии воды и кислоты:



– раскрытие эпексидного кольца с образованием карбоксильных групп или поперечным сшиванием [12]:



Учитывая сложный механизм протекания органических реакций и наличие ряда побочных реакций, выход целевого продукта является функцией множества переменных (температура, давление, концентрации компонентов, время, гидродинамические условия, физико-химические свойства растворов и т. д.). Для решения задачи выбран метод планирования эксперимента [13].

На основе проведенных ранее исследований [7, 11, 14], выделили следующие факторы варьирования:

- температура реакции $t_{\text{эпокс.}}$, °С – X_1 ;
- время реакции $\tau_{\text{эпокс.}}$, час – X_2 ;
- дозировка эпоксидирующего агента (ЭА) - перекиси водорода $C_{H_2O_2}$, % мол. – X_3 .

В качестве переменной состояния принималась степень эпоксиديрования в мол. % – Y .

Это предполагает постановку планированного эксперимента по плану 2^3 в три фактора и 8 опытов. Опыты выполняли без рандомизации.

Процесс эпоксиديрования проводили в периодически действующем реакторе – термоизолированной трехгорлой колбе, снабженной термометром, обратным холодильником и нагревателем. В работе использовали 10 %-й по массе раствор скрапа натурального каучука в нефтяном ксилоле, также водные растворы 5 %-ой по массе уксусной кислоты и 35 %-й по массе перекиси водорода.

Изучение кинетики процесса эпоксиديрования [11] позволило сформировать следующие ограничения для факторов:

- температура – $89 < X_1 < 93$ °С;
- время реакции без учета времени подогрева – $0,5 < X_2 < 1,5$ ч;
- количество перекиси водорода – $20 < X_3 < 40$ мол. %.

Диапазон варьирования температуры принят исходя из данных о максимальной скорости реакции при минимальной степени протекания побочных реакций [11]. На основе определенных ограничений, сформирована матрица планирования эксперимента (табл. 1).

Таблица 1

Матрица планированного эксперимента

Наименование		X_1	X_2	X_3
1		2	3	4
Нулевой уровень, X_{i0}		91	1	30
Интервал варьирования, ΔX_i		2	0,5	10
Верхний уровень, $X_{iв}$		93	1,5	40
Нижний уровень, $X_{iн}$		89	0,5	20
Единицы измерения		°С	ч	моль %
Опыт	Переменная состояния Y , мол. %	План		
		X_1	X_2	X_3
1	26,86	1	1	1
2	24,71	-1	1	1

Продолжение таблицы 1

	1	2	3	4
3	17,84	1	-1	1
4	15,72	-1	-1	1
5	11,92	1	1	-1
6	10,85	-1	1	-1
7	6,24	1	-1	-1
8	6,05	-1	-1	-1

После выделения из реакционной массы технический продукт эпексидирования НК анализировался на остаточное содержание двойных связей (йодное число) по методу Гануса [15]. Процентное содержание эпексидного кислорода в эпексидированном продукте (эпексидное число) определялось обратным титрованием избытка HCl [16].

3. Результаты исследований и обсуждение

На основании полученных данных рассчитывали:

- конверсию (K) ЭА: отношение йодного числа продукта эпексидирования к йодному числу исходного каучука (табл. 2);
- степень эпексидирования ($CЭ$): отношение доли ЭА, пошедшего на образование эпексидных групп, к исходному количеству ЭА (табл. 3);
- степень превращения ($CП$) – отношение доли ЭА, пошедшего на практическое образование эпексидных групп к его теоретическому количеству (табл. 3).

Таблица 2

Определение степени конверсии эпексидного агента (K) по практическому йодному числу (I_{II})

№	Исходный каучук	Опыт планированного эксперимента							
		1	2	3	4	5	6	7	8
I_{II} , г I на 100 г каучука	149,97	99,92	103,93	116,73	120,68	127,76	129,75	138,34	138,70
K , %	–	66,63	69,30	77,84	80,47	85,19	86,52	92,25	92,49

Таблица 3

Определение степени превращения эпексидного агента ($CП$) при отношении его практического (ΔX_{II}) к теоретическому (ΔX_T) количеству, пошедшему на эпексидирование натурального каучука

№	Опыт планированного эксперимента							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔX_{II} , % моль	26,86	24,71	17,84	15,72	11,92	10,85	6,24	6,05
ΔX_T , % моль	40,00	40,00	40,00	40,00	20,00	20,00	20,00	20,00
$CП$, %	67,15	61,78	44,60	39,30	59,60	54,25	31,20	30,25

В результате реализации матрицы планирования (табл. 1) получено уравнение линейной регрессии:

$$Y=15,024+0,691 \cdot X_1+3,561 \cdot X_2+6,259 \cdot X_3. \quad (5)$$

Величина достоверности аппроксимации $R^2=0,98$.

Как следует из уравнения (5), наибольшее влияние на выход готового продукта имеет третий фактор – концентрация перекиси водорода. Следующие по степени влияния факторы: температура и время проведения процесса эпоксидирования.

Для создания композиционных материалов и промышленного применения рекомендованы продукты опытов 1 и 2 (ЭНК-25), для получения которых степень превращения эпоксидного агента превышает 60 %.

Качественный анализ продуктов осуществлялся при помощи инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) на спектрофотометре Specord 75 IR (Германия) пленок толщиной 40–50 мкм исходного скрапа натурального каучука и полученных эпоксидированных каучуков на кварцевом стекле в широком диапазоне длин волн. Особое внимание уделялось полосам поглощения эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных групп (рис. 1).

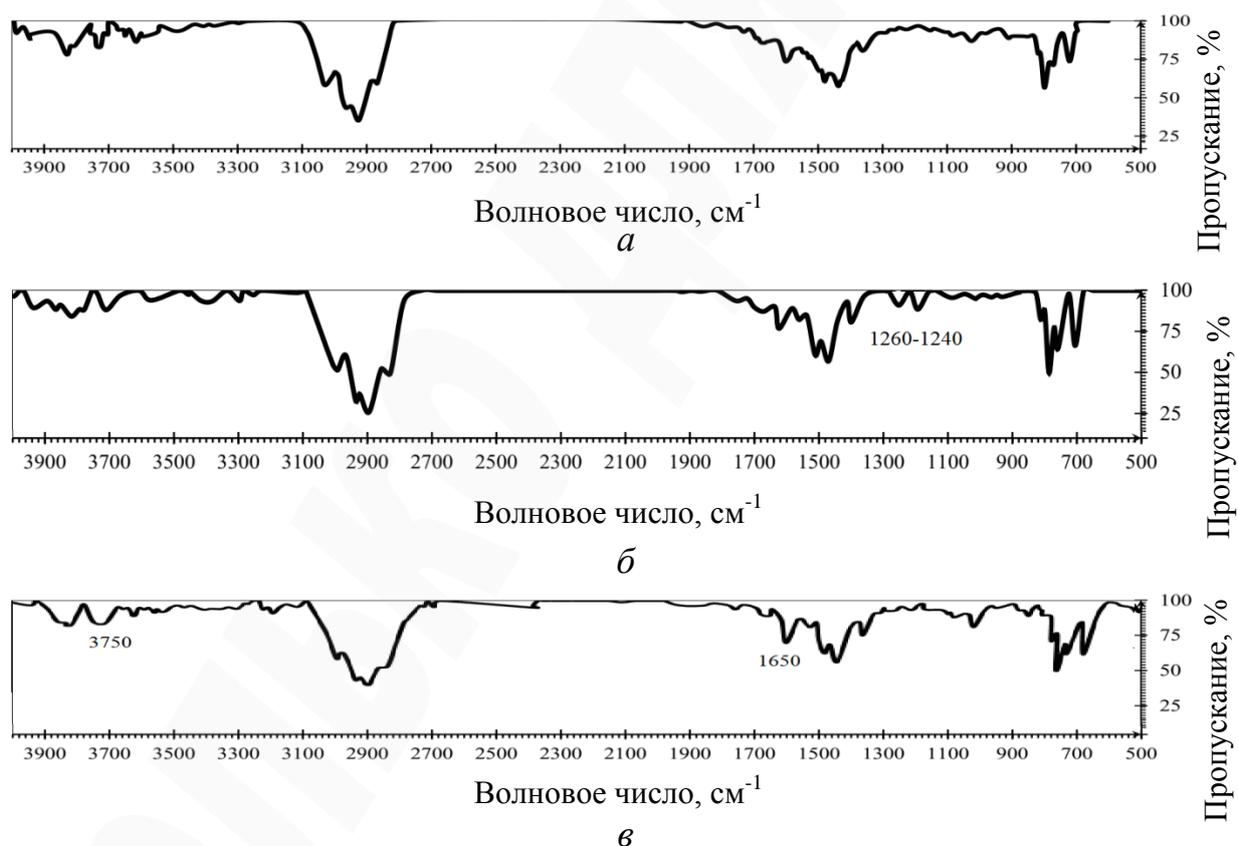


Рис. 1. Характерные инфракрасные спектры: *a* – исходный материал – скрап натурального каучука; *б* – эпоксидированный НК (опыт 2); *в* – эпоксидированный НК (опыт 6)

Наличие эпоксидных групп при максимальной степени эпоксидирования было подтверждено наличием полос поглощения в диапазоне 1260-1240 см⁻¹ на ИК-спектрах продуктов (рис. 1, б), соответствующих валентным колебаниям эпоксидного кольца [17, 18]. Данный режим получения ЭНК характерен при температуре 93 С и максимальной концентрации ЭА – 40,0 мол. %.

Наличие полос поглощения гидроксильных групп при 3750 см⁻¹ и интенсивных при 1650 см⁻¹ подтверждает прохождение реакции раскрытия эпоксидного цикла (4). Следовательно, при незначительной степени эпоксидирования (менее 11,0 % моль) соотношение концентраций эпоксигруппа/уксусная кислота увеличивается, что приводит к ее раскрытию по реакции (4).

4. Выводы

Полученное в работе уравнение регрессии позволяет оптимизировать условия ведения процесса эпоксидирования НК и получение продуктов с заданными свойствами. Синтезированный эпоксидированный каучук может использоваться при разработке новых композиционных материалов, в том числе в качестве защитного покрытия металлов [19, 20].

Таким образом, установлено, что эпоксидирование при температуре 93 °С разбавленного (10 % мас.) раствора натурального каучука надуксусной кислотой, образующейся «in situ», обеспечивает более высокую степень эпоксидирования. Подобраны условия и соотношения компонентов, при которых НК сохраняет агрегативную устойчивость в процессе эпоксидирования в среде вода-ксилол.

Литература

1. Вас, N. V., Нуу, С. С. (1996). Synthesis and Application of Epoxidized Natural Rubber. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 33 (12), 1949–1955. doi: <http://doi.org/10.1080/10601329608011019>
2. Lee, S. Y., Kim, J. H., Kim, B. K. (1997). Natural rubber blends with epoxidized natural rubber. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 36 (5), 579–594. doi: <http://doi.org/10.1080/00222349708220443>
3. Derouet, D., Mulder-Houdayer, S., Brosse, J.-C. (2004). Chemical modification of polydienes in latex medium: Study of epoxidation and ring opening of oxiranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 95 (1), 39–52. doi: <http://doi.org/10.1002/app.20809>
4. Ruksakulpiwat, C., Nuasaen, S., Poonsawat, C., Khansawai, P. (2008). Synthesis and Modification of Epoxidized Natural Rubber from Natural Rubber Latex. *Advanced Materials Research*, 47-50, 734–737. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.47-50.734>
5. Ermolchuk, L. V., Boiko, V. P., Grischenko, V. K., Lebedev, E. V. (2008). Epoksidirovanie zhidkikh kauchukov i rezinovoi kroszki perkislotami in situ. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 5, 53-58.

6. Xu, K., He, C. Z., Wang, Y. Q., Luo, Y. Y., Liao, S. Q., Peng, Z. (2011). Preparation and Characterization of Epoxidized Natural Rubber. *Advanced Materials Research*, 396-398, 478–481. doi: <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.396-398.478>
7. Shapovalov, D. O., Ved, V. V., Zibailo, S. M., Iushko, V. L. (2014). Epoksiduvannia naturalnogo kauchuku v seredovischi voda – ksilol. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 3, 102–106.
8. Roberts, A. (Ed.) (1990). *Naturalni kauchuk*. Moscow: Mir, 720.
9. Baker, C. S. L., Gelling, I. R. (1987). *Epoxidized Natural Rubber. Developments in Rubber Technology-4*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 87–117. doi: http://doi.org/10.1007/978-94-009-3435-1_3
10. Zybailo, S. N., Shapovalov, D. O., Ved, V. V. (2016). Instrumental and technological development of epoxidation process the waste of natural rubber (scrap). *International forum for science and engineering students*. Guadalajara, Jalisco: Universidad de Guadalajara, 293–301.
11. Shapovalov, D. O., Zybailo, S. M., Ved, V. V. (2016). Issledovanie kinetiki processa epoksidirovaniia skrapa naturalnykh kauchukov. *Sovremennye innovacionnye tekhnologii podgotovki inzhenernykh kadrov dlia gornoj promyshlennosti i transporta*, 3, 220–225.
12. Kiu, K. H. (2007). *Study of adhesion properties of natural rubber, epoxidized natural rubber, and ethylene-propylene diene terpolymer-based adhesives*. Malaysia: Universiti Sains, 172.
13. Akhnazarova, S. L., Kafarov, V. V. (1978). *Optimizaciia eksperimenta v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. Moscow: Vysshaia shkola, 319.
14. Shapovalov, D. O., Zybailo, S. N., Yushko, V. L., Ved, V. V. (2019). Pat. 118007 UA. *Sposib otrymannia epoksydovanykh polidieniv*. MPK C08 C19/06. No. a 2014.09.104. declared: 13.08.2014.; published: 25.10.2017, Bul. No. 17, 4.
15. Isakova, N. L., Fikhtengolc, V. S., Krasikova, V. M. (1974). *Metody issledovaniia sostava elastomerov*. Leningrad: Khimiia, 104.
16. Guben-Veil (1967). *Metody organicheskoi khimii. Vol. 2*. Moscow: Khimiia, 1032.
17. Bellami, L. Dzh.; Pentin, Iu. A. (Ed.) (1963). *Infrakrasnye spektry molekul*. Moscow: Izd-vo Inostrannoi literatury, 592.
18. Tarasevich, B. N. (2012). *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. Spravochnye materialy*. Moscow: MGU imeni M. V. Lomonosova, 54.
19. Shapovalov, D. O., Zybailo, S. M., Ptitsyn, S. H. (2016). *Zakhysni pokryttia na osnovi skrapu naturalnogo kauchuku*. Naukova Ukraina. Dnipropetrovsk: Aktsent PP, 342–345.
20. Ha, N. T., Quan, N. H., Ha, C. H., Linh, N. P. D., Nghia, P. T. (2018). Characterization of Epoxidized Natural Rubber for Coating Application. *Vietnam Journal of Science and Technology*, 56 (3B), 169. doi: <http://doi.org/10.15625/2525-2518/56/3b/12740>

The object of research is the process of epoxidation of natural rubber scrap. Epoxidized natural rubber (ENR) has a wide range of applications, for example, in treadmill coatings, special tires, belt drives, hoses, shoes, adhesives, sealants, floor coverings and other areas where only special synthetic rubbers are used. Natural rubber (NR) is modified by the epoxidation reaction to achieve higher oil resistance, increased adhesion, weather resistance and damping characteristics of materials

with its use. Promising is the processing of secondary, non-standard, natural rubber (scrap) as a raw material for the ENR production. Thus, the task of scrap disposal and its return to the production cycle is solved. To accomplish the task of epoxidation of secondary rubber, the possibility of conducting combined physicochemical processes in a two-phase water-xylene medium in one reaction space was studied to reduce the total energy costs. The use of a combined reaction-separation process for the epoxidation of scrap of natural rubber allows to solve the problem of accumulation and disposal of rubber waste in the most efficient way. It is possible to obtain a product with a regulated functionalization degree without a significant amount of by-products. To find the optimal regime for conducting the combined reaction-separation process of epoxidation, the method of the planned experiment was used to obtain the regression equation with its subsequent analysis. The obtained regression equation makes it possible to optimize the conditions for conducting the process of epoxidation of nanocrystals with obtaining products with desired properties. As a result of the implementation of the planned experiment, it is found that epoxidation at a temperature of 93 °C of a diluted (10 % wt.) solution of natural rubber with peracetic acid formed «in situ» provides a higher epoxidation degree. The conditions and ratios of the components are selected under which NR retains aggregative stability during epoxidation in a water-xylene medium.

Keywords: *natural rubber, epoxidation, combined process, reaction-separation process, scrap utilization.*