

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи



Шехавцова Татьяна Николаевна

**ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ
ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ ДИЕНОВЫХ
КАУЧУКОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Шаталов Г.В.

Воронеж – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Деструкция как метод синтеза низкомолекулярных полимеров.....	11
1.2. Синтез низкомолекулярных полимеров термоокислительной деструкцией каучуков и отходов их производства.....	24
1.3. Применение низкомолекулярных полимеров и отходов производства с углеводородными звеньями в макроцепи.....	34
1.4. Математические модели процессов деструкции полимерных материалов в растворе.....	40
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	49
2.1. Объекты исследования и применяемые вещества.....	49
2.2. Получение иницирующих систем на основе азодиизобутиронитрила с гетероциклическими карбонилсодержащими соединениями.....	52
2.3. Изучение термоокислительной деструкции в лабораторных условиях.....	52
2.4. Методика проведения холостого опыта термоокислительной деструкции при изучении термоокисления каучука СКД-НД.....	53
2.5. Проведение термоокислительной деструкции в условиях опытного производства.....	54
2.6. Физико-химические методы исследования.....	55
2.7. Определение молекулярно-массовых параметров методами вискозиметрии и гель проникающей хроматографии.....	56
2.8. Определение потери массы при сушке деструктата.....	57
2.9. Определение массовой доли золы деструктата.....	57
2.10. Количественное определение растворимости каучука во времени.....	58
2.11. Химические методы определения функциональных групп.....	58
2.12. Пропитка древесины деструктированным полимером.....	61

2.13. Изготовление резиновых смесей на основе деструктата.....	62
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	61
3.1. Изучение иницирующих аддуктов деструкции на основе азодиизобутиро- нитрила с метилэтилкетонем и азотсодержащими циклическими амидами.....	61
3.2. Термоокислительная деструкция низкомолекулярных компонентов реакци- онной среды, бутадиеновых каучуков марок СКД-НД, СКД-Л и отходов их производства.....	68
3.3. Термоокислительная деструкция бутадиен-нитрильных каучуков марок СКН-18 СНТ, СКН-26 СМНТ и СКН-40 КНТ.....	78
3.4. Термоокислительная деструкция промышленных диенсодержащих каучуков марок СКД-НД, СКИ-3, СКДИ-15 и СКИД-Л и отходов их синтеза в условиях опытного производства.....	82
3.5. Превращения продуктов термоокислительной деструкции каучуков в растворе кислородом воздуха при радикальном иницировании.....	92
3.6. Молекулярно-массовые характеристики продуктов термоокислительной деструкции диенсодержащих каучуков.....	99
3.7 Математическое моделирование процесса термоокислительной деструкции каучука СКД-НД	105
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ.....	124
4.1. Продукт деструкции отходов производства каучука СКД-НД в качестве технологической добавки в резиновые смеси на основе цис-1,4-полибутадиенового «неодимового» эластомера.....	124
4.2. Продукты деструкции отходов производства полибутадиенового каучука СКД-НД в качестве влагозащитного покрытия для натуральной древесины.....	133
4.3. Отходы производства бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 СНТ в качестве модификатора натуральной древесины.....	139
ВЫВОДЫ.....	145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	146

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	172
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	173
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	176
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	181
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	182
ПРИЛОЖЕНИЕ 6.....	183

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

АИБН – азоизобутиронитрил

МПР – метилпирролидон

МЭК - метилэтилкетон

КЛ – капролактам

ПР – пирролидон

ГПХ – гель-проникающая хроматография

БНК – бутадиен-нитрильный каучук

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Современное производство диеновых каучуков характеризуется большими объёмами и ассортиментом выпускаемой продукции. Получаемые эластомеры применяют в производстве шин и различных резинотехнических изделий. Их можно использовать в качестве реагентов превращений с применением деструкции для получения низкомолекулярных полимеров. В условиях синтеза эластомеров на различных стадиях технологического процесса возможно образование полимерных отходов и некондиционных продуктов, не отвечающих требуемым показателям. Все это увеличивает экономические затраты производства, связанные с их переработкой.

Перспективным направлением в использовании каучуков для получения низкомолекулярных полимеров, переработки некондиционных продуктов и отходов является жидкофазная термоокислительная деструкция, осуществляемая кислородом воздуха под действием радикальных инициаторов. Проведение деструкции в растворе с инициатором способствует проведению процесса в мягких условиях с регулируемой скоростью и позволяет получать низкомолекулярные полимеры с функциональными группами, представляющими практический интерес. Использование широкодоступных веществ и воздуха делает процесс экономически целесообразным. Такой подход с использованием деструкции позволяет решать актуальную задачу, связанную с получением низкомолекулярных полимеров с требуемым комплексом свойств на основе выпускаемых эластомеров и отходов их производства, для применения в различных отраслях промышленности.

Настоящая работа являлась частью плановых научных исследований, проводимых в Воронежском филиале ФГБУ «НИИСК» им. академика С.В. Лебедева.

Цель работы. Разработка технологии получения низкомолекулярных полимеров с регулируемой молекулярной массой термоокислительной деструкцией диеновых каучуков и отходов их производства в растворе при радикальном иницировании в присутствии воздуха для применения в качестве добавок в резиновые смеси и покрытий для древесины.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получение и изучение инициирующих систем для проведения термоокисления полимеров и отходов их производства в гомогенной среде с использованием в качестве агента деструкции инициатора азодиизобутиронитрила;
2. Определение состава продуктов деструкции низкомолекулярных компонентов исследуемой системы в отсутствие полимера;
3. Изучение термоокислительной деструкции полидиеновых, бутадиеннитрильных каучуков и отходов их производства, а также установление влияния условий проведения процесса на величину молекулярной массы (характеристической вязкости), образующихся полимеров и кислородсодержащих функциональных групп;
4. Обоснование технологических параметров проведения процесса термоокислительной деструкции в условиях опытного производства и разработка принципиальной технологической схемы деструкции диеновых полимеров и их отходов;
5. Исследование молекулярно-массовых характеристик каучуков и продуктов их деструкции;
6. Проведение математического моделирования процесса термоокислительной деструкции каучука СКД-НД;
7. Изучение возможности применения полученных низкомолекулярных полимеров в технологии эластомерных материалов и влагостойких покрытий.

Научная новизна.

- В работе впервые представлен системный анализ получения низкомолекулярных функционализированных полимеров методом жидкофазной термоокислительной деструкции кислородом воздуха в присутствии радикального инициатора с применением диенсодержащих каучуков СКД-НД, СКД-Л, СКИ-3, СКИД-Л, СКН-18 СНТ и СКН-26 СМНТ, их некондиционных продуктов и отходов производства.

- Впервые использован иницирующий аддукт, получаемый взаимодействием азодиизобутиронитрила (АИБН) с метилэтилкетонем (МЭК). Установлено комплексообразование между компонентами за счет донорно-акцепторного взаимодействия $>C=O$ и $-C\equiv N$ групп. Показано, что иницирующие аддукты на основе азодиизобутиронитрила с циклическими амидами – α -пирролидона (ПР), 1-метилпирролидона (МПР) и капролактама (КЛ), применяемые в деструкции проявляют аналогичное взаимодействие.

- На основании данных хромато-масс-спектрометрии установлено, что в термоокислительной деструкции участвуют наряду с каучуками все другие компоненты исходной реакционной среды. Количественный состав и строение продуктов термоокисления зависят от способности веществ к реакциям окисления и последующим превращениям.

- Определено влияние на величину молекулярной массы (характеристической вязкости) и изменение её во времени состава компонентов иницирующих аддуктов, температуры процесса, концентрации полимера в растворе, типа ароматического растворителя, скоростей перемешивания и подачи воздуха.

- Проведено математическое описание процесса термоокисления каучука СКД-НД, учитывающее сшивку макрорадикалов в системе полимер-растворитель и присутствия радикального инициатора, которое отвечает предложенной кинетической схеме и проведенному расчету констант скоростей реакций.

Практическая значимость работы.

- Показана возможность использования отходов производства для получения низкомолекулярных функционализированных полимеров в условиях опытного производства. Разработаны лабораторный и цеховой регламенты проведения процесса.

- Предложена принципиальная технологическая схема получения низкомолекулярных полимеров на основе некондиционного каучука СКД-НД.

- Предложено применять продукты деструкции в качестве технологической добавки в резиновые смеси на основе полибутадиенового каучука СКД-НД.

- Рекомендовано использовать продукты деструкции каучуков СКД-НД и СКН-18 СНТ в качестве влагозащитного покрытия для древесных материалов и их изделий.

Полученные продукты прошли промышленную апробацию на ООО «Модификация» (г. Воронеж).

Положения, выносимые на защиту

1. Получение и исследование взаимодействия компонентов инициирующих систем термоокислительной деструкции.
2. Изучение влияния условий деструкции на изменение строения низкомолекулярных компонентов реакционной среды.
3. Данные о влиянии условий термоокислительной (состав компонентов инициирующих аддуктов, температуры, концентрации каучука в ароматическом растворителе, скоростей перемешивания и подачи воздуха) на величину молекулярной массы полимеров в зависимости от времени деструкции.
4. Результаты проведения деструкции отходов промышленного получения каучуков в условиях опытного производства. Принципиальная схема получения низкомолекулярных полимеров на основе некондиционного каучука СКД-НД.
5. Изучение образования функционализированных полимеров в процессе термоокислительной деструкции и данные об изменении молекулярно-массовых параметров.
6. Математическое моделирование процесса термоокислительной деструкции каучука СКД-НД в растворе под влиянием радикального инициатора АИБН.
7. Результаты использования продуктов деструкции каучуков и отходов их производства для применения в качестве добавки в резиновые смеси и покрытия для древесины.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пунктам 2, 3, 6 паспорта специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Методология и методы исследований. Методология исследования построена на общих знаниях переработки каучуков, в том числе некондиционных, получении композиций. Основными методами исследований являлись: УФ- и ИК-спектроскопии, газо-жидкостная и гель-проникающая хроматографии, хромато-масс-спектрометрия и методы испытания резин и водостойких покрытий.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав (литературный обзор, описание объектов и методов исследования, обсуждение результатов и применение продуктов), выводов, списка цитируемой литературы из 210 наименований. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы, 52 рисунка и приложения.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных по исследуемой проблеме, участии в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании теоретической и практической значимости, научной новизны и выводов, а также в коллективном участии при получении экспериментальных образцов в опытно-промышленных условиях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 работ, среди которых 5 статей в рецензируемых журналах, включающих 2 статьи рекомендованных ВАК, 1 патент РФ, 17 публикаций в сборниках и материалах международных и Всероссийских конференций.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Деструкции как метод синтеза низкомолекулярных полимеров

Многочисленные высокомолекулярные соединения, в том числе эластомеры, под влиянием внешних условий таких как температура, свет, кислород воздуха и действия радиационного, химического, механического и микробиологического факторов изменяют структуру макромолекулярной цепи. Наиболее часто происходит разрыв химических связей в основной макроцепи. При этом снижается молекулярная масса высокомолекулярного соединения и изменяются свойства. Такой процесс, получивший название, деструкция [1-3], может играть отрицательную роль, если он приводит к изменению свойств полимерных изделий при их эксплуатации и переработки. Однако деструкция высокомолекулярных соединений и отходов их производства может использоваться как метод синтеза новых продуктов с более низкой молекулярной массой и наличием в цепи функциональных групп, представляющих интерес для практического использования. Следовательно, деструкция может рассматриваться как процесс нежелательный, так и целенаправленный.

Для управления процессом деструкции и его целенаправленности необходимо иметь сведения о механизме и закономерностях превращения.

Изучая процесс деструкции полимеров можно спрогнозировать изменения их свойств во времени при разных условиях применения, начиная с синтеза, далее его переработку, эксплуатацию изделий и утилизацию. Становится возможным предположить срок эксплуатации полимерных изделий в экстремальных условиях (агрессивная среда, высокие температуры и т.д.). Зная механизм и основные закономерности процесса деструкции полимеров можно их регулировать, а при эксплуатации и переработке полимеров минимизировать. Хорошо известно, что характер изменения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения в ходе деструкции может быть принципиально различным в зависимости от строения полимера и типа внешнего воздействия [4].

Химическая деструкция происходит под влиянием химических агентов, включая воду, кислоты, спирты, озон, кислород и т.д. Данный тип разрушения наиболее свойственен гетероцепным полимерам и сопровождается разрывом связей между углеродом и гетероатомом. В результате этого процесса конечным продуктом может являться мономер.

Деструкция, вызванная физическими факторами, наблюдается при воздействии света, высоких температур, ионизирующего излучения, ультразвука, механических нагрузок и других физических факторов.

В большинстве случаев полимеры подвергаются комплексному воздействию химической и физической деструкции. Поэтому классификация процессов деструкции основана на особенностях механизма.

Особенности и закономерности деструкции базируются на данных, полученных при изучении распада полимерной цепи различных представителей карбоцепных полимеров, включая распространённые полиолефины. Термическая деструкция происходит при воздействии на полимеры высоких температур, в отсутствие кислорода. В результате этого достигается энергия активации, достаточная для разрыва химической связи и образования свободных радикалов [12].

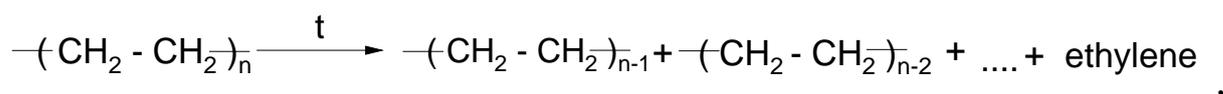
Считается [13], что термическое инициирование осуществляется также за счет разложения следов инициатора, возникающих при окислении на стадии производства. Стоит отметить, что для полимеров характерно присутствие не только макромолекул с химически модифицированной структурой, образовавшихся в результате протекания побочных реакций в процессе полимеризации, но и остатков катализатора. Последние могут оказывать значительное влияние при инициировании процессов окисления, что приводит к отклонениям от идеальных закономерностей.

При термической деструкции в полимерах возможно протекание двух типов превращений: деполимеризации и реакции заместителей [4]. Деполимеризация, как правило, наиболее часто происходит с разрывом основной полимерной цепи и об-

разованием мономера. В реакциях заместителей могут участвовать группы, связанные с основной полимерной цепью. В результате этого происходит изменение химической природы составного повторяющегося звена. Структура основной макроцепи при этом может оставаться неизменной.

Устойчивость полимеров к нагреванию и скорость термического распада зависят от химического строения полимера. Так, термическое разложение ненасыщенных полимеров основано на разрыве молекул в местах, находящихся в α -положении к двойным связям [14]. Такая деструкция в зависимости от типа полимера происходит с разной скоростью.

Одним из примеров термического разложения полимера, протекающего по радикальному цепному механизму, является разложение полиэтилена при высоких температурах [15]. Схема такого разложения полиэтилена можно представить следующим образом:



где $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ – исходный полиэтилен, n – число молекул в полимере, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n-1}$, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n-2}$, ... – фрагменты полиэтилена меньшей молекулярной массы, ethylene – мономер, образующийся в результате разложения.

При более высоких температурах и длительном нагревании происходит более интенсивное разложение полиэтилена с образованием большего количества мономеров и газов. В связи с этим разложение полиэтилена может быть записано в следующем виде:



где $(-\text{C})_x-(\text{H})_y$ – твердый остаток, образующийся в результате разложения, gases – газы, выделяющиеся при разложении.

Среди работ, посвященных вопросам термической деструкции, особое место занимает изучение деструкции поливинилхлорида (ПВХ) [16-19]. Термодеструкция ПВХ является сложным процессом, включающим радикальные, ионные и молекулярные реакции. Этот полимер широко используется в различных отраслях

промышленности. При воздействии высоких температур на ПВХ выделяется хлористый водород, что затрудняет его переработку и эксплуатацию изделий из него.

В обзоре [20] исследована классификация деструктивных превращений ПВХ. Для поливинилхлорида характерны реакции дегидрирования с отщеплением водорода и возникновением сшивок между макромолекулами с образованием циклических структур. Установлено, что на механизм деструкции оказывает влияние строение макромолекул. Поливинилхлориды (ПВХ) с конфигурацией макроцепи, характеризующейся 1,2-расположением атомов хлора, демонстрируют повышенную склонность к деструкции, в то время как ПВХ с 1,3-расположением атомов хлора обладают большей устойчивостью к разрушению. Присутствие кислорода, хлористого водорода или хлорсодержащих солей ускоряют процесс деструкции.

Согласно данным, представленным в [21] углерод-углеродные связи в полиолефинах демонстрируют различную прочность, убывающую в последовательности: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен. Объясняют это тем, что в полипропилене и полиизобутилене используется более длинная цепь углеродных атомов, что приводит к более слабой связи между ними.

При изучении полибутадиена установлено [22], что термодеструкция полимера в вакууме при 380-400 °С вначале идет с большой скоростью, далее скорость деструкции снижается и имеет линейный характер. Это объясняется особенностью структуры полибутадиена. При этом происходит разрыв связей в макромолекуле с образованием низкомолекулярных продуктов.

Представляет интерес деструкция полиизопрена, натурального каучука и гуттаперчи, так как они имеют одинаковый химический состав, но разную пространственную конфигурацию. Натуральный каучук разлагается при наиболее низких температурах, а при более высокой скорости деструкции ниже, чем у гуттаперчи и полиизопрена [23].

Использование термодеструкции позволяет решать проблемы загрязнения окружающей среды отходами полимерных материалов. Так в работах [24, 25] пред-

ложены способы переработки отходов полимерных материалов на основе полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиэтилентерефталата, поливинилхлорида и их смесей. В результате получены жидкие углеводородные продукты, которые, после соответствующей обработки, могут использоваться в качестве компонентов высококачественного моторного топлива.

Термическая деструкция полимеров, применяемая в промышленности, имеет ограниченную эффективность. Одной из причин является необходимость использования высоких температур ($300\div 400$ °С), что связано со значительными энергозатратами. Кроме того, при таких условиях в диеновых полимерах наблюдается изомеризация основной полимерной цепи, приводящая к образованию циклических соединений [26]. Наконец, высокое термическое воздействие на каучуки стимулирует не только деструкцию, но и вторичные процессы, вызывающие сшивку, результатом которых является образование нерастворимых продуктов.

Для эффективной деструкции полимеров часто применяют сочетание термического воздействия с действием химических реагентов [27].

Важное значение имеет фотохимическая деструкция или фотолиз, вызываемая светом, поглощаемым хромофорными группами полимера. Поглощение может осуществляться функциональными группами, продуктами термического или термоокислительного превращения, а также примесями, ускоряющими фотодеструкцию. При фотолизе может происходить разрыв химических связей, сшивание полимерной цепи, образование двойных связей и свободных радикалов. Процесс характеризуется энергией квантов света достаточной для разрыва полимерной цепи. Каждый вид полимера имеет свой предел энергии поглощения квантов света. Фотодеструкция может проходить при низких температурах, например при температуре жидкого азота [28].

В реальных условиях основным процессом, вызывающим изменение свойств полимеров, является цепная фотохимическая реакция расщепления молекулярных

цепей активным кислородом воздуха. Скорость процессов протекающих при облучении полимеров зависит от длины волны, наличия инициаторов и структуры полимера [29].

Стабилизация полимеров при фотохимической деструкции направлена на введение соединений, легко поглощаемых световую энергию [30].

Радиационная деструкция, или радиолит представляет собой процесс разрушения полимерных материалов под воздействием ионизирующего излучения, такого как рентгеновские и γ -лучей, β - и α -частиц, нейтронов, протонов, быстрых электронов [31, 32]. Энергия этих частиц находится в диапазоне 9-10 эВ, значительно превышает энергию химических связей в полимерах, которая составляет 2,5–4,0 эВ. В результате, энергия ионизирующих частиц в 3-4 раза превышает энергию разрыва химических связей. Радиолит приводит к разрыву основной цепи полимера, отщеплению боковых групп и сшиванию макромолекул. В отличие от термодеструкции, радиационная деструкция протекает по закону случая, не имеет цепного характера и не вызывает деполимеризацию полимера. Под воздействием излучения происходит ионизация и возбуждение молекул полимера. Возбужденные молекулы распадается на радикалы, а вторичные электроны, образующиеся при радиолите, рекомбинируют с ионом полимера или взаимодействует с другими молекулами, образуя новые ионы.

В большинстве случаев радиационная деструкция сопровождается как разрывом связей, так и сшиванием полимерных цепей. Преобладание одного из этих процессов зависит от химического строения полимера. Деструкции подвергаются полимеры, характеризующиеся низкими теплотами полимеризации, например, галогенсодержащие полимеры. При высокой теплоте полимеризации полимеры структурируются (полиэтилен и др.). Устойчивы к радиационному излучению полимеры, в структуре которых содержится бензольное кольцо, так как оно способно поглощать часть энергии. Если оно является замещающей группой, то его стойкость к радиации проявляется хуже и радиолит приводит к отрыву атомов водорода от алифатических групп. Радиационная деструкция происходит интенсивнее при

возрастании температуры, а также при наличии кислорода воздуха, ускоряющего деструкцию [33].

Общая схема радиационной деструкции полимеров может быть представлено следующим образом:



При воздействии радиации на полимеры происходит образование свободных радикалов, которые могут привести к разрыву цепей полимера (chain scission) или к их перекрестному связыванию (crosslinking). Эти процессы могут привести к изменению физических и химических свойств полимера, таких как его механическая прочность, термостойкость и устойчивость к воздействию окружающей среды [34, 35].

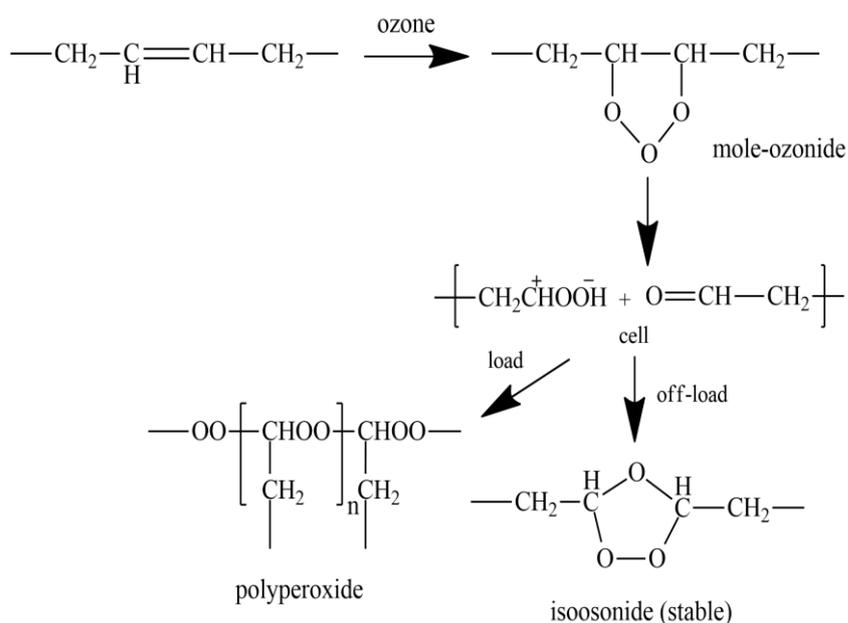
На примере полиметилметакрилата изучен механизм взаимодействия растворенного в полимере кислорода с макрорадикалом, образующимся в результате воздействия γ -излучения. Предложена кинетическая модель взаимодействия кислорода с радикалами, образующимися при воздействии γ -излучения в растворе [36, 37].

Радиационному воздействию подвергали хлорбутилкаучук, содержащий хлор в интервале 1,1-1,4% ускоренными электронами в различных дозировках. В результате был получен продукт, обладающий лучшими технологическими свойствами для компонентов мастик, облученный дозами до 90 кГр. При более высоких дозах облучения происходит сшивание в макромолекулярной цепи хлорбутилкаучука, что приводит к несоответствию пластозластических свойства каучука технологическим показателям мастичным и укрывным материалам [38].

В последние годы активно ведутся исследования по влиянию микроволнового излучения на полимеры и полимерные материалы. Микроволновое излучение используется как для синтеза, так и для деструкции высокомолекулярных соединений [39-42]. Авторы [43] получали олигомер изопреного каучука путем воздействия микроволнового излучения на раствор полимера СКИ-3 в органическом растворителе. Установлено, что чем выше мощность микроволнового излучения, тем

ниже молекулярная масса полиизопрена и соответственно больше глубина деструкции. Полученные олигомеры вводили в резиновые смеси в количестве 7, 10 мас. ч. на 100 масс.ч. каучука. В результате резиновые смеси, содержащие полученные олигомеры СКИ-3 характеризовались более высокой когезионной прочностью и физико-механическими показателями.

Важную роль играет воздействие на полимер озона. Озонной деструкции наиболее подвержены поверхностные слои органических веществ и полимеров. Наиболее легко подвергаются деструкции полимеры с кратными связями, в том числе каучуки. Для озонлиза характерно протекание различных превращений по схеме [44]:



Атака озона приводит к появлению нестабильного моль-озонида, диссоциирующего с образованием цвиттер-иона ($-\text{CH}_2^+\text{CHOO}^-$). При отсутствии нагрузок происходит рекомбинация двух частиц с образованием стабильной молекулы изоозонида. Но при нагрузке этого не происходит из-за разделения концевых групп. Цвиттер-ион реагирует с другой такой же частицей или с карбонильным соединением, что приводит к ослаблению структуры каучука и зарождению трещин.

При воздействии озона на полиэтилен происходит образование кислородных групп в молекулах полимера, что приводит к изменению его свойств. Полиэтилен становится более хрупким и менее устойчивым к ультрафиолетовому излучению [45].

Механическая деструкция является одной из практически важных видов деструкции полимеров. Снижение молекулярной массы происходит при механических воздействиях (вальцевание, измельчение, прессование, при действии ультразвука). В результате механического воздействия наблюдается разрыв макромолекул с образованием макрорадикалов, способных инициировать различные химические реакции, которые называются механохимическими.

Авторами [46-49] изучено изменение молекулярной массы изопренового каучука под действием механических нагрузок. Установлено, что на снижение молекулярной массы влияют два типа деструкции – механическая и термоокислительная. Предложен метод исследования кинетики процессов механической и термоокислительной деструкций, а также рассчитаны их константы скорости с учетом рекомбинаций макрорадикалов, образующихся в ходе пластикации каучука марки СКИ-3.

Механическая деструкция может происходить при интенсивном перемешивании растворов полимеров скоростными мешалками, когда энергия перемешивания превышает энергию химической связи [50]. Основная причина механической деструкции заключается в неравномерности распределения напряжений по отдельным связям макромолекулярной цепи, в результате чего энергия напряжения близка к предельной прочности химических связей.

Показано, [51, 52] что механическое разрушение полимеров следует рассматривать как кинетический процесс, в основе которого лежат элементарные акты термофлуктуационных разрывов химических связей в макромолекулах, ускоряемые действием напряжения.

Для регулирования молекулярной массы полимеров часто применяются направленную механическую деструкцию. Описан способ получения [53] низкомолекулярных синтетических каучуков с узким молекулярно-массовым распределением и низким значением полидисперсности. Для получения таких полимеров используют ультразвук и исходные продукты различной химической структуры с широким молекулярно-массовым распределением и высоким значением полидисперсности.

В настоящее время уделяют внимание исследованиям, связанных с изучением биоразложения широко используемых полимеров: полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола и полиэтилентерефталата, так как изделия из этих полимеров могут храниться длительное время [54], что отрицательно влияет на экологию. Биоразложение возможно при введении в структуру полимера молекул, содержащих функциональные группы, способствующие фоторазложению полимера. Биоразложение полимеров является сложным процессом, на скорость которого влияют структура, свойства полимеров, а также окружающие условия: влажность, температура, рН среды, свет, тип почв.

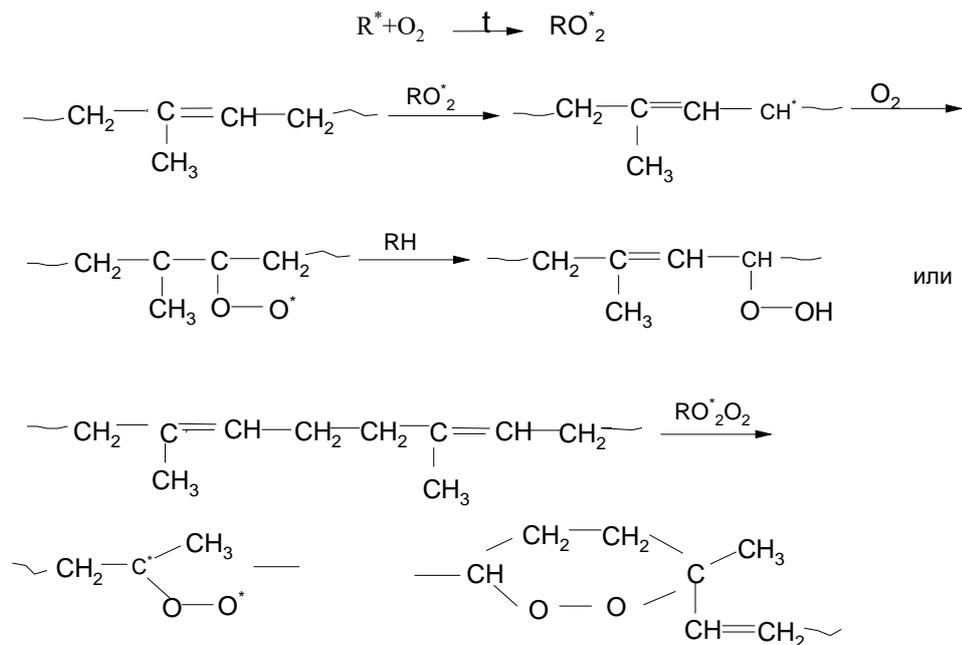
Исследования по кинетике окисления каучуков были начаты в 50-х годах прошлого века. В развитие теории окисления высокомолекулярных соединений большой вклад внесли отечественные и зарубежные ученые В.В. Пчелинцев, Е.Г. Денисов, Н.Н. Семенов, Н.М. Эмануэль, А.Н. Бах, М.Б. Нейман, А.С. Кузьминский, Н. Грасси, Г.Е. Заиков и многие другие. В результате проведенных многочисленных фундаментальных и прикладных исследований установлено, что термоокислительная деструкция полимеров определяется различными факторами, включая условия переработки, структуру макромолекулярной цепи, наличие винильных концевых групп, а также воздействие температуры и диффузии кислорода к активным центрам полимерной молекулы.

Установлено, что окислительная деструкция ненасыщенных каучуков протекает в две стадии. На первой стадии – собственно деструкция макромолекул по двойным связям или по углеродным атомам, находящимся в α -положении к $C=C$ связям, а в дальнейшем происходит в основном окисление первичных продуктов расщепления полимеров [55].

Окислительная деструкция протекает с определенной скоростью, которая зависит от двух основных факторов: скорости проникновения кислорода в полимерный материал и скорости химического взаимодействия полимера с кислородом. При этом, диффузия кислорода в полимер существенно облегчается, если последний находится в растворенном состоянии в органическом растворителе. Основная масса работ посвящена окислению каучуков в пленках или в массе. Окисление их

в растворах изучено недостаточно. Однако установлено, что при окислении каучуков в растворе большую роль играет их концентрация. При концентрациях ниже 10 % масс. преобладают процессы деструкции макромолекул, а при больших – процессы сшивки, особенно в случае полибутадиена [56].

Промышленные каучуки с углеводородными связями в макроцепи сравнительно легко подвергаются окислению. Наиболее полно изучено термоокисление полиизопрена [57, 58]. Окисление протекает по цепному радикальному механизму и сопровождается деструкцией его макромолекул. Основная часть образующихся при иницировании алкильных радикалов превращается при окислении в алкилпероксидные радикалы. При низком содержании кислорода реакция образования алкилпероксидных радикалов лимитирует скорость окисления полимера. Процесс может быть представлен следующей схемой:



Кроме гидроксильных и пероксидных групп, в окисленном полиизопрене могут образовываться эпоксидные и гидроксильные группы, а также альдегидные и кетонные в зависимости от разрыва материальной цепи при термоокислительной деструкции. Наиболее вероятным является разрыв С-С связей пероксидной и гидропероксидной группах, а также отрыв атома Н от α-СН – связи, (по отношению к двойным связям) или присоединяется к двойной связи. Реакция присоединения преобладает, так как на поглощенный кислород образует около 10% гидроперок-

сидных групп. Иницированное окисление промышленного полиизопренового каучука в присутствии ингибиторов, применяемых для стабилизации, каучука затруднительно, и протекает с меньшей скоростью.

Используя, методы ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии, исследователи в работе [59] установили, что механизм термоокислительной деструкции атактического полипропилена аналогичен радикальному процессу термоокисления диеновых каучуков. Окисленные продукты, полученные при температуре 180 °С в основном, состоят из непредельных углеводородов, таких как алканы, алкены, диены и триены. Продукты, полученные при окислении атактического пропилена при температуре 250 °С, содержат разветвлённые кетоны и примеси ароматических соединений.

Способность полимеров противостоять термоокислительному процессу зависит от способности полимера к отщеплению водорода от атома углерода в основной или боковой цепи, то есть от легкости образования пероксидов. Этот процесс зависит от химической природы полимера, от степени разветвлённости и убывает в следующем порядке: полиизобутилен, полибутадиен, полистирол, полипропилен, полиэтилен [60].

Проведение превращений в растворе, особенно в гомогенных условиях, позволяет, как известно, лучше регулировать процесс. С учетом этого деструкция высокомолекулярных соединений в растворе расширяет ее возможности в синтезе низкомолекулярных полимеров и имеет теоретическую и практическую значимость.

1.2. Синтез низкомолекулярных полимеров термоокислительной деструкцией каучуков и отходов их производства

Процесс термоокислительной деструкции полимеров протекает при одновременном воздействии на макромолекулярные структуры повышенной температуры и кислорода. Такая деструкция позволяет получать низкомолекулярные полимеры при использовании натурального и различных синтетических каучуков с углерод-

содержащими цепями, и отходов их промышленного производства. В качестве исходных продуктов деструкции применяют диеновые гомо- и сополимеры, этилен-пропиленовые, изобутиленовые и натуральный каучуки, а также каучуки в форме латекса и сырой коагулюм. Используют отходы производства и переработки. В зависимости от условий проведения процесса возможно получать низкомолекулярные продукты со строго контролируемой величиной молекулярной массы полимера, ММР и наличием в макроцепи функциональных групп. Такие низкомолекулярные полимеры с необходимым комплексом свойств находят практическое применение.

Метод термоокислительной деструкции расширяет возможности переработки полимерных отходов промышленного производства каучуков и дает возможность получать материал различного назначения. Использование указанного метода деструкции способствует также решению экологических задач [61].

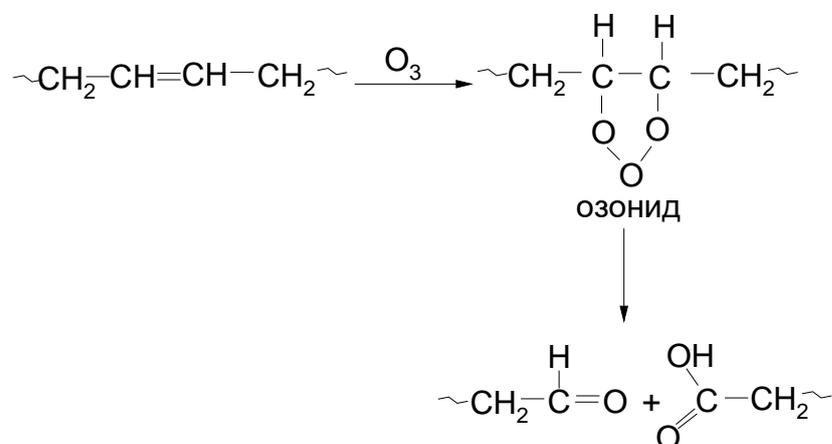
Следует отметить, что способы получения низкомолекулярных полимеров с использованием промышленных каучуков и отходов их производства, представлены в литературе в основном патентными данными.

В литературе имеются сведения [62] о деструкции отходов, образующихся в процессе производства бутадиен-стирольных сополимеров марки СКС-30. Термоокислительная деструкция протекает в среде неводного растворителя в присутствии каталитической системы на основе гидропероксид-соль металла переменной степени окисления.

При деструкции бутадиен-стирольных (α -метилстирольных) каучуков [63] на первой стадии происходит собственно деструкция с разрывом двойных связей в макромолекулярной цепи, а также окисление первичных продуктов расщепления сополимера. На второй стадии существенно изменяются только значения кислотных чисел и содержание перекисей, а неопределенность и средний молекулярный вес продуктов остаются относительно стабильными. Образующийся в процессе деструкции низкомолекулярный полимер, помимо высокой степени неопределенности, содержит в своем составе до 1% перекисей и ряд окислированных групп. Таким

образом, полученный полимер весьма перспективен для использования в лакокрасочной промышленности. Одним из применений такого деструктированного полимера является улучшение свойств герметика, применяемого для реконструкции швов аэродромных покрытий [64].

Получение низкомолекулярного полибутадиена с концевыми карбоксильными группами можно осуществить взаимодействием стереорегулярного поли-1,4-цис-бутадиена с озоном [65]. При озонировании каучука происходит присоединение озона по двойным связям с образованием озонидов циклического строения, которые разлагаются с разрывом углеводородной цепочки с образованием концевых карбонильных и карбоксильных групп:



Однако существенным недостатком данного способа получения продуктов деструкции из высокомолекулярных каучуков является то, что озон является высокотоксичным веществом и работа с ним требует специальных мер предосторожности.

Методом озонирования можно модифицировать непредельные каучуки с целью увеличения содержания эпоксидных групп. Наличие, которых приводит к увеличению адгезионных свойств. Такие полимеры нашли широкое применение в качестве пленкообразующих полимеров, входящих в состав клеев [66].

В патентных источниках описывается несколько направлений в области синтеза низкомолекулярных полимеров на основе деструкции как натурального, так и синтетических каучуков. Ненасыщенные эластомеры могут реагировать в органических растворителях, в отсутствие кислорода воздуха, но в присутствии окисли-

тельного и восстановительного агентов, такими как, гидропероксид или органический пероксид, сульфоновая кислота и её производные, гидразин. Так, например, натуральный каучук, синтетический полиизопрен, полибутадиен, полихлоропрен в растворе толуола реагируют с триизоцианатом трифенилпинана, *n*-толуолсульфокислой, перекисью водорода, а также с дихлорбензоилпероксидом. Натуральный латекс реагирует в присутствии солей меди этилендиаминтетрауксусной кислоты с *n*-толуолсульфокислотой и перекисью водорода, а также, с гидропероксидом и монофенилгидразином [67].

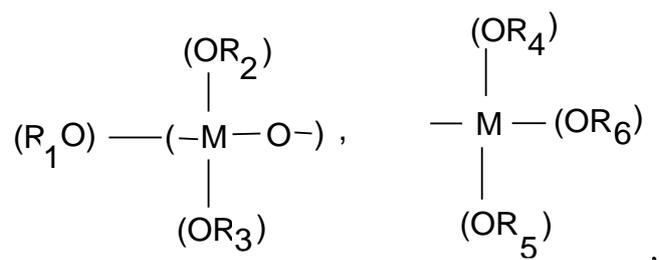
Способы получения жидкого натурального каучука со среднечисленной молекулярной массой [68] от $2 \cdot 10^3$ до $50 \cdot 10^3$ заключается в растворении каучука в органическом соединении, и последующим окислении в присутствии солей металлов. В качестве катализаторов применяли соли кобальта, меди, железа, а также могут быть использованы в виде хлоридов, солей или комплексов с органическими соединениями. В качестве растворителей использовали ароматические, галогенсодержащие углеводородные растворители такие как, гексан, толуол, ксилол, бензол, хлороформ, дихлорметан.

Для получения жидкого натурального каучука с узким распределением молекулярной массы к исходному полимерному материалу добавляют карбонильное соединение [69]. Такую смесь подвергают окислению воздухом в присутствии пероксида, гидропероксида, персульфата калия или аммония и азосоединения. В качестве карбонильного соединения используются альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, бутилальдегид и их гомологи) и кетоны (ацетон, метилэтилкетон, диэтилкетон, ацетофенон, бензофенон). Реакцию окисления проводят при температуре 100°C в течение 1-5 часов. Получают низкомолекулярный натуральный каучук со среднечисленной молекулярной массой от 50 до $2 \cdot 10^3$ и степенью полидисперсности $M_w/M_n=4$ и ниже.

Деструкция сополимера полиизобутилена [70] с сопряженными диенами при температуре $150-250^{\circ}\text{C}$ может проводиться в экструдере, содержащем кислородсодержащий газ. В результате получен полимерный продукт со среднечисленной молекулярной массой от 100 до $20 \cdot 10^3$.

Получение жидких диеновых полимеров с концевыми группами [71] можно осуществлять взаимодействием высокомолекулярного диенового полимера со сложным эфиром ненасыщенной карбоновой кислоты в присутствии катализатора, содержащего галогенид металла.

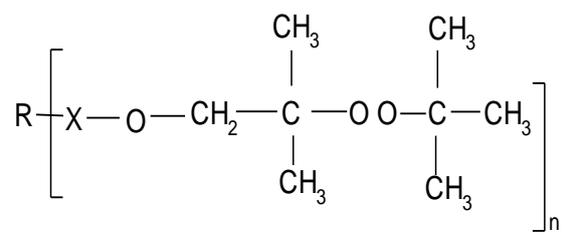
Для деструкции диенового полимера [72] используют катализаторы, полученные путем комбинирования соединения переходного металла с окислительным агентом. В качестве катализатора используют соединения общей формулы:



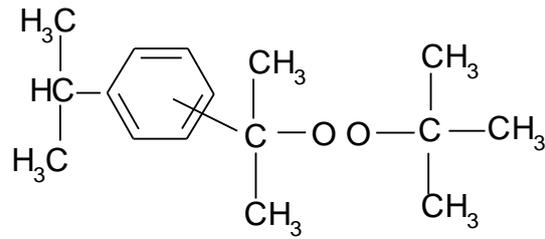
где $\text{R}_1 - \text{R}_6$ – каждый 2 – 12С алкил, циклоалкил, или 6 – 10С арил; $n=0-3$; $\text{M} - \text{Ti, Zr, Hf}$ с органическим соединением магния или алюминия. Такие соединения проявляют окислительную способность в присутствии водорода и инертного газа.

Термоокислительную деструкцию каучуков проводят путем пропускания кислородсодержащего газа через горячий раствор полимера в растворителе, который представляет собой нефтяную фракцию. Так, авторами работы [73] разработан способ получения гидроксикарбоксильного полимера путем снижения молекулярной массы высокомолекулярного каучука при нагревании в газовой фазе (воздух или инертный газ) при температуре 60-240⁰С.

Известно, что полипропиленовые и полиэтиленовые каучуки плохо подвержены процессу деструкции. С учетом этого в патентах [74-77] для деструкции полипропилена используется пероксиды следующего строения:



где R - моно-трифункциональный алифатический углерод; X – группа $\text{C}(\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}_2)_m-\text{OC}(\text{O})$ (R_2-H или метил)



Для снижения молекулярной массы этилен-пропиленовых полимеров и их смеси [78] применяют в качестве катализатора деструкции гидропероксида: гидропероксид кумола, трет-бутилгидропероксид, 2,5-дигидроперокси-2,5-диметилгексан. Концентрация гидропероксида по отношению к полимеру составляет 0,1-20% массовых частей.

Существуют способы снижения молекулярной массы каучука при деструкции в форме латекса или сырого коагулюма [79, 80]. Латекс обрабатывают при определенных условиях комбинацией окислительного и восстановительного агентов, например, редокс-системой. Предпочтительными окислительными агентами являются такие как пероксидные соединения, гидропероксид, или его органические производные: алкил, циклоалкил, аралкил гидропероксид, или неорганические перокси-соединения, например, пербораты, перкарбонаты и персульфаты. Восстановительный агент может быть щелочью или нитритами щелочноземельных металлов, нитритом аммония, алкилнитритом таким, как нитрит натрия или калия. Гидропероксид более предпочтителен, поскольку он растворим в воде. Данный способ может быть использован как в отношении высокомолекулярного натурального каучука, так и синтетического латекса. Для наилучшего результата процесса деструкции поддерживают рН в пределах величин, отвечающих натуральному латексу. Степень деструкции может быть увеличиваться при большем содержании металла.

Для снижения молекулярной массы натурального каучука в латексе [81] используют кислород, смешанный с инертным газом или соединениями, содержащими пероксидную группу.

В патенте [82] предложен способ деструкции каучуков с получением полимеров со сверхнизкой вязкостью. Они основаны на использовании пероксидных

инициаторов при нагревании металлов переменной валентности в исходном латексе.

Деполимеризация невулканизованного каучука может быть основана на совместном воздействии пероксидного соединения и серосодержащего промоутера деполимеризации в присутствии кислорода [83]. В результате получают жидкий продукт или эластичный материал. В качестве серосодержащего промоутера деполимеризации применяют органические соединения, содержащие атом азота и серы, непосредственно связанные с атомом углерода.

Деструкцию каучуков проводят в форме водной дисперсии путем окисления с помощью гипохлорита щелочных металлов в нейтральной или кислой среде в присутствии активаторов, например, формальдегидов. Процесс ведут при нагревании и пропускании через раствор кислород воздуха [84].

Известно, что натуральный и полиизопреновый каучуки можно деполимеризовать посредством нагревания до тех пор, пока они не станут жидкими [85].

Деполимеризация полибутадиена возможна в органическом растворителе при наличии в растворе радикальных инициаторов и кислородсодержащего газа при температуре 60-100⁰С. Если процесс проводится в присутствии кислорода и свободнорадикальных инициаторов, то добавляют соли переходных металлов, растворимые в органических продуктах. Так, например, в присутствии нафтената кобальта процесс проводят при температуре 60-100⁰С. Если в качестве инициатора используют дикумилпероксид в инертной атмосфере, то температуру повышают до 120-140⁰С. Установлено, что воздух «атакует» полимер, причем в основном по связям третичного углерода с формированием пероксида. Для подавления образования геля добавляют жирное масло, например, льняное. Таким способом можно деструктировать сополимеры бутадиена с изопреном, стиролом, винилтолуолом или дивинилбензолом [86].

Для ускорения процесса термоокислительной деструкции полимеров в виде пленок разработана композиция, состоящая из 0,001-2,0 весовой части солей переходного металла и анионного компонента, полученного из C1-C9 органической

кислоты, или C10-C30 насыщенной жирной кислоты [87]. В качестве солей переходных металлов используются железо, магний, медь, ванадий, кобальт.

Возможно получение низкомолекулярного цис-1,4 полиизопрена из высокомолекулярного в растворе окиси азометина при 20-120⁰С под действием кислорода воздуха [88].

Предлагается [89] способ получения низкомолекулярного цис-1,4 полиизопрена деполимеризацией изопрена в среде углеродного растворителя в присутствии катализатора Циглера-Натта с последующим введением азотсодержащего деструктирующего агента в виде водного раствора щелочного металла и N-фенил-п-хинониминоксида. С целью повышения стабильности конечного продукта, реакционную массу после проведения деструкции дополнительно обрабатывают непредельным органическим соединением. Для регулирования вязкости в конечный продукт вводят дибутилфталат или диоксилсебацинат.

Разработан способ деструкции цис-1,4-полиизопренового каучука кислородсодержащим окислителем в присутствии марганцевого или кобальтового сиккатива [90].

Термоокислительную деструкцию гомополимеров или сополимеров диенов и винилароматических мономеров [91] проводят в среде углеводородного растворителя, при нагревании в пределах 40-60 ⁰С, под воздействием кислородсодержащего газа, в присутствии деструктирующего агента азодиизобутиронитрила с гетероциклическим карбонилсодержащим соединением.

В процессах деструкции используют так называемые катализаторы метатезиса, представляющие собой двухкомпонентные комплексы [92, 93], состоящие из галогенидов или оксидов переходных металлов W, Mo, Ru с алкилирующими агентами, такие как $AlCl_3$.

В результате деструкции на катализаторах метатезиса может быть получен каучук с регулируемой молекулярной массой. При этом основными продуктами реакции являются как циклические олигомеры, так и олигомеры, сохраняющие исходную микроструктуру. Деструкция проходит без изменения содержания цис-1,4-звеньев. Следует отметить, что при такой деструкции в полимере остаются

соли металлов переменной валентности, которые требуют отмывки. Их присутствие вызывает вторичные процессы, приводящие к структурированию каучуков.

В литературных источниках [94] приведены многочисленные примеры деградации диеновых каучуков с использованием катализаторов метатезиса в среде органического растворителя. Описано применение следующих каталитических систем в таблице 1.1.

Метатезис нитрильных каучуков может осуществляться при помощи катализатора “Grubbs (I)” и “Grubbs (II)” [95-101].

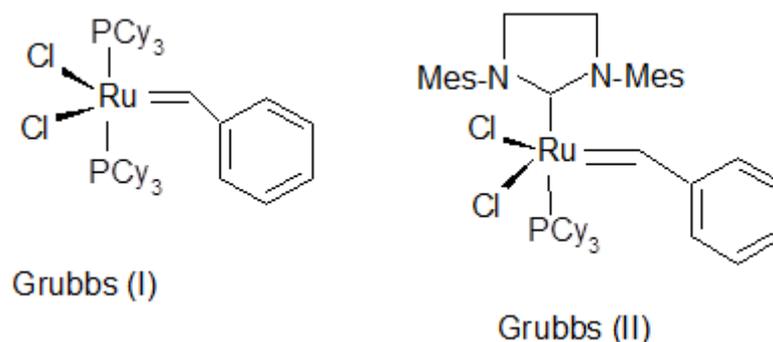


Таблица 1.1 – Деструкция диеновых полимеров на катализаторах метатезисов в растворе, 20 °С

п/п	Каталитическая система	Полимер	Молекулярная масса, M_w	
			исходная	после деструкции
1	$WCl_6 + C_2H_5AlCl_2$	полибутадиен	127 000	3 400
2	$MoCl_3(OCOC_{17}H_{35})_2 + C_2H_5AlCl_2$	полибутадиен	220 000	9 000
	$WCl_4(OR)_2 + (C_2H_5)_2AlCl$	полиизопрен	5,9*	0,95*

*приведена характеристическая вязкость в толуоле при 20°С

В качестве примера таких катализаторов используются бис(трициклогексилфосфил)бензилиден рутениум дихлорид и 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидениден. С помощью катализаторов “Grubbs (I)” и “Grubbs (II)” можно получить гидрогенизированный нитрильный каучук с молекулярной массой $50 \cdot 10^3$ и степенью полидисперсности равной 2,0.

Б.А. Долгопоским и Е.И. Тиняковой в работе [102] описан метод деструкции высокомолекулярных нитрильных каучуков в растворе органических веществ с использованием окислительно-восстановительных систем. Существует множество вариаций применения подобных систем.

В силу особенностей своей структуры нитрильные каучуки проявляют повышенную устойчивость к деструкции по сравнению с другими каучуками. В патенте [103] представлен способ термоокислительной деструкции, ориентированный на сополимеры бутадиена и акрилонитрила, для получения низкомолекулярных гидрированных каучуков, характеризующихся вязкостью по Муни в диапазоне 30-40.

Деструкцию проводят при температуре 100-270 °С. В качестве инициатора свободных радикалов использовался кислород или доноры кислорода, такие как пероксиды, нитриты и хлораты.

Процесс снижения молекулярной массы диеновых каучуков марок СКБ, СКД, СКИ может быть осуществлен в органическом растворителе с применением кислорода в присутствии органически растворимых солей железа, марганца или кобальта. Кислород подается в реакционную смесь методом барботирования. В качестве альтернативного иницирующего агента возможно применение оксидата полимера, полученного путем окислительной деструкции в 8÷15 % растворе уайт-спирита или тетрамера пропилена. Такой способ позволяет снизить молекулярную массу каучука (M_N) с $\sim 3 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^3$ [104, 105]. В результате деструкции в каучуках по данным ИК-спектроскопии появляются альдегидные, карбоксильные, а также гидроксильные группы. В данном способе, как и выше рассмотренных вариантах, применяются в качестве промоторов окислительной деструкции соли металлов переменной валентности. Такие каучуки рекомендуется использовать в качестве плёнкообразователей в лакокрасочной промышленности.

Термоокислительная деструкция может использоваться при переработки некондиционных продуктов, а также полимерных отходов с целью возвращения углеводородного сырья в новый производственный цикл. При этом решаются экологические проблемы накопления и хранения опасных материалов на полигонах. Для того чтобы сшитый каучук перешел в раствор, необходимо добиться максимальной деструкции макромолекул полимера при введении инициаторов радикальных реакций, в числе которых может быть азодиизобутиронитрил. Разработан способ деструкции структурированного каучука [106] заключающийся в иницировании с

помощью оксидатов полимеров, полученных окислением каучука молекулярным кислородом. Данный способ использовали для деструкции поперечных сшивок трехмерной сетки полимера в присутствии соединений йода. В результате этого происходит присоединение по месту деструкции атомов йода и разрушение трехмерной структуры. Йодированный каучук переходит в раствор.

Известен способ очистки оборудования от полимеров, образующихся при полимеризации диенов, согласно которому, полимер деструктируется в растворителях в присутствии фенолов, нитрофенолов и фенолят щелочных металлов [107].

Термоокислительную деструкцию диеновых каучуков и гельсодержащих отходов проводят под действием кислородсодержащего газа в среде углеводородного растворителя при 60 – 180⁰С в присутствии резинатов, нафтенатов или стеаратов марганца, кобальта, железа, хрома, никеля или палладия [108]. Для уменьшения взрывоопасности процесса в состав катализаторов дополнительно вводят натриевые или калиевые соли.

Из рассмотренных выше данных следует, что на результаты процесса термоокислительной деструкции каучуков и отходов производства, определяющих молекулярно-массовые параметры низкомолекулярных полимеров влияет ряд факторов. К ним относятся, такие как природа и строение продуктов превращений, температура процесса, наличие и тип растворителя, а также присутствие кислорода или соединений, которые способны его образовывать. На процесс влияет состав газообразной среды в реакторе и давление. Значительное воздействие на величину молекулярной массы низкомолекулярных полимеров и скорость процесса оказывают специально введенные в реакционную среду соединения.

1.3. Применение низкомолекулярных полимеров с диеновыми звеньями в макроцепи

В настоящее время промышленность синтетического каучука производит большое количество низкомолекулярных полимеров различного строения и назначения. Важное значение в ряду таких низкомолекулярных полимеров имеют жидкие

каучуки, получаемые полимеризацией диеновых соединений или сополимеризацией диенов с различными винильными мономерами [109].

Имеются данные [110] о применении низкомолекулярного полиэтилена. Многие такие продукты представляют собой жидкие или маслоподобные соединения, которые без дополнительного разбавления можно использовать в герметизирующих, антикоррозионных и клеевых композициях. Возможно, их применять для пропитки пористых материалов.

Низкая вязкость жидких каучуков позволяет методом химического формования отливать изделия любой формы, а также получать гуммированные составы [111].

Низкомолекулярные жидкие каучуки лучше твёрдых каучуков того же строения растворяются в органических растворителях, что позволяет получать высококонцентрированные растворы. Их используют для получения покрытий, клеев, замазок и для других целей [112].

Низкомолекулярный бутадиеновый каучук марки СКД-СН применяют при изготовлении герметиков, битумсодержащих, электроизоляционных, антикоррозионных покрытий и пластификаторов. Он обладает повышенной стойкостью к окислению и широко используется в лакокрасочной промышленности для изготовления лаков, красок и антикоррозионных композиций [113].

Низкомолекулярные полимеры, содержащие в макроцепи звенья бутадиена, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Например, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (ПБКГ) используют в производстве различных грунтовок, адгезивов, клеев и герметиков [114].

Бутадиен-нитрильные каучуки используют для модификации хрупких смол для придания им эластичности, а также в качестве связующих для различных видов покрытий и депрессорных присадок к нефтям. Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом могут применяться как невымывающиеся пластификаторы для композиций на основе эластомеров специального назначения. Они могут выступать в качестве

основы клеевых и герметизирующих композиций, в адгезионных и пропиточных составах, а также в качестве пленкообразователя при изготовлении лакокрасочных материалов [115].

Олигомерные бутадиен-нитрильные каучуки характеризуются сочетанием специфических свойств их высокомолекулярных аналогов и технологических преимуществ низкомолекулярных полимеров. Такие каучуки используют как связующие для изготовления абразивных колёс и шлифовальных кругов, компоненты смесей для обкладки валков. Их применяют для приклеивания изделий из ацетатного волокна, полиэтилена и полипропилена, полиэфиров, приклейки цемента, производства лент под давление, губчатых изделий. Жидкие бутадиен-нитрильные каучуки вводятся как дополнительные компоненты в смеси с обычными твёрдыми БНК для совместимости с различными смолами и канифолью, а также полихлоропреном [116].

Авторами монографии [117] подробно изложена проблема, посвященная вопросу переработки и дальнейшего применения побочных продуктов, образующихся при производстве бутадиен-стирольного каучука, представляющих собой димеры – 4-винилциклогексен (ВЦГ) и тримеры -циклододекатриен-1,5,9 и н-додекатетраен-2,4,6,10 (НДТ) бутадиена, а также кубовые остатки ректификации толуола (КОРТ). На их основе были получены полимерные материалы, применяемые в производстве лакокрасочных материалов, а именно, композиционной олифы [118]. Покрытия на основе такой олифы характеризовались высокой твердостью, прочностью при изгибе, водостойкостью.

Из побочных продуктов производства бутадиенового каучука были изготовлены краски для разметки проезжей части дорог и защиты металлических конструкций. Покрытие этими красками характеризовалось высокой адгезией и стойкостью к воде [119]. Другим направлением в применении побочных продуктов производства синтетического каучука – в качестве связующего в полимербетонных композициях, с целью замены дорогостоящей ненасыщенной полимерной смолы ПН-15 [120].

Актуальными являются работы, ориентированные на применение низкомолекулярных полимеров (олигомеров), отходов нефтехимических производств с целью получения полимерно-композиционных материалов для защиты древесины и изделий на ее основе [121-123].

На сегодняшний день существуют разнообразные пропитывающие составы для защиты древесины от действия агрессивных сред на основе отходов нефтехимии, а именно модифицированные нефтеполимерные смолы [124], сополимеры на основе кубовых остатков ректификации этиленбензола (КОРЭ) и стирола (КОРС) [125, 126]. С такой же целью могут использоваться олигомеры, синтезированных из побочных продуктов производства полибутадиена с пониженным содержанием вторичного стирола [127], а также с вторичным пенополистирола [128] и т.д.

Одним из побочных продуктов предприятий нефтехимической промышленности является углеводородная фракция C_9 . На её основе в настоящее время в промышленных масштабах освоен выпуск нефтеполимерной смолы с применением вторичного пенополистирола [129, 130] широко используемые в лакокрасочных составах.

Низкомолекулярные полимеры могут применяться в качестве невымываемых пластификаторов, диспергаторов компонентов вулканизирующей группы и различных добавок для полимеров с целью придания или повышения текучести, эластичности, пластичности полимера в условиях переработки и эксплуатации. К таким полимерам относится низкомолекулярный полиэтилен [131], а также поликетон, полученный кетонизацией 1,4-цис-полибутадиенового каучука оксидом азота. С его помощью проводят модификацию резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука. [132]. Применяют олигодиены с концевыми гидроксильными (СКД-ГТРА) и карбоксильными (СКД-КТР, СКД-КТРА) группами [133, 134].

Эффективность действия пластификатора, как показано [135], оценивают по величине снижения модуля упругости, повышению морозостойкости, снижению прочности за счет уменьшения энергии межмолекулярного взаимодействия, гибкости молекул за счет взаимодействия пластификатора с полимерной матрицей, а

также вязкости полимерной смеси. Снижение вязкости приводит к экономии затрат энергии при формовании резиновых смесей за счет снижения температуры переработки, минимизируя тем самым опасность перевулканизации. При ведении пластификаторов так же могут повышаться клейкость и уменьшаться усадка резиновых смесей, что благоприятно влияет на процесс переработки. Однако пластификаторы могут влиять не только на стойкость резиновых смесей к набуханию в воде и органических растворителях, но и приводить к снижению прочностных свойств, напряжению при удлинении вулканизатов. Помимо жидких пластификаторов могут так же применяться твердые, которые расплавляются или размягчаются в условиях смешения с полимером.

Помимо пластификаторов в резиновых смесях могут использоваться, так называемые, мягчители – вещества, облегчающие переработку, снижающие температуру текучести и уменьшающие вязкость резиновых смесей, но не оказывающих никакого влияния на их морозостойкость [136].

В работе [137] показана возможность совместимости эластомерной матрицы полиизопренового каучука с отходами вторичного нефтехимического сырья, представляющего собой продукты переработки отработанных масел (С25-С29) в качестве пластифицирующей добавки. Благодаря такому подходу решается задача по переработки вторсырья.

Низкомолекулярный полиэтилен используют в качестве мягчителя и пластификатора для получения антикоррозионных покрытий-смазок, мастик, смазочных композиций на его основе и как добавку к дорожному битуму [138-140].

В диссертационной работе [141] предложен способ получения полимерных композиций из латексного коагулюма и сшитого полимера, путем многократной пластикации, термо- и механообработки отходов. Полученный наполнитель добавляли в резиновые смеси с целью получения резинотехнических изделий хозяйственного назначения.

Деструктурируемый в минеральном масле в присутствии кислорода воздуха натрий-бутадиеновый каучук (СКБ), содержащий в своей структуре 40-60 % 1,2-винильных звеньев, применяют в качестве пластификатора для регулирования физико-механических свойств резиновых смесей или связующего модификатора в случае введения в каучук наполнителей различной природы [142].

Авторами [143] изучена возможность замены минерального масла в рецептуре приготовления резиновых смесей на кислородсодержащие диеновые олигодиены (СКД-9, СКД-КТР, СКД-ГТРА) и не кислородсодержащий СКД-0. В результате были получены резинотехнические изделия, которые проявили более высокую устойчивость к воздействию жидких агрессивных сред, нежели резинотехнические изделия, полученные с минеральным маслом.

В работе [144] представлены данные о влиянии, низкомолекулярного полибутадиенового каучука, содержащего кетонные ($>C=O$) группы на свойства резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука. В результате применение вышеописанной добавки было выявлено улучшение технологических свойств резиновой смеси, показателей по сопротивлению раздиру, стойкости к термоокислительному старению, упруго-прочностных и вулканизационных характеристик.

Анализ литературных данных о применении низкомолекулярных полимеров позволяют сделать вывод о том, что полиэтиленовые и полидиеновые продукты с низкой молекулярной массой имеют важное промышленное значение и могут широко использоваться на практике. Они могут иметь как самостоятельное применение, так и входить в состав при изготовлении различных композиций, антикоррозионных покрытий, строительных герметиков, технологически-активных добавках в резиновых смесях и лакокрасочных составов.

1.4 Математические модели процессов деструкции полимерных материалов в растворе

Математические модели используются для прогнозирования поведения полимеров и полимерных композитов при воздействии на них различного влияния,

как например, температуры, кислорода и других. Это необходимо для оценки их долговечности и надежности в различных областях применения.

Существуют различные подходы к математическому описанию деструкции полимерных материалов в растворе, включая эмпирический, кинетический, статистический и имитационное моделирование.

Эмпирические методы [145] основываются на создании регрессионных и интерполяционных зависимостей между входными и выходными параметрами процесса, полученными из набора экспериментальных данных. Модели, созданные в рамках такого метода, применяются в автоматизированных системах управления. Основным недостатком моделей этого типа является отсутствие возможности их использования при изменении технологических условий протекания процесса.

Кинетические модели описывают скорость химических реакций и происходящие при деструкции трансформации в полимерной структуре и молекулярно-массовом распределении (ММР) с учетом макромолекулярного взаимодействия. Предложены математические модели непрерывной кинетики разрыва макромолекулярной цепи в растворе [146] в соответствии с разными механизмами деструкции. Они предусматривают следующие разрывы связей в полимерной цепи: случайной разрыв любой связи; разрыв в середине цепи; разрыв в конце цепи; трех-этапный разрыв цепи, включающий инициирование, разрыв С-С связи, рекомбинацию и диспропорционирование.

Такие математические модели процесса деструкции полимеров описываются соответствующими уравнениями, учитывающие начальную массу полимера и массу образовавшейся полимерной цепи.

Для процесса деструкции, протекающего путем последовательного n -го количества разрывов цепи разработана модель, представляющая собой систему дифференциальных уравнений, описывающих n -ое количество разрывов цепи.

Для эффективной оценки и прогноза изменения ММР полимера в процессе деструкции по результатам моделирования обрыва макромолекулярной цепи происходит оценка моментов ММР. С использованием в расчетах соответствующих уравнений.

Моментный анализ основных интегро-дифференциальных уравнений, описывающих распределение молекулярных масс (ММР) деструктируемых полимеров, позволяет адекватно интерпретировать кинетику и механизмы деструкции как отдельных, так и смесевых полимерных систем.

Математическая модель, предложенная в [147], описывает скорость деструкции линейных полимерных цепей, что позволяет изучать динамику изменения фракционного состава ММР полимера. В основе этой модели лежит допущение, что полимерные молекулы с определенной длиной цепи образуются при распаде более крупных молекул. Исходя из сделанных допущений, динамика изменения концентраций отдельных связей (N) во времени описывается предложенной системой дифференциальных уравнений. При этом в работе представлено как общее решение уравнений, так и решение трех конкретных примеров деструкции. Последнее предусматривает равновероятный разрыв любой связи в цепи независимо от её положения, деструкцию на концах полимерной цепи, т.е. вероятность разрушения конечных связей намного больше соответствующих скоростей для внутренней части цепей, а также случай, когда вероятность разрывов примерно равна для всех молекул независимо от их размера, а возникновение разрыва конкретной связи в данной цепи обратно пропорциональна количеству связей в этой цепи.

С помощью теории момента разработана модель [148] для случая разрушения сополимера стирола с аллиловым спиртом в растворе трет-бутанола и использования стационарного проточного реактора при давлении 6,8 Мпа и температурах $T=403-473$ К. Распределение молекул по размерам измеряли с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Установлено, что сополимер распадается на фрагменты с низкой молекулярной массой

Авторами в работе [149] приведены математические модели, описывающие динамику процесса деструкции, поли- α -метилстирола в толуоле. Установлено, что при деструкции полимера случайного разрыва цепи не происходит. На основе этих данных разработана математическая модель, учитывающая только разрыв на концах цепи. Данная модель позволила изучить динамику процесса деструкции поли- α -метилстирола в трубчатом проточном реакторе непрерывного действия при различных значениях температуры процесса и концентрации полимера.

Разработана модель [150] для изучения термического разложения поли-метилметакрилата до метилметакрилата. Процесс проводили в толуоле в проточном трубчатом реакторе при давлении 6,8 Мпа и температурах 200, 225, 275 и 300 °С, а также при варьировании концентрации полимера от 1 г/л до 4 г/л. Установлено, что деструкция поли-метилметакрилата происходит только за счет разрыва связей на концах цепей. Аналогичная по структуре и набору параметров дискретная модель разработана для процесса деструкции поли- α -метилстирола до метилстирола. Результаты моделирования, полученные с использованием предложенной модели, сопоставлены с аналогичными значениями, которые рассчитаны в рамках концепции, основанной на непрерывной кинетике. При условии стационарного состояния для всех концентраций радикалов эта модель приводит к кинетическому уравнению скорости первого порядка по концентрации полимера. Полученные данные указывают на линейный рост концентрации мономера от времени. Константы скоростей рассчитаны с использованием моментов ММР как для деструктируемого, так и для исходного полимера. Определена энергия активации процесса, составляющая 8,4 ккал/моль (34 кДж/моль).

Для прогнозирования динамики изменения параметров состояния и свойств полимерного материала в различных условиях, как известно, важно знать кинетические параметры процесса деструкции. В работе [151] предложен общий алгоритм оценки кинетических кривых процесса термоокисления полимеров по неизотермическим данным. Процедура оценки проводилась с использованием одностадийного кинетического уравнения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.1)$$

где α – это степень преобразование; t – время деструкции; T – температура процесса; β – постоянная скорости нагрева; $f(\alpha)$ – дифференциальная функция преобразования (кинетическая модель); A – предэкспоненциальный коэффициент; E – энергия активации; R – газовая постоянная.

Данное уравнение описывает изменение физического или химического состояния полимера во времени.

Изучение кинетики термического разложения поли- ϵ -капролактама [152] в растворе исследовали при температурах в интервале 170-245°C. Установлено, что деструкция может протекать по двум механизмам. В одном случае деструкция может происходить за счет расщепления концов полимерных цепей путем отделения мономеров от конца цепей с гидроксильной группой. В другом случае деструкция поли- ϵ -капролактама в растворе проходит путем случайного разрыва цепи. Для описания механизма деструкции поли- ϵ -капролактама предложена модель кинетики непрерывного распределения. Скорость деструкции можно определить с помощью следующего уравнения:

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = -k_d(x)p(x,t) + 2 \int_x^\infty k_d(x')p(x',t)\Omega(x,x')dx' \quad (1.2)$$

где $\Omega(x, x')$ – стехиометрический коэффициент, определяющий распределение продуктов распада; $k_d(x)$ – коэффициент скорости деструкции.

Установлено, что энергия активации составила 61 кДж/моль и 201 кДж/моль для разложения в растворе и пиролиза, соответственно.

Фрактальная модель процесса термоокислительной деструкции использовалась для математического описания и исследования процесса деструкции термостойких полимеров [153]. Показано, что ключевым фактором, определяющим переход между режимами окисления полимеров, является структура макромолекулярного клубка, а не его химическое строение или температура.

В статье [154] представлен расчет кинетических кривых изменения концентраций регентов для автозамедленного и автоускоренного режимов протекания

процесса деструкции с учетом индукционного периода. Основой математической модели, как показано, являются дробно-дифференциальные уравнения, описывающие фрактальную кинетику деструкции.

По результатам изучения термоокислительной деструкции поли-ε-капролактама, поливинилацетата и их смесей, проводимой в растворе в температурном интервале 463-523 К, разработана модель [155], основанная на кинетике непрерывного распределения. Она учитывает взаимодействие между полимерами посредством отщепления водорода. Установлено значительное увеличение скорости деструкции поли-винилацетата и снижение скорости деструкции поли-ε-капролактама. Это объясняется различием донорно-акцепторного взаимодействия поли-ε-капролактона и поли-винилацетата в процессе термоокисления.

Разработана математическая модель [156] деструкции сополимеров полилактидогликолидов в водной среде и определены кинетические параметры процесса. При этом учитывались механизм гидролиза сополимеров и диффузия их олигомеров в буферном растворе и свободном объеме полимеров. Изменение среднемолекулярной массы исследуемых образцов контролировали методом ГПХ.

Описана [157] математическая модель процесса термоокислительной деструкции полистирола под действием ди-трет-бутилпероксида в 1,2,4-трихлорбензоле при температуре от 100 до 150 °С с учетом трех механизмов. С помощью разработанных моделей дана оценка влияния концентрации пероксида на скорость деструкции. Основные экспериментальные данные касались зависимости ММР полистирола от времени. Модель учитывает скорость распада пероксида на радикалы, которые быстро отрывают водород от основной цепи полимера согласно уравнению:

$$\frac{dc}{dt} = 2k_p c_p - c \int_0^{\infty} k_H x p(x, t) dx \quad (1.3)$$

где c – концентрация пероксидного радикала, моль/л; c_p – концентрация недиссоциированной перекиси, моль/л; k_p – коэффициент скорости диссоциации пероксида; k_H – коэффициент скорости отрыва Н-атома пероксидным радикалом, л/моль·ч.

Модель также учитывает случайный перенос водорода между молекулами полимера и их радикалами, а также отщепление радикалов, что рассчитывается согласно приведенным в работе уравнениям. Результаты моделирования свидетельствуют, что скорость отрыва Н-атома пероксидным радикалом не зависит от температуры. Это согласуется с реакцией присоединения второго порядка между пероксидным радикалом и полимерной цепью.

В работе [158] математически описан процесс изменения свойств в полимерных материалах под действием химически активных сред и температуры. Выявлено, что степень хрупкости полимерных материалов в результате процесса деструкции полимеров под действием агрессивных сред зависит от концентрации в их структуре карбонильных групп. Степень диффузии агрессивной среды в полимер может рассчитываться по уравнению:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} - KC \quad (1.4)$$

где D – коэффициент диффузии агрессивной среды в полимер; K – константа скорости образования карбонильных групп; C – концентрация агрессивной среды на поверхности полимерного материала.

Разработана математическая модель [159], которая посвящена оценке глубины деструкции полибутадиена в растворе с применением теплофизического метода оценки молекулярной массы полимеров. Установлена зависимость вязкости раствора полимера от концентрации, температуры и молекулярных характеристик, что позволяет использовать правило логарифмической аддитивности:

$$U_m = a_1 U_p^{a_2} C^{a_3} M^{a_4} \quad (1.5)$$

где U_p – величина возмущающего воздействия, В; C – концентрация раствора полимера, %; M – средняя молекулярная масса полимера, ед.; a_1, a_2, a_3, a_4 – эмпирические коэффициенты.

Эта модель обеспечивает прямое поточное измерение молекулярной массы полимера в растворе, а также оценивает глубину деструкции полибутадиена в процессе термоокисления.

Для описания процессов деструкции полибутадиена в адиабатическом реакторе периодического действия разработаны имитационные модели оценки и прогноза динамики изменения показателей качества полимера в зависимости от варьирования технологических параметров [160-168]. Для разработки математических моделей применялось два подхода: вероятностный [160, 161] и детерминированный [162-168].

В работах [160, 161] для разработки математической модели процесса термоокислительной деструкции полибутадиена в растворе применена теория цепей Маркова. Согласно этой теории деструкция рассматривается как случайный процесс, сопровождающийся изменением состояния системы, характеризующейся долей макромолекул в каждой фракции ММР. Интенсивности переходов между состояниями системы определяют скорости деструкции для каждой фракции. В исследовании не учитывались процессы сшивания. Данный подход подразумевал разбиение диапазона масс полимерных молекул на 5-6 фракций. Следует отметить, что такая методика расчета динамики деструкции не может обеспечить достоверный прогноз изменения показателей процесса и характеристик деструктируемого полимерного материала.

Модели, разработанные в рамках детерминированного подхода, позволяют выполнять оценку параметров состояния обрабатываемого полимерного материала с точностью $10 \div 15$ % по отношению к экспериментальным данным.

При моделировании термоокислительной деструкции полибутадиена в растворе в работах [163, 164, 167, 168] используются допущения, которые не оказывают влияния на точность моделирования динамики высокомолекулярных фракций полимера. Однако, влияние данного допущения на точность моделирования возрастает при рассмотрении низкомолекулярных фракций. Это связано с тем, что концевые группы, образующиеся в результате деструкции, составляют существенную часть от общей массы. Исходя из сделанных допущений, динамику изменения мольных концентра-

ций (N) полимерных фракций во времени описывает следующая система дифференциальных уравнений, из которых следует, что скорость деструкции зависит от мольной концентрации макромолекул в каждой фракции.

В рамках построения математической модели, представленной в [168], описывающей динамику изменения показателей, характеризующих качество полимерного материала (M_n , M_w , K_p), сформулированы ряд допущений. Так, изучаемая система представляет собой континуальное множество элементов, характеризующееся функцией распределения:

$$F_1(x) = \int_0^x \varphi_1(l) dl, \quad (1.6)$$

где $\varphi_1(l)$ – функция плотности распределения.

Допускается, что под воздействием внешних факторов состояние системы непрерывно изменяется во времени таким образом, что каждый элемент системы, характеризуемый параметром l , распадается на два элемента с параметрами x и $l-x$. При этом x – случайная величина, равномерно распределённая в интервале $[0, 1]$. На основании оценки начальных моментов распределения в концентрационной области получены аналитические зависимости. Они позволяют вычислить среднечисленную (M_n) и среднемассовую (M_w) молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности (K_p) по представленным в работе [168] уравнениям. Эти уравнения позволяют получить аналитическое выражение для характеристик полимера, а также для первого и второго моментов распределения в зависимости от текущей концентрации полимерных молекул.

Приведенные литературные данные показывают, что для обеспечения достоверного прогноза динамики изменения параметров состояния деструктируемого полимера с погрешностью менее 10 % и дальнейшего использования результатов моделирования в условиях промышленного применения, необходимо усовершенствовать ранее предложенные модели.

Заключение

Таким образом, рассмотрение литературных данных о классификации, закономерностях и особенностях деструкции на примере различных типов карбоцепных полимеров, в том числе и эластомеров, свидетельствует о больших возможностях этого процесса как метода синтеза низкомолекулярных соединений. Перспективным способом синтеза можно рассматривать термоокислительную деструкцию, проводимую в растворе под воздействием кислорода воздуха в присутствии радикальных инициаторов, и осуществлять регулируемый процесс в мягких условиях с получением функционализированных продуктов с заданным молекулярно-массовым распределением. Важно отметить, что в качестве исходных полимеров можно применять некондиционные продукты и отходы промышленного производства. Полученные низкомолекулярные соединения в зависимости от строения и свойств могут быть использованы в различных областях промышленного производства.

В данной работе в качестве инициатора термоокислительной деструкции использовали азодиизобутиронитрил, так как он имеет ряд преимуществ:

- высокая эффективность инициирования (распадается на радикалы при $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые иницируют процесс термоокислительной деструкции, что дает возможность осуществления процесса термоокисления в мягких условиях);
- разложение азодиизобутиронитрила протекает по реакции 1-го порядка и зависит только от температуры и не зависит от среды, что даёт возможность контролировать скорость реакции путем изменения температуры процесса;
- легкость в использовании, доступность и относительно низкая стоимость.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования и применяемые вещества

В качестве объектов исследования использовали следующие синтетические каучуки, содержащие антиоксидант в соответствии с техническими условиями:

СКД-НД – «неодимовый» цис-1,4-полибутадиен производства ОАО "Воронежсинтезкаучук", ТУ 38.303-03-071-2002, содержащий цис-1,4 звеньев 95-98%.

СКД-НД – некондиционный «неодимовый» цис-1,4-полибутадиен производства ОАО "Воронежсинтезкаучук" каучук с отклонениями по молекулярной массе и потерям массы при сушке.

СКД-Л – полибутадиеновый каучук, полученный полимеризацией бутадиена в растворе в присутствии литийорганического катализатора, производства ОАО "НижекамскНефтехим", ТУ 2294-140-05766801-2007

СКИД-Л – сополимер бутадиена и изопрена, производства опытного завода В.ф. ФГБУ "НИИСК", ТУ 38.103440-89.

СКИ-3 – полиизопреновый каучук производства ОАО "Тольяттикаучук", синтезированный в присутствии катализатора на основе хлоридов титана и алюминийалкилов, ГОСТ 14925-79 с изм. п.1-8.

СКДИ-15 – статистический цис-1,4-сополимер бутадиена с изопреном, содержащий 15% изопреновых звеньев, синтезированный с применением катализатора на основе неодима, производства ОАО "НижекамскНефтехим"

БНК – бутадиен-нитрильные каучуки марок СКН-18 СНТ, СКН-26 СМНТ с содержанием НАК соответственно 18-20% масс, 24-26% масс, производства опытного завода В.ф. ФГБУ "НИИСК", ТУ 38.40375-2001 изм. п.1.

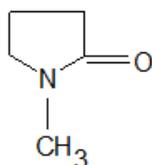
Характеристика исследуемых полимеров представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика образцов полимеров

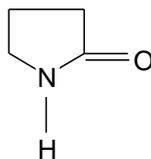
Каучуки	Молекулярная масса, $M_w \cdot 10^3$	Содержание структурных элементов, %				Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г в толуоле, 30 °С	Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С)	Потеря массы при сушке, %
		1,4-цис	1,4-транс	1,2зв	3,4зв			
СКИД-Л	153	58,0	33,0	7,9	0,3	1,72	60	0,25
СКД-НД (конд)	388	98,0	44,0	0,4	-	2,76	45	0,20
СКД-НД (неконд)	-	-	-	-	-	не раств.	>100	2,58
СКИ-3	402	97,0	25,0	7,9	0,5	1,63	55	0,40
СКДИ-15	335	23,0	80,0	0,6	-	2,14	65	0,45
СКД-Л	394	96,0	-	12,0	-	2,80	50	0,50
СКН-18	756	26,0	60,0	7,9	-	4,10	>100	0,60
СКН-26	782	21,0	32,0	7,0	-	2,00	>100	0,80

Растворители: толуол ГОСТ 14700-78, ксилол ГОСТ 9410-78, которые перегоняли непосредственно перед применением.

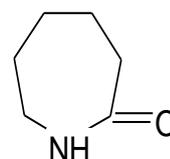
Компоненты иницирующих агентов:



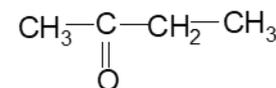
N-метилпирролидон,
ТУ 6-02-1049-79



α -Пирролидон,
ТУ 2418-040-05807999



Капролактам,
ГОСТ 7850



Метилэтилкетон
ГОСТ 2280-43

В качестве примера на рисунке 2.1 представлена хроматограмма гетероциклического карбонилсодержащего соединения - N-метилпирролидона. Анализ выполнен на газо-жидкостном хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (Россия), оснащенный капиллярной колонкой Agilent HP-INNOWAX длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной жидкой фазы 1,0 мкм. Условия анализа, осуществляемого прямым вводом раствора пробы в колонку: программирование температуры колонки – $T_{нач}=30$ °С в течение 30 минут; скорость подъема 5 °С /сек; $T_{кон}=190$ °С; температура испарителя – 240 °С, температура детектора – 240 °С; расход газа-носителя (аргон) 40 мл/мин, деление потока 19,9; объём пробы 0,5 мкл.

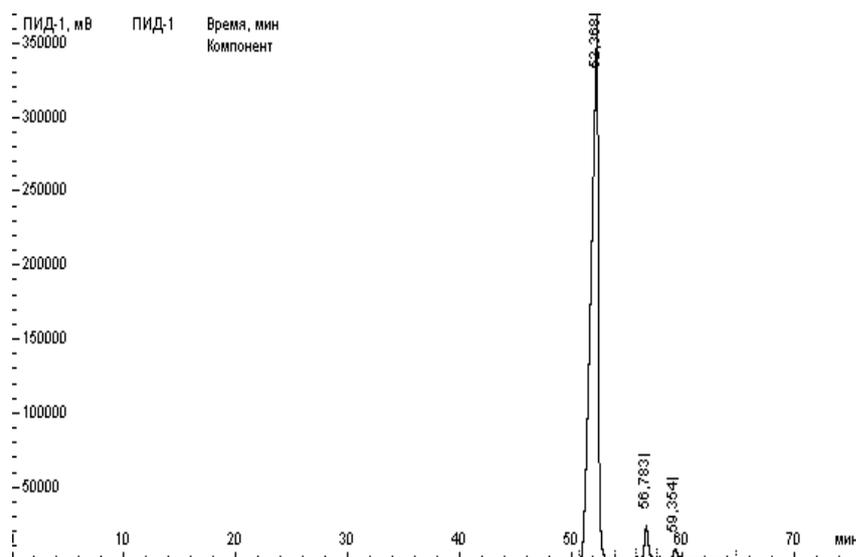
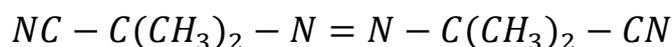


Рисунок 2.1 – Хроматограмма N-метилпирролидона. Содержание основного вещества составляет 98,9 %.

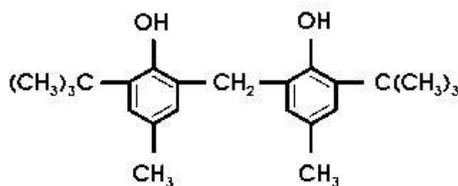
Инициатор термоокислительной деструкции. В качестве инициатора термоокислительной деструкции использовали продажный порофор ЧХЗ-57, представляющий химический реагент азодиизобутиронитрил (АИБН), дважды перекристаллизованный в этаноле с температурой плавления 102-103 °С



Ингибиторы процесса структурирования продуктов деструкции. ИПОН-11011 на основе стабильных иминоксильных радикалов (2,2',6,6'-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил), выпускаемый по ТУ 2415-025-05842324 с изм. 1-5.

Антиоксидант. Агидол-2 ((2,2-метилден-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)), соответствует ГОСТ Р 55065—2012.

Агидол-2 антиоксидант фенольного типа. Структурная формула:



2.2 Получение иницирующих агентов на основе азодиизобутиронитрила с гетероциклическими карбонилсодержащими соединениями и метилэтилкетонном

Радикальный инициатор АИБН не растворим в малополярных растворителях. С учетом этого его использовали в виде соединений с N-метилпирролидоном (МПП), α -пирролидоном (ПР), капролактамом (КЛ) и метилэтилкетонном (МЭК). Азодиизобутиронитрил и N-метилпирролидон, α -пирролидон, капролактамом совмещали в соотношении 1:2 масс.ч. (1:3 по мол.), в случае метилэтилкетона смешивали в соотношении 1:4 масс.ч. (1:7 по мол.). Растворение проводили при нагревании до 35 °С по достижении гомогенной среды, после чего добавляли растворитель, используемый при деструкции.

2.3 Проведение термоокислительной деструкции в лабораторных условиях

Термоокислительную деструкцию осуществляли в трехгорлой термостатируемой колбе объемом 1000 мл, снабженной мешалкой с регулируемой скоростью вращения, обратным холодильником, термометром и системой подачи воздуха, контролируемый газовым счетчиком.

В колбу помещали 500 г толуола, затем добавляли 50 г измельченного каучука. После чего проводили термостатирование при необходимой температуре. Затем вводили толуольный раствор аддукта в расчете 0,5-0,7% масс. АИБН на массу каучука. Количество подаваемого в реактор инициатора варьировали в зависимости от глубины деструкции. С целью поддержания необходимого количества генерируемых им свободных радикалов раствор инициатора вводили в реактор как разово (до начала деструкции), так и дробно, по ходу процесса.

Момент подачи инициатора считали за начало деструкции. Одновременно с подачей в реактор инициатора проводили барботирование раствора воздухом. По ходу процесса деструкции производили отбор проб для определения сухого остатка и характеристической вязкости.

При достижении полимером заданной характеристической вязкости реакцию считали законченной. После чего в случае необходимости вводили инициатор и антиоксидант.

Удаление продуктов деструкции низкомолекулярных веществ из смесей, содержащих деструктируемые полимеры, осуществляли перемешиванием в этиловом или изопропиловом спиртах. Затем полимеры сушили в вакууме при 60 °С до постоянной массы. Отсутствие низкомолекулярных веществ термоокислительной деструкции контролировали с помощью газовой хроматографии.

Разработан лабораторный регламент проведения термоокислительной деструкции в ВФ ФБГУ «НИИСК», ранее ВФ ФГУП «НИИСК» (Приложение 2).

2.4 Методика проведения холостого опыта термоокислительной деструкции при изучении продуктов термоокисления каучука СКД-НД

В трехгорлую колбу вместимостью 100 см³ поместили 50 мл толуола и аддукт АИБН-МПП с содержанием [АИБН]=0,3% масс. Затем проводили нагревание при 70 °С и перемешивание со скоростью 200 об/мин при барботировании кислородом воздуха со скоростью 60 см³/мин. Окисление проводили в течение 12 часов.

Газохроматографический анализ исходной и окисленной пробы холостого опыта проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technologies 7890B GC System с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5977A MSD. Температура узла ввода пробы – 310 °С, аналитического интерфейса — 295 °С. Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5ms UI с неподвижной фазой (5% фенил)-метилполисилоксан (30м x 0.250мм x 0.25 μм). Скорость потока газа носителя – 1 мл/мин, при постоянном потоке. Объем вводимой пробы – 1 мкл, деление потока 20:1; температурный режим: 36 °С – изотерма 4 мин, нагрев 5 °С/мин, до 80 °С, изотерма 1 мин, затем нагрев со скоростью 10 °С/мин до 165 °С, изотерма 2 минуты, затем нагрев со скоростью 10 °С/мин до 325 °С, изотерма 2 минуты. Применялась ионизация «электронный удар» с энергией излучения 70 эВ. Регистрацию сигнала проводили по полному ионному току (TIC)

в диапазоне масс 29-950 m/z. Анализ и обработку результатов осуществляли на основании баз данных NIST11 (25 марта 2020 года). Использовали программное обеспечение MassHunter v. B.06.00 и NIST MS Search 2.4.

2.5 Проведение термоокислительной деструкции в условиях опытного производства

В автоклав, промытый гидроксидом натрия, а затем толуолом, загружали 10 л толуола и измельченный до размера $5\div 10$ мм полимер в количестве 1 кг.

Автоклав герметизировали, создавали давление $1,5\pm 0,1$ кгс/см² сжатым воздухом, нагревали до температуры $70\pm 2,0$ °С и вели растворение каучука или отхода производства при перемешивании в течение часа. Затем добавляли необходимое количество иницирующего аддукта, образующегося при взаимодействии АИБН с МПР и подавали воздух. Проводили отбор раствора для определения содержания полимера по сухому остатку и его характеристической вязкости.

Введение иницирующего комплекса осуществляется как до начала процесса в один прием, так и дробно. По ходу процесса подавали от 15 до 25 % от общего количества иницирующего комплекса деструкции.

Окисление каучука кислородом воздуха в отсутствие инициатора азодиизобутиронитрила проводили способом, описанным выше, но при отсутствии в реакционной среде иницирующего комплекса. Отбор проб проводили через каждые 15 минут в течение 2 часов для определения характеристической вязкости, образующегося продукта.

Разработан регламент проведения термоокислительной деструкции на пилотной установке в условиях опытного производства в ВФ ФБГУ «НИИСК», ранее ВФ ФГУП «НИИСК» (Приложение 3).

2.6 Физико-химические методы исследования

УФ-спектроскопия. УФ-спектры получали на приборе «Shimadzu UV-1800» (Япония) в кварцевых кюветах, толщиной 1 см, в диапазоне 190-600 нм. Параметры

регистрации: ширина щели 0,5 мм, режим slow, интервал регистрации – 0,5 нм. Образцы исходных гетероциклических карбонилсодержащих соединений, метилэтилкетона и их аддуктов регистрировали в виде толуольных растворов, а АИБН в растворе этанола.

ИК-спектроскопия. ИК-спектры регистрировали на приборе Veutex 70 Брукер (Германия) методом нарушенного внутреннего полного отражения (НВПО) с приставкой ART Platinum с алмазной призмой также фирмы Брукер. Условия сканирования: 64 сканирования, разрешение 4 см^{-1} , в интервале $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Образцы исходных гетероциклических карбонилсодержащих соединений и метилэтилкетона регистрировали в виде пленок, а их аддукты – в толуольных растворах. Образцы полимеров до и после деструкции регистрировали, вырезая тонкий слой полимера, затем его прижимали к алмазной призме. Обработка спектров осуществлялась с применением программного комплекса OPUS фирмы Брукер - Германия.

2.7 Определение молекулярно-массовых параметров методами вискозиметрии и гель проникающей хроматографии

Гель проникающая хроматография. Молекулярные массы полимеров M_w и M_n определяли методом геляпроникающей хроматографии (ГПХ), на жидкостном хроматографе фирмы Waters элюированием раствора полимера в тетрагидрофуране через колонки Styragel HR 6 ($7.8 \times 300 \text{ mm}$), μ - Styragel 10^4 A ($7.8 \times 300 \text{ mm}$), Styragel NMW 7 ($7.8 \times 300 \text{ mm}$), и последующем расчете молекулярно-массового распределения (ММР) с помощью установленной программы Breeze 2.

Вискозиметрия. Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$ определяли в толуоле или ксилоле при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ в вискозиметре Уббелода с висячем уровнем согласно [3].

2.8 Определение потери массы при сушке деструктата

Потери массы при сушке деструктата определяли в соответствии с ГОСТ 19338. В доведенную до постоянной массы алюминиевую чашку помещали от 5 до

10 г деструктата, взвешенного на прецизионных весах с точностью до 0,0002 г. Затем чашку с образцом помещали в сушильный шкаф и прогревали в течение 2 часов при температуре 105 ± 3 °С. Далее чашку с деструктатом охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали. Расчет вели по формуле в %:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m – масса деструктата, г; m_1 – масса чашки с деструктатом до сушки, г; m_2 – масса чашки с деструктатом после сушки, г.

2.9 Определение массовой доли золы деструктата

Определение массовой доли золы деструктата проводили в соответствии с ГОСТ 19816.4. В предварительно прокаленный и доведенный до постоянного веса тигель помещали $5 \pm 0,0002$ г деструктата предварительно завернутого в беззольный фильтр и взвешивали на прецизионных весах. Затем пробу помещали в предварительно разогретую до температуры 600 °С муфельную печь и сжигали до получения светлой золы. Охлажденный до комнатной температуры в эксикаторе образец взвешивали с точностью до 0,0002 г на аналитических весах. Расчет вели по формуле в %:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где m_0 – масса навески деструктата, г; m_1 – масса пустого тигля, г; m_2 – масса тигля с золой деструктата, г.

2.10 Количественное определение растворимости каучука во времени

Общепринятый метод основан на растворении каучука, помещенного в среду органического растворителя, и определении количества растворенного каучука в полученном растворе.

Навеску мелкоизмельченного каучука $50 \pm 0,0002$ г помещали в плотно завязанный мешочек из тонкой ткани (батист или нансук) размером 40x20 мм. Затем мешочек с каучуком вносили в колбу и приливали 500 мл толуола. Далее колбу помещали в аппарат для встряхивания. Через каждые 30 минут отбирали раствор

пипеткой и помещали в предварительно прокаленную и взвешенную фарфоровую чашку и выпаривали растворитель, нагревая чашку на водяной или паровой бане (в вытяжном шкафу). Остаток сушили в термостате при $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Такие манипуляции делали до полного растворения каучука. Содержание растворившегося каучука X (в %) определяли по формуле:

$$X = \frac{(m - m_1)}{m_0} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где m – масса чашки с остатком после сушки, г; m_1 – масса пустой чашки, г; m_0 – навеска каучука, г.

2.11 Химические методы определения функциональных групп

Определение карбоксильных групп. Массовую долю карбоксильных групп определяли методом кислотно-основного титрования спиртовым раствором гидроксида калия с индикацией точки нейтрализации. В качестве индикатора использовали фенолфталеин [169, 170]. Содержание карбоксильных групп (%) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot 0,0044 \cdot 100 \cdot F}{m}, \quad (2.4)$$

где V – объем раствора КОН концентрации $0,1$ моль/дм³, израсходованный на титрование, см³; V_0 – объем раствора КОН концентрации $0,1$ моль/дм³; израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³; $0,0044$ – масса карбоксильных групп, соответствующая 1 см³ раствора гидроксида калия; m – масса раствора каучука, г.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Допустимое расхождение, между которыми не должно превышать $0,2\%$ при доверительной вероятности $0,95$.

Определение гидроксильных групп. Массовую долю гидроксильных групп определяли методом ацетилирования [171], основанном на взаимодействии гидроксильных групп полимера с уксусным ангидридом в присутствии пиридина:



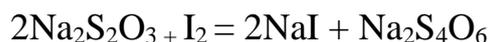
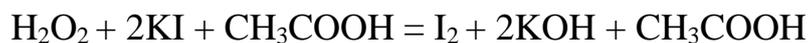
В качестве индикатора использовали фенолфталеин. Содержание гидроксильных групп (%) вычисляли по формуле:

$$[OH^-] = \frac{0,0085 * (V_1 - V_2) * 100}{m}, \quad (2.5)$$

где V_1 и V_2 – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов, см^3 ; m – навеска образца, г; 0,0085 – количество OH-групп, соответствующее 1 см^3 раствора KOH, г.

Допустимое расхождение между параллельными определениями не более 0,2 % при доверительной вероятности 0,95.

Определение пероксидных групп. Метод основан на взаимодействии перекиси водорода с йодистым калием в ледяной уксусной кислоте с последующим определением выделившегося йода титрованием раствора тиосульфата натрия [171].



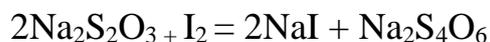
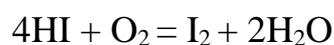
В качестве индикатора использовали 1% крахмал. Массовую долю перекисных групп (%) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(a - b) * F * 0,0017 * 100}{g}, \quad (2.6)$$

где a – количество 0,1N раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование анализируемой пробы, см^3 ; b – количество 0,1N раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование в холостом опыте, см^3 ; F – фактор 0,1N раствора тиосульфата натрия, 0,0017 – количество H_2O_2 , соответствующее 1 мл 0,1N раствора тиосульфата натрия; g – навеска пробы, взятая на анализ, г.

Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений 0,15 % при доверительной вероятности 0,95.

Определение кислорода. Метод основан на взаимодействии кислорода с йодистоводородной кислотой. Количество выделившегося йода определяли титрованием раствором тиосульфата натрия [172].



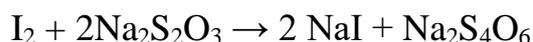
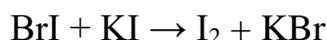
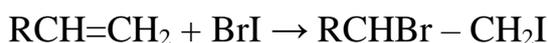
Содержание кислорода (%) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) * N * 0.0008 * 100}{g}, \quad (2.7)$$

где V_1 и V_2 – объем 0,1Н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов, см³; N – нормальность раствора тиосульфата натрия; 0,0008 – количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,1Н раствора тиосульфата натрия; g – навеска пробы, взятая на анализ, г.

Допустимое расхождение между результатами двух параллельных определений 0,15 % при доверительной вероятности 0,95.

Определение степени ненасыщенности (йодное число). Метод основан на присоединении галогена по месту двойной связи полимера при взаимодействии с раствором бромистого йода в четыреххлористом углероде. Избыток йода определяли по реакции с тиосульфатом натрия:



Количество йодного числа (г/100 г полимера) определяли по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) * F * 0,025382 * 100}{g}, \quad (2.8)$$

где V_1 и V_2 – объем 0,2Н раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование контрольного и рабочего растворов, см³; F – фактор раствора серноватистокислого натрия; 0,025382 – титр 0,2Н раствора серноватистокислого натрия выраженный по йоду, г/см³; g – навеска полимера, взятая на анализ, г.

Относительная ошибка при определении йодного числа составляет $\pm 10\%$.

Методика разработана для определения степени ненасыщенности полимера или смеси полимеров. Степень ненасыщенности выражают эмпирическим путем в виде йодного числа [171].

2.12 Пропитка древесины деструктированным полимером

Одним из способов применения, полученных продуктов деструкции, является их использование в качестве полимерно-композиционного материала для за-

щитной обработки древесины. Технологический процесс модифицирования древесины включает в себя ряд операций по подготовке образцов [172]. Для модификации образцов натуральной древесины березы или осины размером 20x20x30 мм использовали способ капиллярной пропитки. Он заключается в погружении подготовленных образцов древесины в емкость с деструктатом каучука СКН-18 СНТ, СКД-НД, уровень жидкости в которой должен быть выше образцов. После выдержки образцов в течение заданной температуры и времени, их извлекали из модифицирующего состава и такую древесину подвергали термообработке в течение пяти часов при заданной температуре. Перед проведением испытаний подготовленные образцы выдерживали при комнатной температуре в течение одних суток. Затем образцы помещали в воду, откуда извлекали через одни и тридцать суток и рассчитывали водопоглощение и разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях.

Содержание деструктированных каучуков СКН-18 СНТ и СКД-НД в образцах древесины березы составляло от 11 масс% до 14 масс %. Для более быстрого «высыхания» в раствор деструктата вводили от 1% до 5% нафтенатного сиккатива НФ1 (ГОСТ 1003-73), применяемого для ускорения высыхания лакокрасочных материалов.

2.13 Изготовление резиновых смесей на основе деструктата

Изготовление резиновых смесей на основе каучука СКД-НД производства АО «Воронежсинтезкаучук», предусматривало смешение компонентов в пластикодере «Brabender», выполненном в настольном оформлении. Данное оборудование удовлетворительно воспроизводит производственное оборудование и помогает повторить в точности процесс пластикации.

С помощью датчиков задавали необходимую температуру, которая составляла 35 ± 5 °С. При помощи частотного преобразователя происходило включение привода и задавалось необходимое количество оборотов ротора (60 об/мин). В таблице 2.13.1 представлена рецептура смешения наполненной резиновой смеси каучука СКД-НД в соответствии с ГОСТ 14924-2019.

Таблица 2.2 – Рецептура наполненной резиновой смеси каучука СКД-НД

Наименование ингредиентов	Содержани, масс.ч.
Каучук	100,0
Технический углерод, соответствующий IRB-7	60,0
Оксид цинка марки БЦОМ	3,0
Стеариновая кислота техническая	2,0
Масло Norman 239	15,0
Сера молотая марки 9990	1,5
Сульфенамид Т (ТВВВS) N-трет-бутил – 2 бензтиазолилсульфенамид	0,9
Всего	182,4

Полученную сырую резину оценивали по следующим показателям:

Усадка. Усадка продольная, поперечная оценивается в % сразу, после вы-
лежки 0,5; 3; 24; 48 часов.

Сущность метода заключается в том, что на разогретую на вальцах резино-
вую смесь наносят шаблон, диаметром 50 мм и с течением времени измеряют
окружность резиновой смеси согласно [173, 174]. В течение 2 часов усадка практи-
чески завершается. Усадка (MS) резиновых смесей в процентах рассчитывается по
формуле:

$$MS = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100, \quad (2.9)$$

где L_0 – размер шаблона, мм; L_1 – размер окружности резиновой смеси, мм

Вязкость по Муни. Вязкость по Муни определяли согласно ГОСТ Р ИСО 289-
1 [175] на образцах, приготовленных по ГОСТ 14924 [176] без предварительного
вальцевания. Определение проводили при помощи металлического ротора, погру-
женного в исследуемый образец резиновой смеси, расположенной в цилиндриче-
ской полости, в которой поддерживалось необходимое давление и температура. Ро-
тор медленно вращали с постоянной скоростью в определенном направлении в те-
чение заданного времени. Сопротивление исследуемого образца вращению ротора
выражали в условных единицах как вязкость по Муни.

Вулканизационные характеристик резиновых смесей. Вулканизационные ха-
рактеристики предусматривали определение максимального крутящего момента
(M_L), минимального крутящего момента (M_H), время начала вулканизации (τ_s), оп-

тимального времени (τ_{90}) и показателя скорости вулканизации (Δt) резиновых смесей рассчитанных (160°C в течение 30 мин) по реограммам, полученным на безроторном реометре MDR-3000A. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 14924-2019.

Определение упругопрочностных свойств при растяжении. Значения прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, напряжение при заданном удлинении определяли [177, 178] в соответствии с ГОСТ 270-75.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Изучение иницирующих агентов деструкции на основе азодиизобутиронитрила с метилэтилкетонем и азотсодержащими циклическими амидами

Синтез низкомолекулярных полимеров методом термоокислительной деструкции с использованием в качестве исходных продуктов промышленных эластомеров и отходов их производства проводят, как показано в литературном обзоре, различными способами. Они определяют строение образующихся продуктов, их ММР, наличие побочных превращений, кинетику процесса, пожаровзрывобезопасность и экономическую целесообразность. К эффективному способу деструкции следует отнести термоокислительный процесс, проводимый в растворе при невысоких энергетических затратах под воздействием кислорода воздуха и наличия доступного и активного деструктирующего агента. К последним относят вещества или смеси соединений, генерирующие свободные радикалы и обеспечивающие гомогенность системы. Это могут быть пероксиды, гидропероксиды, азодиазосоединения и многие другие.

В проведенных исследованиях, посвященных термоокислительной деструкции диеновых каучуков и отходов их производства, использовано два типа деструктирующих агентов. Они представляют собой аддукты, получаемые взаимодействием радикального инициатора азодиизобутиронитрила (АИБН) с соединениями,

способствующими получению гомогенных растворов в случае проведения деструкции каучуков в толуоле или ксилоле, в которых АИБН не растворим.

Впервые предложено [179] применять деструктирующий агент, получаемый взаимодействием АИБН с метилэтилкетон (МЭК).



Азодиизобутиронитрил (АИБН)



Метилэтилкетон (МЭК)

Он позволил синтезировать низкомолекулярные полимеры с молекулярной массой в пределах $5 \cdot 10^3 - 10 \cdot 10^3$ и наличием в макроцепи кислородсодержащих функциональных групп.

Для проведения термоокислительной деструкции каучуков применены также деструктирующие агенты, полученные согласно патентным данным [90], на основе взаимодействия АИБН с такими промышленными азотсодержащими циклическими амидами как α -пирролидон (ПР), N-метилпирролидон (МПР) и капролактам (КЛ).

Наряду с применением аддуктов как деструктирующих агентов и исследования их возможностей при синтезе низкомолекулярных полимеров изучен характер взаимодействия компонентов, состоящих из АИБН и МЭК, а также АИБН с циклическими амидами с использованием методов УФ и ИК-спектроскопии.

Данные УФ-спектроскопии показывают (рисунок 3.1), что максимум светопоглощения у МЭК соответствует длине волны $\lambda_{\text{max}}=265$ нм. В деструктирующем агенте АИБН с МЭК максимум светопоглощения несколько смещается и соответствует длине волны $\lambda_{\text{max}}=275$ нм, что указывает на наличие батохромного сдвига. Это позволяет предположить, что между компонентами МЭК и АИБН происходит донорно-акцепторное взаимодействие. Стоит отметить, что максимум светопоглощения чистого АИБН и в смеси практически не смещается и составляет 345 нм (рисунок 3.1).

Для подтверждения возможного взаимодействия между МЭК и АИБН использовали данные ИК-спектроскопии. Установлено, что валентные колебания по-

лярной $>C=O$ группы у МЭК проявляются вблизи 1713 см^{-1} . При совместном присутствии МЭК и АИБН колебания $\lambda_{C=O}$ незначительно смещаются и проявляются около 1720 см^{-1} (рисунок 3.2).

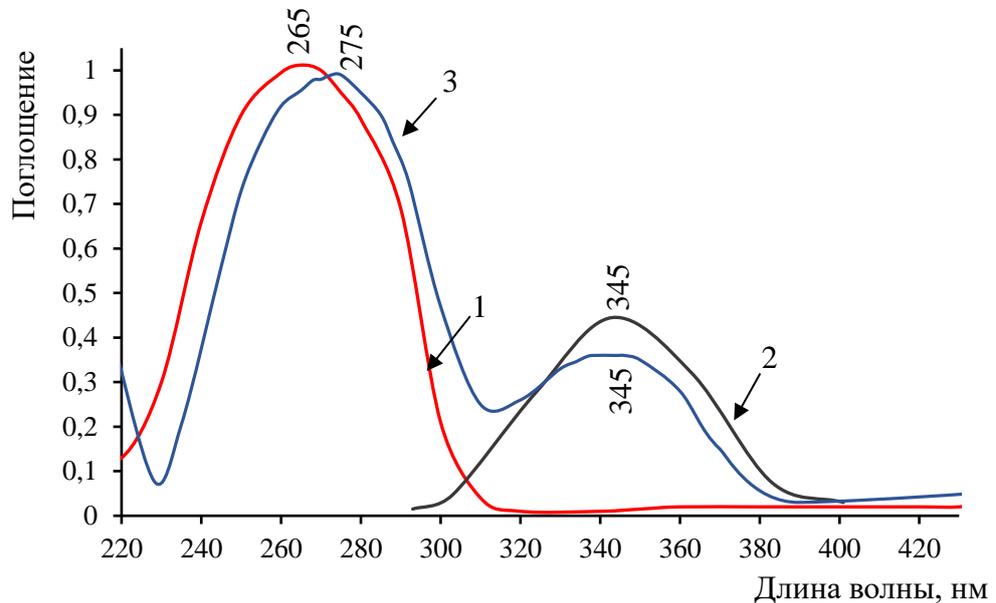


Рисунок 3.1 – УФ-спектры МЭК (1), АИБН (2), АИБН-МЭК (3)

Таким образом, за счет донорно-акцепторного взаимодействия растворителя МЭК с радикальным инициатором АИБН происходит комплексообразование, приводящее к получению гомогенного раствора.

Для перевода АИБН в растворимое состояние, с участием малополярного растворителя, необходимо использовать такие соединения, которые, в случае их промышленного применения, при очистке возвратного растворителя, например, толуола оставались бы в кубе. Такими веществами, как указано выше, являются N-метилпирролидон, α -пирролидон и капролактам, способные образовывать растворимые агенты с АИБН. С целью получения гомогенного раствора АИБН смешивали с 20% -ным содержанием ПР, МПР или КЛ в толуоле при соотношениях 1:2 масс.ч. (1:3 мол.). В случае использования АИБН с МЭК соотношение составляло 1:4 масс.ч. (1:7 мол.). Растворение проводили при $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

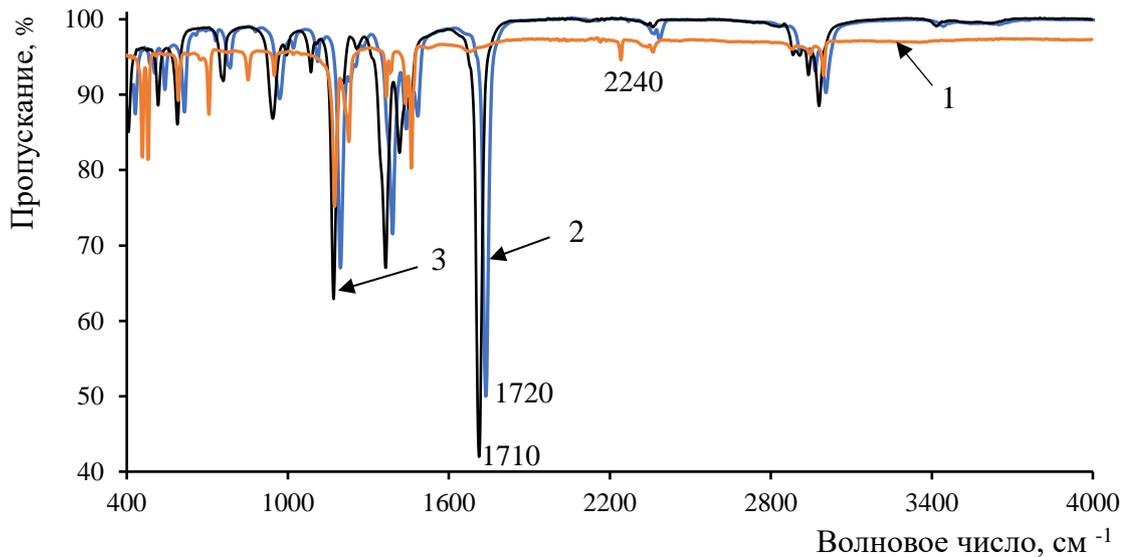


Рисунок 3.2 – ИК-спектр АИБН (1), АИБН с МЭК (2), МЭК (3).

Для изучения взаимодействия между АИБН и гетероциклическими соединениями применяли, как в случае АИБН с МЭК, методы УФ и ИК-спектроскопию. Из данных УФ-спектров следует, что максимум светопоглощения λ_{\max} у α -пирролидона, N-метилпирролидона и капролактама смещается с 243 нм, 276 нм, 247 нм до 281 нм, 282 нм, 282 нм соответственно (рисунок 3.3-3.5). Полученные сведения указывают на возможность донорно-акцепторного взаимодействия между циклическими амидами и АИБН. Для подтверждения предполагаемого взаимодействия привлекали данные ИК-спектроскопии.

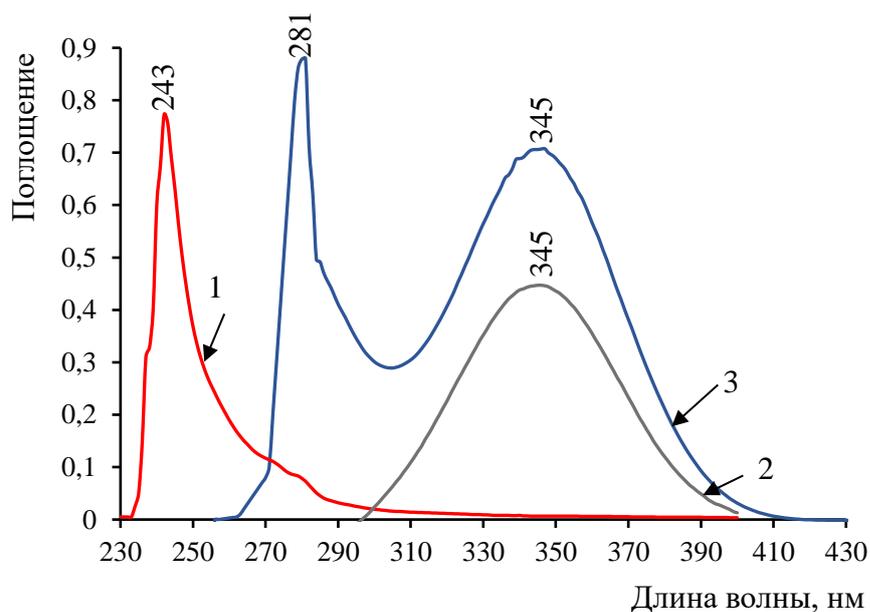


Рисунок 3.3 – УФ-спектры ПР (1), АИБН (2), ПР с АИБН (3)

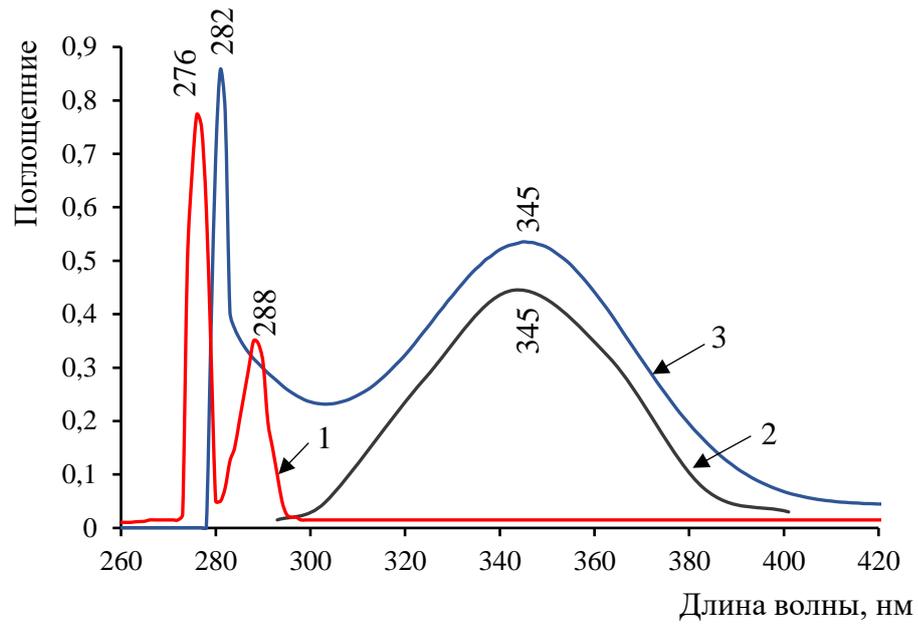


Рисунок 3.4 – УФ-спектры МПР (1), АИБН (2), МПР с АИБН (3)

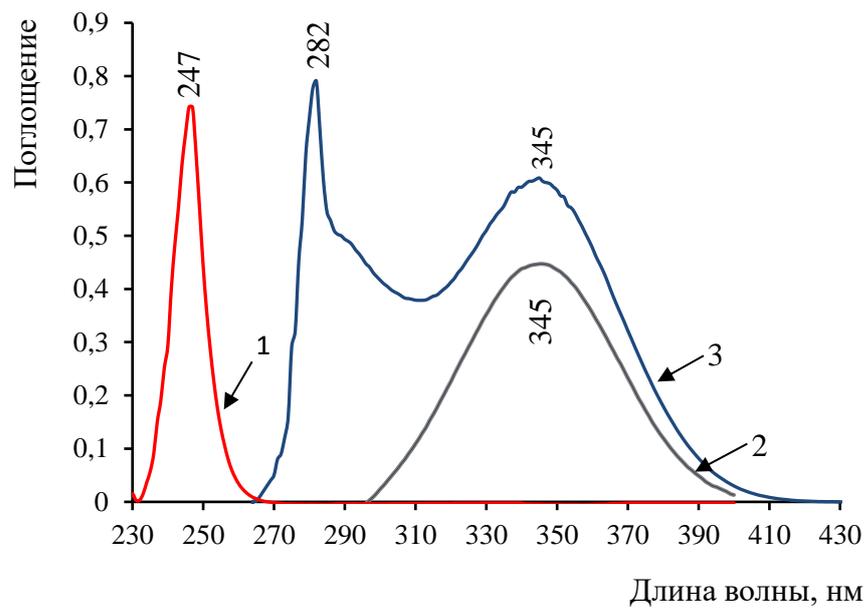


Рисунок 3.5 – УФ-спектры КЛ (1), АИБН (2), КЛ с АИБН (3)

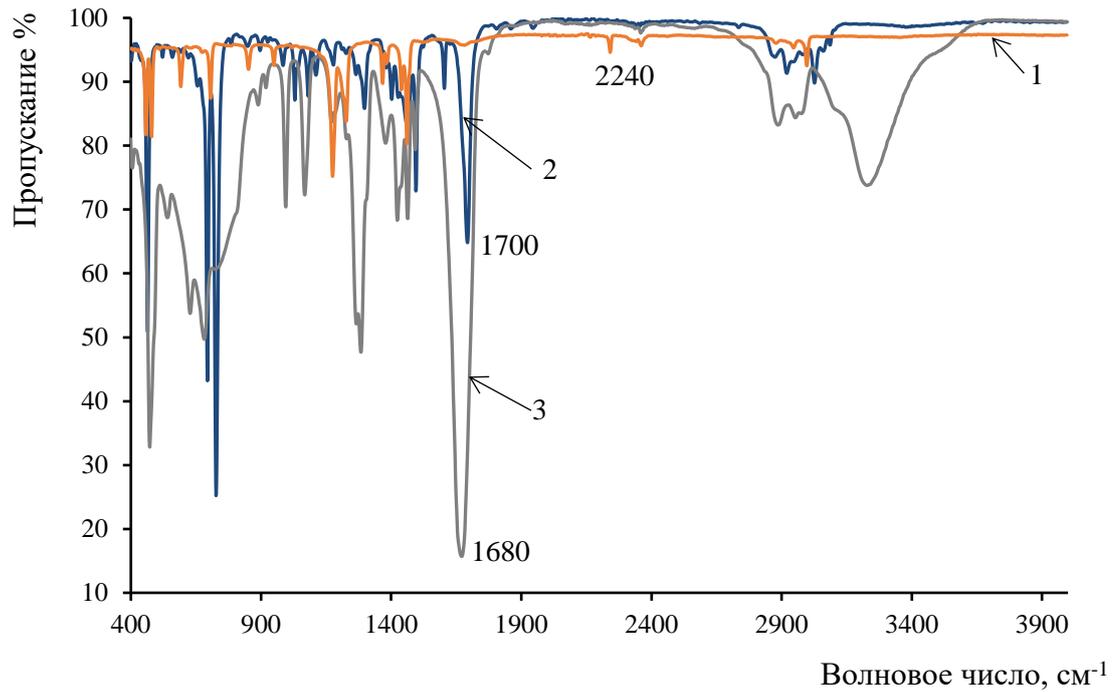


Рисунок 3.6 – ИК-спектр АИБН (1), МПР с АИБН (2), МПР (3).

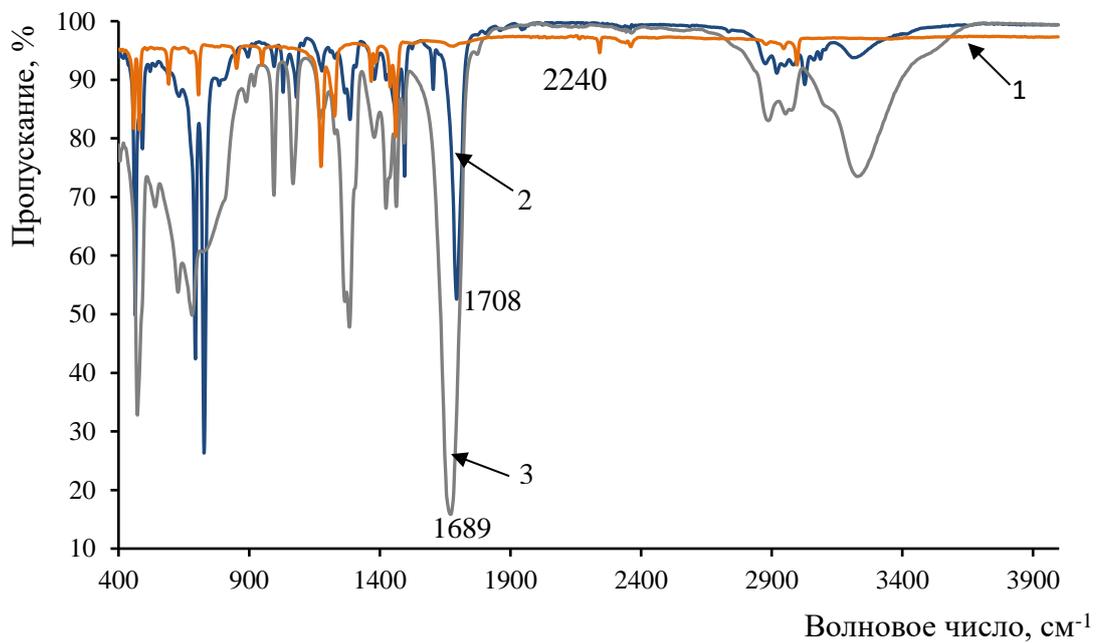


Рисунок 3.7 – ИК-спектр АИБН (1), ПР с АИБН (2), ПР (3).

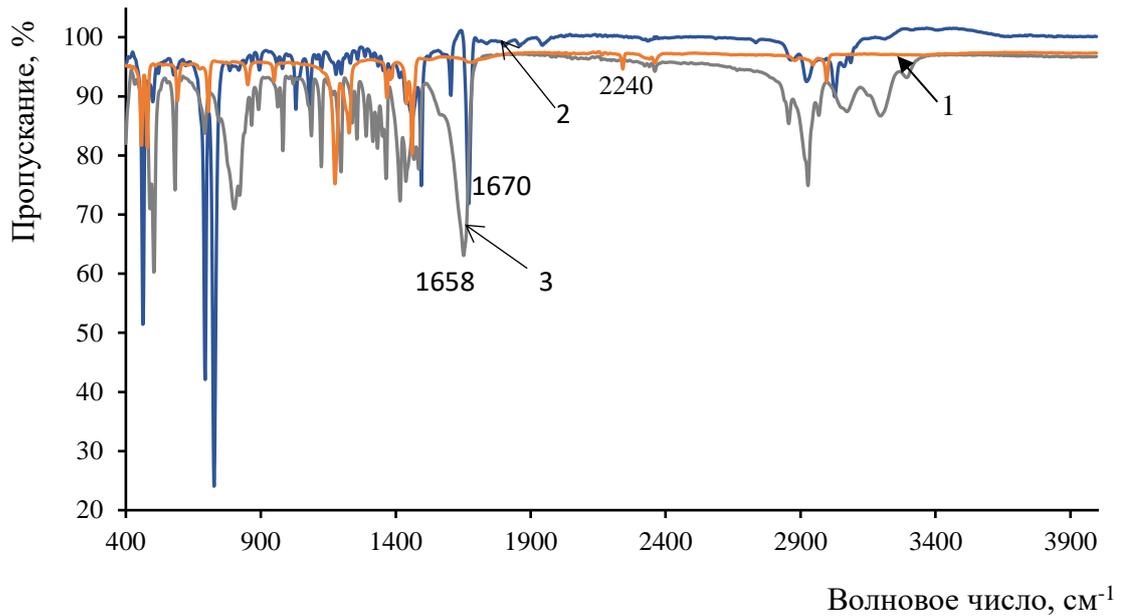
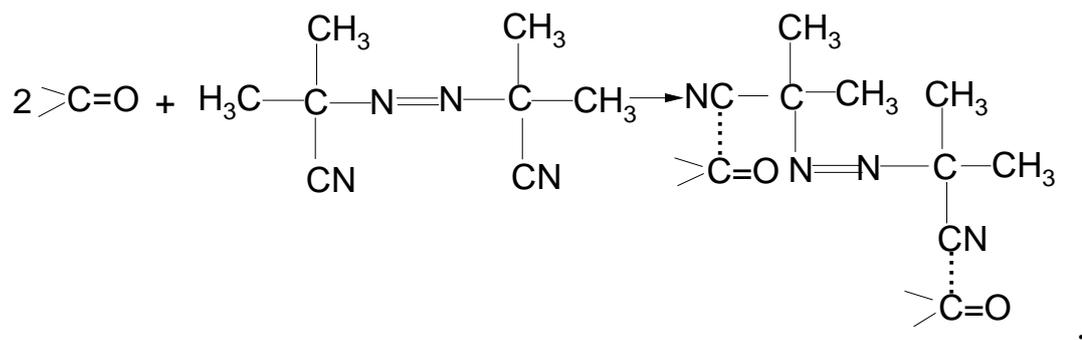


Рисунок 3.8 – ИК-спектр АИБН (1), КЛ с АИБН (2), КЛ (3).

Как следует из рисунков 3.6-3.8, в ИК-спектрах компонентов инициирующих агентов, характеристические полосы отвечают литературным данным [180]. При этом отсутствует характеристическая полоса для АИБН при 2240 см^{-1} в случае их смеси, а валентные колебания $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ группы смешаются на $12 - 20\text{ см}^{-1}$ у смеси компонентов. Полученные данные подтверждают высказанное предположение о том, что в растворе толуола наблюдается взаимодействие АИБН и циклического амида при участии поляризованных $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}\equiv\text{N}$ групп. Такое взаимодействие способствует растворению АИБН.

На основании данных УФ и ИК-спектроскопии сделано заключение о том, что как в случае применения для растворения АИБН в метилэтилкетоне, а также и в присутствии гетероциклических амидов (α -пирролидон, N-метилпирролидон, капролактан), происходит комплексообразование [181] за счет донорно-акцепторного взаимодействия согласно общей схеме:



где >C=O – соединения с карбонильной группой.

В результате использования аддуктов АИБН-МЭК и циклическими амидами стало возможным проводить деструкцию при использовании толуола и ксилола с получением низкомолекулярных полимеров с регулируемой молекулярной массой и наличием в макроцепи функциональных групп.

3.2 Термоокислительная деструкция низкомолекулярных компонентов реакционной среды, бутадиеновых каучуков марок СКД-НД, СКД-Л и отходов их производства

Применяемые в деструкции промышленные бутадиеновые каучуки марок СКД-Л и СКД-НД, полученные в растворе с использованием соответственно в качестве катализаторов литиевого и неодимового соединений, различаются структурой макроцепей и свойствами. В отличие от стереорегулярного каучука СКД-НД с содержанием в макроцепи цис-1,4-звеньев не ниже 96 % каучук СКД-Л характеризуется более высоким наличием 1,2-звеньев (10-15 %). Это способствует повышению у каучука СКД-Л стойкости к термоокислительной деструкции и сопротивлению теплового старения [182]. Термоокислительная деструкция проведена в толуоле в присутствии аддуктов АИБН с циклическими амидами – α -пирролидоном, N-метилпирролидоном и капролактамом. В качестве деструктирующего агента использован также АИБН с МЭК.

Следует отметить, что в процессе термоокислительной деструкции каучуков, как и отходов их производства, участвует смесь продуктов. Наряду с эластомером

(отходом), содержащего необходимые добавки, в состав входят иницирующий аддукт и растворитель. Учитывая многокомпонентность исходной смеси, следует ожидать окисления всех веществ. В связи с этим проведен холостой опыт по окислению продуктов деструкции каучука СКД-НД, где исходная смесь содержит также в своем составе растворитель толуол, радикальный инициатор АИБН и МПР.

Установление состава и строения продуктов окисления низкомолекулярных веществ исходной смеси, полученных в условиях холостого опыта, проводили с использованием методов хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии. Данные о продуктах термоокислительной деструкции представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав исходных низкомолекулярных веществ и продуктов их термоокисления при деструкции каучука СКД-НД*

Исходные вещества, г	Состав продуктов термоокисления, %
Толуол, 46,0	Бензиловый спирт (1,59%), бензальдегид (1,55%), дибензил (0,13%), этилбензил (0,02%), α -феландрен (0,07%), толуол (88,82%), 1,1-бифенил-2метил (0,05%)
1-Метилпирролидон, 0,26	1-метил-2,5-пирролидон (0,64%), 2Н-пиррол-2,5-дигидро (0,01%), 1-метил-2-пирролидон (5,58%)
Азодиизобутиронитрил, 0,16	Тетраметилэтилдинитрил (1,48%), ацетилцианид (0,06%)

*Условия деструкции (холостого опыта): $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость перемешивания – 200 об/мин, скорость подачи воздуха $0,0036\text{ м}^3/\text{ч}$

Они показывают, что все исходные низкомолекулярные вещества участвуют в термоокислении. Наибольшее количество продуктов термоокисления даёт толуол, являющийся растворителем. Количественный состав окисленных продуктов различается. Все установленные продукты окисления исходных веществ растворимы в толуоле (ксилоле) и спиртах – этиловом, изопропиловом. С учетом этого они могут быть легко удалены вместе с растворителем от продуктов деструкции каучуков и отходов производства.

Проведения очистки целевого полимера от возможных примесей предусматривает удаление низкомолекулярных продуктов деструкции в условиях вакуума с последующей идентификацией целевого продукта с помощью ИК-спектроскопии и определения молекулярной массы методом ГПХ. Оценку полимера проводили также по величине характеристической вязкости.

Для установления оптимальных условий проведения процесса деструкции с получением низкомолекулярных полимеров изучено влияние таких параметров как количество и соотношение инициатора АИБН с гетероциклическими амидами и метилэтилкетонном, температура процесса, концентрация каучука в растворе, скорости подаваемого воздуха в реакционную среду и перемешивания на величину молекулярной массы (характеристической вязкости) образующихся продуктов.

Таблица 3.2 – Термоокислительная деструкция каучуков СКД-НД и СКД-Л в толуоле (соотношения АИБН/гетероц.=1:3 мол., АИБН/МЭК=1:7 мол, концентрация каучука 10,0 % масс, время деструкции 10 часов, скорости перемешивания 200 об/мин и подачи воздуха 0,0036 м³/ч)

Каучук	Деструктирующий агент	Концентрация [АИБН], %	Температура, °С	Молекулярная масса $M_w \cdot 10^{-3}$			
				До деструкции	После деструкции		
СКД-НД	АИБН/МПР	0,5	60±2	388	65		
		0,5	70±2		60		
		0,7	60±2		55		
		0,7	70±2		40		
	АИБН/ПР	0,5	60±2		64		
		0,5	70±2		55		
		0,7	60±2		52		
		0,7	70±2		39		
	АИБН/КЛ	0,5	60±2		68		
		0,5	70±2		60		
		0,7	60±2		57		
		0,7	70±2		41		
	АИБН/МЭК	0,4	70±2		45		
		0,5	70±2		40		
	СКД-Л	АИБН/МПР	0,5		60±2	325	65
			0,5		70±2		55
0,7			60±2	60			
0,7			70±2	42			
АИБН/ПР		0,5	60±2	65			
		0,5	70±2	60			
		0,7	60±2	63			
		0,7	70±2	60			
АИБН/КЛ		0,5	60±2	68			
		0,5	70±2	53			
		0,7	60±2	54			
		0,7	70±2	45			
АИБН/МЭК		0,4	70±2	47			
		0,5	70±2	43			

Из полученных данных, приведенных в таблице 3.2, следует, что деструкция эластомеров СКД-НД с $M_w=388 \cdot 10^3$ и СКД-Л с $M_w=325 \cdot 10^3$ в интервале температур 60-70 °С за время 10 часов с концентрацией полимеров в толуоле 10,0 % масс. и концентрацией АИБН 0,5 -0,7 % масс. с содержанием циклических амидов и метилэтилкетона с концентрацией АИБН 0,4 -0,5 % масс., приводит к получению низкомолекулярных продуктов. При этом значения M_w изменяются в интервале $39 \cdot 10^3 - 68 \cdot 10^3$.

Существенного различия в изменении величины M_w с применением комплекса АИБН в случае α -пирролидона, N-метилпирролидоном и капролактамом не наблюдается. С учетом этого все последующие результаты получены с использованием аддукта АИБН-МПР в толуоле с содержанием АИБН 0,5 % масс. в расчете на полимер и соотношением АИБН/МПР =1:2 масс.ч. (1:3 мол.). В случае АИБН/МЭК 1:4 масс.ч. (1:7 мол.).

Установлено, что при неизменной температуре ($70 \pm 2,0$ °С) проведения термоокислительной деструкции каучуков при увеличении содержания инициатора АИБН в изученных пределах (0,5-0,7 %) приводит к получению полимеров с меньшей величиной M_w , значения которых отвечает интервалу $M_w=39 \cdot 10^3-60 \cdot 10^3$.

Результаты об изучении влияния концентрации АИБН на величину характеристической вязкости $[\eta]$ продуктов деструкции в зависимости от времени проведения процесса в случае использования аддуктов АИБН-МЭК и АИБН-МПР для каучуков СКД-НД, СКД-Л представлены на рисунок 3.9-3.10.

Из данных (рисунок 3.9) о влиянии концентрации инициатора АИБН на величину $[\eta]$ образующихся продуктов деструкции каучука СКД-НД следует, что при использовании аддукта АИБН-МПР наименьшие значения $[\eta]$ имеют полимеры, получаемые при большей концентрации АИБН. Это показывают, в частности, кривые 1 и 2 рисунок 3.9, где наименьшее значение $[\eta]=0,14$ дл/г. Применение аддукта АИБН-МЭК также приводит, как установлено, к антибатной зависимости значений $[\eta]$ от концентрации АИБН.

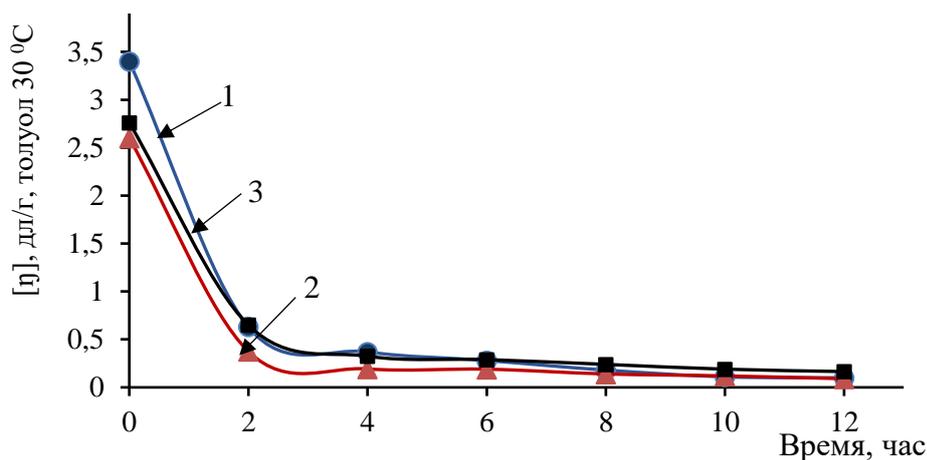


Рисунок 3.9 – Влияние концентрации АИБН на зависимость величины $[\eta]$ деструктата СКД-НД от времени деструкции в толуоле при 70 °С: 1 – АИБН-МПП – 0,5% масс.; 2 – АИБН-МПП – 0,7% масс.; 3 – АИБН-МЭК – 0,4% масс. Скорость потока воздуха – 0,0036 м³/ч, скорость перемешивания – 200 об/мин.

В случае использования инициирующего аддукта АИБН-МЭК с концентрацией АИБН 0,4% масс. (кривая 3 рисунок 3.9) величина $[\eta]$ у продуктов деструкции снижается во времени до минимальных значений $[\eta]$ практически также, как и при применении аддукта с концентрацией АИБН 0,50% масс. (кривая 1 рисунок 3.9). Это указывает, что применение АИБН-МЭК позволяет снизить количество вводимого деструктирующего агента при проведении процесса в условиях производства.

Влияние концентрации АИБН на зависимость величины $[\eta]$ продукта деструкции от времени превращения в случае использования каучука СКД-Л показано на рисунок 3.10. Из данных следует, что наименьшие значения $[\eta]$ деструктата в случае аддукта АИБН-МПП достигаются при концентрации АИБН=0,70% масс.

Отсюда следует, что для каучука СКД-Л, как и в случае эластомера СКД-НД, увеличение концентрации АИБН соответствует получению деструктатов с меньшими значениями характеристической вязкости. В случае АИБН=0,4% масс. для аддукта АИБН-МЭК образуются продукты с большей величиной $[\eta]$. Такой характер изменения $[\eta]$ от времени деструкции объясняется тем, что каучук СКД-Л в отличие от СКД-НД, характеризуется большей термической устойчивостью в связи с наличием в макроцепи 1,2-звеньев [7, 182]. Поэтому деструкция требует большего

количества инициатора для получения низкомолекулярных продуктов с наименьшими значениями $[\eta]$.

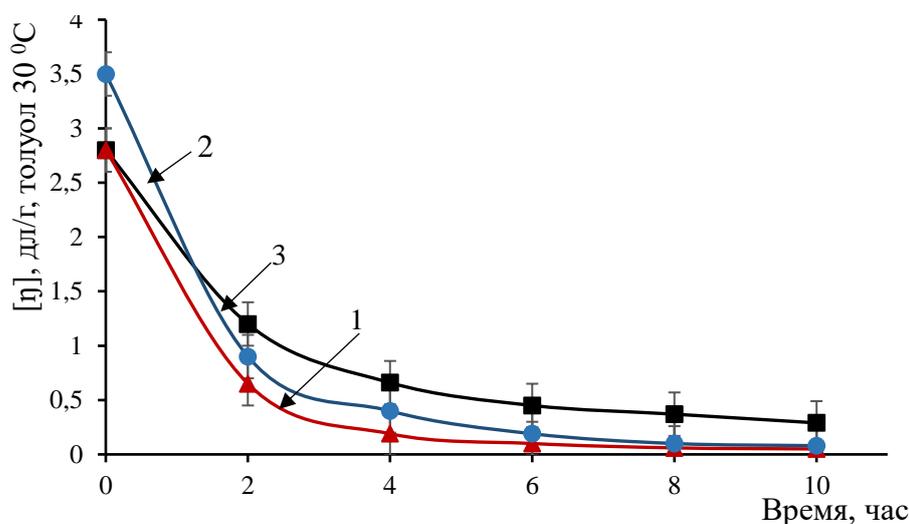


Рисунок 3.10 – Влияние концентрации АИБН на зависимость величины $[\eta]$ деструктата СКД-Л от времени деструкции в толуоле при 70 °С: 1 – АИБН-МПП – 0,7% масс.; 2 – АИБН-МПП – 0,5% масс.; 3 – АИБН-МЭК -0,4% масс. Скорость потока воздуха – 0,0036 м³/ч, скорость перемешивания - 200 об/мин.

Установлено [183], что проведение деструкции каучуков СКД-НД и СКД-Л может быть осуществлено как с предварительным растворением каучуков в толуоле при отсутствии аддукта, так и в случае совмещения растворения с термоокислением в присутствии, например, иницирующего аддукта АИБН-N-метилпирролидон. Возможность совмещения имеет практическое значение для процесса, проводимого в условиях производства.

При совмещении термоокисления и растворения время процесса может быть сокращено, что подтверждает зависимость значений $[\eta]$ от времени на примере каучука СКД-НД (рисунок 3.11). Следует отметить, что в обоих случаях продукты деструкции характеризуются близкими значениями $[\eta]$.

Известно, [10] что невысокая концентрация исходного полимера в реакционной смеси приводит к повышению скорости деструкции. Однако это экономически не выгодно в условиях промышленного производства, так как требует больших затрат. С учетом этого, изучено влияние концентрации каучука на величину характеристической вязкости $[\eta]$ образующегося при деструкции полимера.

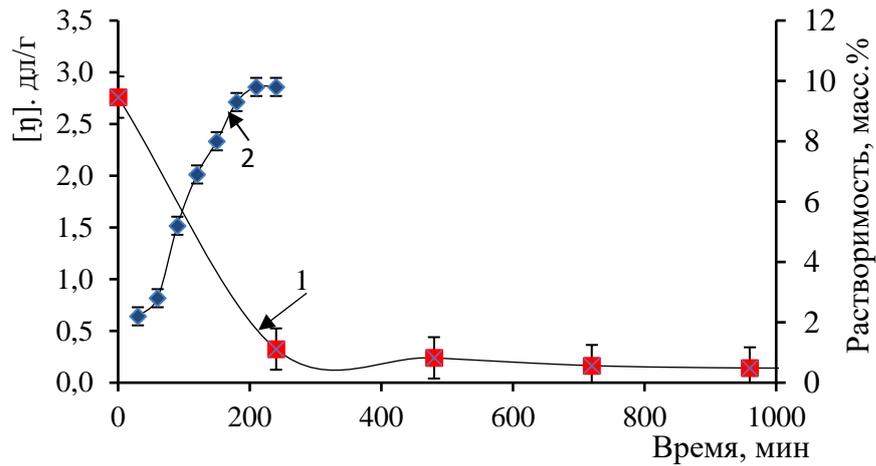


Рисунок 3.11 – Изменение величины $[\eta]$ каучука СКД-НД и его концентрации от времени: 1 - при деструкции растворимого каучука; 2 - совмещения деструкции с растворением каучука $[\eta]=2,6$ дл/г, 10 % масс. в толуоле, 70 °С; АИБН-МПР; АИБН-0,5% масс.; скорость потока воздуха – 0,0036 м³/ч, скорость перемешивания – 200 об/мин.

На примере использования эластомера СКД-НД с $[\eta]=1,66$ дл/г с изменяющейся его концентрацией в толуоле в пределах 10-15% масс. показано (рисунок 3.12), что при указанных концентрациях можно получать продукты с $[\eta]=0,14-0,35$ дл/г (толуол, 30 °С).

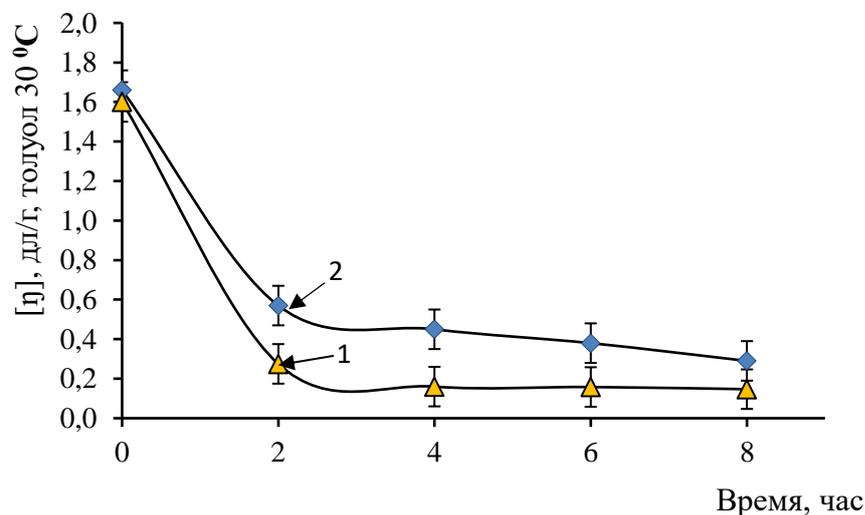


Рисунок 3.12 – Влияние концентрации раствора СКД-НД в толуоле на изменение величины $[\eta]$ продукта деструкции от времени превращения: 1 – 10% масс.; 2 - 15% масс. Температура – 70 °С; аддукт АИБН-МПР; [АИБН]=0,5 масс. %; скорость перемешивания 200 об/мин, скорость подачи воздуха 0,0036 м³/ч.

Рост значений $[\eta]$ происходит при увеличении концентрации каучука. Такая симбатная зависимость объясняется [57] тем, что с увеличением содержания полимера в растворе возрастает вязкость. При этом уменьшается скорость диффузии инициатора и снижается вероятность взаимодействия радикалов с макромолекулами с учетом проявления «клеточного эффекта». Одновременно будет возрастать доля макрорадикалов, рекомбинирующих в клетке. Вследствие этого скорость деструкции будет уменьшаться, что способствует получению более высокомолекулярных продуктов процесса термоокислительной деструкции.

Изучение зависимости величины $[\eta]$ образующихся низкомолекулярных полимеров от времени деструкции в интервале температур 50-70 °С с применением эластомера СКД-НД показывает (рисунок 3.13), что наиболее существенные изменения характеристической вязкости $[\eta]$ наблюдаются в начале процесса в первые два часа при 70 °С для данных условий.

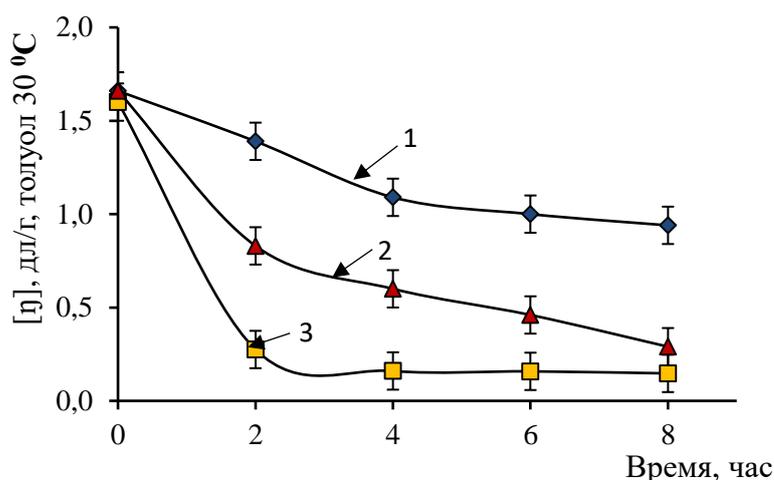


Рисунок 3.13 – Влияние температуры на изменение значений $[\eta]$ продуктов термоокислительной деструкции каучука СКД-НД в толуоле от времени процесса: 1-50°С; 2-60°С; 3-70°С. Аддукт АИБН/МПР, [АИБН]=0,5% масс., скорость перемешивания 200 об/мин, скорость подачи воздуха 0,0036 м³/ч.

При этом характер кривой (рисунок 3.13, кривая 3) свидетельствует, что увеличение времени деструкции свыше 2,5 часа практически не сказывается на изменении значений $[\eta]$. При более низких температурах подобная зависимость наблюдается при большем времени деструкции.

Степень деструкции полимеров существенно зависит от скорости подачи воздуха, и, соответственно, количества кислорода, поступающего в реакционную среду.

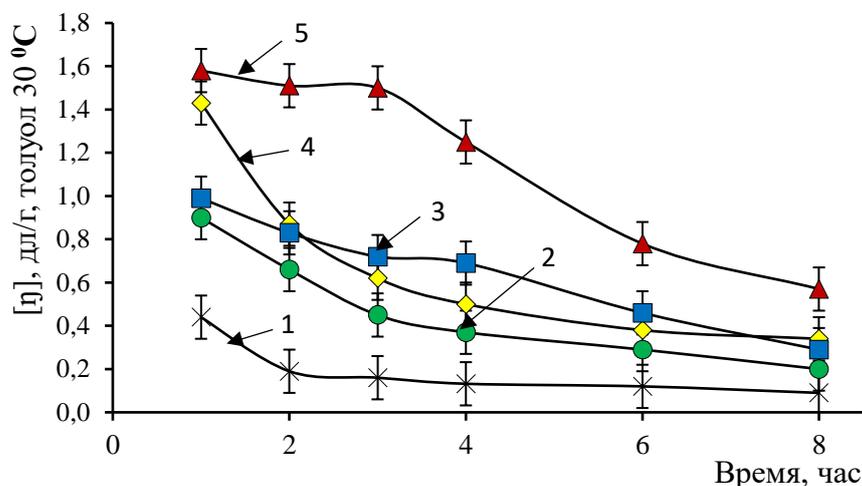


Рисунок 3.14 – Влияние скорости подачи воздуха на величину $[\eta]$ продуктов деструкции при термоокислительной деструкции каучука СКД-НД в толуоле от времени: 1 – 0,0078 м³/ч, 2 – 0,0042 м³/ч, 3 – 0,0024 м³/ч, 4 – 0,0012 м³/ч, 5 – 0,00036 м³/ч. Температура – 70 °С, аддукт АИБН/МПР, $[\text{АИБН}] = 0,5$ масс.%, скорость перемешивания в интервале 200 об/мин.

Как установлено (рисунок 3.14, кривая 1), при большей величине подаче воздуха в условиях лабораторной установки со скоростью 0,0078 м³/ч наблюдается наиболее резкое снижение значений $[\eta]$ продуктов деструкции в зависимости от времени процесса. Однако в этом случае содержание кислорода в отходящих газах может быть достаточно велико и сказаться на безопасности процесса. В тоже время недостаток кислорода может влиять на снижение скорости деструкции. Проведенные исследования с использованием каучука СКД-НД показывают, что в зависимости от требуемой величины $[\eta]$ полимера в интервале $[\eta] = 0,09 - 0,66$ дл/г и безопасности процесса, следует считать скорость подачи воздуха в пределах 0,0024-0,0042 м³/ч.

На скорость процесса термоокислительной деструкции оказывает существенное влияние интенсивность перемешивания. Полимеры с величиной $[\eta]$ до 0,40 дл/г получены при скорости перемешивания 200 об/мин (рисунок 3.15).

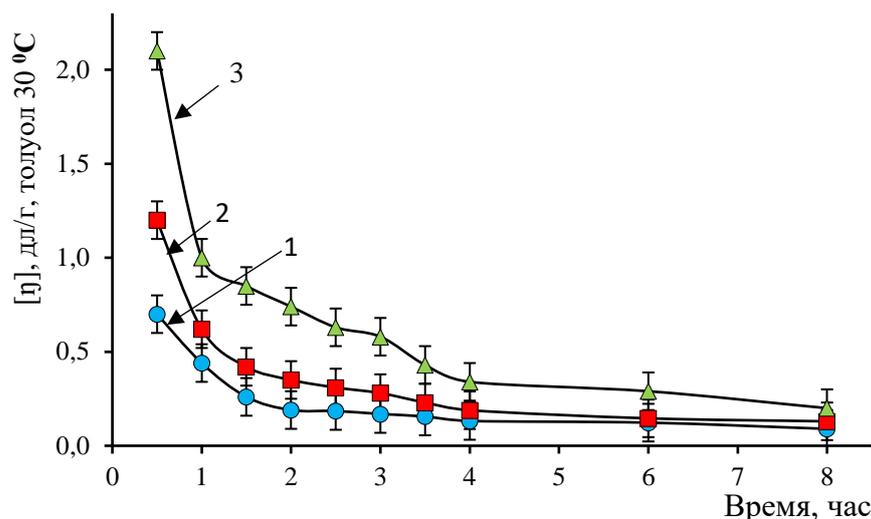


Рисунок 3.15 – Влияние скорости перемешивания раствора каучука СКД-НД на зависимость величины $[\eta]$ продуктов деструкции от времени: 1 – 200 об/мин; 2 – 150 об/мин; 3 – 100 об/мин. Растворитель толуол, 70 °C; концентрация каучука 10% масс.; аддукт АИБН-МПР, $[\text{АИБН}] = 0,5\%$ масс.; скорость подачи воздуха 0,0036 м³/ч.

Таким образом, рассмотрение влияния условий термоокислительной деструкции на примере каучука СКД-НД и СКД-Л показывают, что для получения низкомолекулярных полимеров с величиной $[\eta]$ изменяющейся в пределах 0,34 дл/г ÷ 0,09 дл/г (толуол, 30 °C), оптимальными параметрами являются: температура $70 \pm 2^\circ\text{C}$, концентрация раствора полимера 10% масс., скорость перемешивания 200 об/мин, скорость подачи воздуха 0,0036 м³/ч и концентрация АИБН 0,5% масс. в расчете на полимер при использовании иницирующей системы АИБН-МПР [160]. Однако, стоит отметить, что в случае применения в качестве иницирующего агента АИБН-МЭК с меньшим содержанием азоизобутиронитрила $[\text{АИБН}] = 0,4\%$ масс. достигается величина характеристической вязкости $[\eta]$ соизмеримая с большей концентрацией $[\text{АИБН}] = 0,5\%$ масс. при использовании АИБН-МПР.

3.3 Термоокислительная деструкция бутадиен-нитрильных каучуков марок СКН-18 СНТ, СКН-26 СМНТ и СКН-40 КНТ

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) различных марок, как известно [115, 116], характеризуются специфическими свойствами. Они различаются содержанием и статистическим распределением в макроцепи звеньев дивинила и акрилонитрила с преобладанием транс-звеньев бутадиена, а также рядом других параметров. Их главной особенностью является повышенная стойкость к тепловому старению и отсутствие растворимости в алифатических углеводородах и маслах.

Установлено, что термоокислительная деструкция промышленных и некондиционных каучуков СКН-18 СНТ и СКН-26 СМНТ при проведении процесса в толуоле или ксилоле с использованием аддукта радикального инициатора АИБН с N-метилпирролидоном протекает в гомогенных условиях. Результаты исследований деструкции показали, что каучук СКН-40 КНТ в отличие от вышеуказанных БНК, характеризующийся большим содержанием в макроцепи звеньев акрилонитрила, в используемых средах не растворим. Поэтому деструкция этого каучука в дальнейшем не изучалась.

Важными факторами, оказывающими влияние на величину молекулярной массы (характеристической вязкости $[\eta]$) образующихся продуктов деструкции БНК и их некондиционных продуктов, как в случае бутадиеновых каучуков, рассмотренных выше, являются температура процесса, содержание радикального инициатора, время процесса, величина молекулярной массы используемых полимеров, тип растворителя. Это подтверждают данные, полученные при изучении деструкции промышленного каучука СКН-18 СНТ в толуоле, где рассмотрено влияние ряда факторов на величину $[\eta]$ образующихся продуктов деструкции в зависимости от времени проведения процесса [184-189].

Исследования показали (рисунок 3.16, кривые 1 и 2), что при использовании эластомера СКН-18 СНТ с $[\eta]=4,0$ дл/г в случае деструкции при 70°C и 80°C как с $[\text{АИБН}]=0,5\%$ масс., так и с $[\text{АИБН}]=0,8\%$ масс. наблюдаются различия в изменении величины характеристической вязкости от времени при достижении которого

значения $[\eta]$ практически не изменяется. Как видно при деструкции с $[\text{АИБН}] = 0,5\%$ масс. и 70°C , образующиеся продукты не являются низкомолекулярными (рисунок 3.17, кривая 1). Поскольку у каучука СКН-18 СНТ имеет место незначительное снижение величины $[\eta]$ в случае деструкции при 70°C , то с учетом этих результатов проведена деструкция каучука при 80°C с более высоким содержанием АИБН. Результаты (рисунок 3.16, кривая 2) свидетельствуют, что повышение температуры деструкции и концентрации АИБН приводит к получению низкомолекулярных продуктов с $[\eta] = 0,40 - 0,50$ дл/г. Это соответствует интервалу $M_w = 30 \cdot 10^3 - 40 \cdot 10^3$, определенных методом ГПХ. Однако в этом случае процесс требует большее время деструкции, при достижении которого происходит образование низкомолекулярных полимеров.

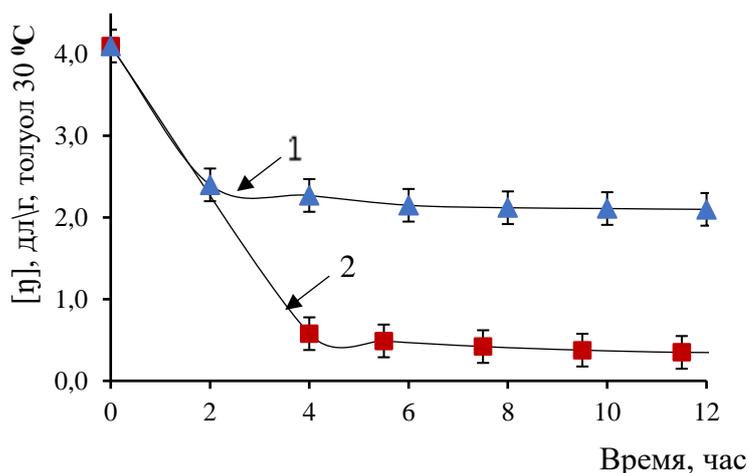


Рисунок 3.16 – Зависимость величины $[\eta]$ от времени термодеструкции каучука СКН-18СНТ с концентрацией 10 % масс. в толуоле: 1 – $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{АИБН}] = 0,5\%$ масс.; 2- $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{АИБН}] = 0,8\%$ масс. Аддукт АИБН-N-метилпирролидон, скорость перемешивания в интервале 200 об/мин, скорость подачи воздуха $0,0036 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Учитывая, что для промышленного производства важное значение имеют свойства растворителя, то с этой целью проведено изучение [189] деструкции товарного и некондиционного каучука, не отвечающего показателю жесткости по Дефо, СКН-18 СНТ в одинаковых условиях с использованием толуола и ксилола при 80°C и $[\text{АИБН}] = 0,8\%$ масс. На основании полученных результатов (рисунок 3.17, кривая 1,2) можно сделать заключение, что на процесс термоокислительной

деструкции товарного каучука с получением низкомолекулярных полимеров с $[\eta]=0,30$ дл/г ($M_w=20 \cdot 10^3$) не оказывает влияние тип растворителя.

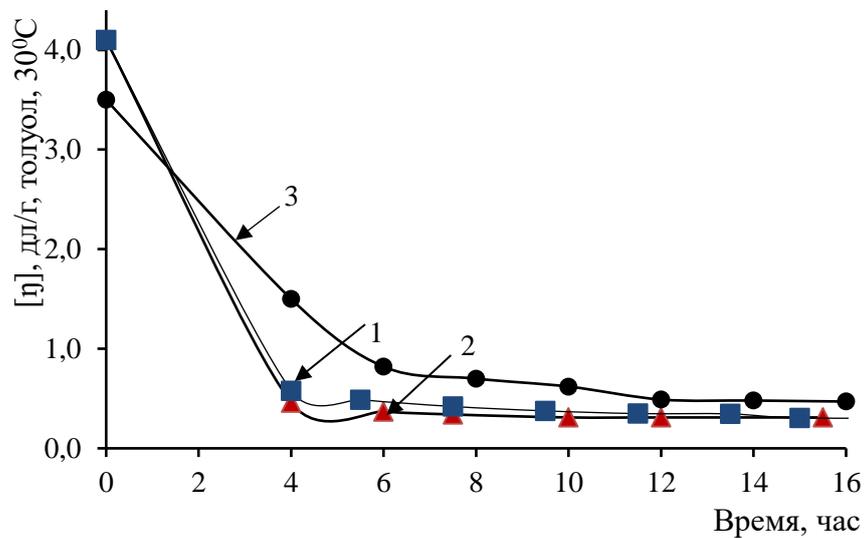


Рисунок 3.17. Зависимость величины $[\eta]$ продуктов термодеструкции СКН-18СНТ и некондиционного эластомера от времени в ароматических растворителях: 1 – СКН-18 СНТ в толуоле; 2 – СКН-18 СНТ в ксилоле; 3 – некондиционный каучук в толуоле. Аддукт АИБН-МПП, $[АИБН]=0,8\%$ масс., $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрация каучуков – 10% масс., скорость перемешивания 200 об/мин, скорость подачи воздуха $0,0036\text{ м}^3/\text{ч}$.

Из данных термоокислительной деструкции некондиционного каучука СКН-18 СНТ видно (рисунок 3.17, кривая 3), что характер изменения величины $[\eta]$ от времени аналогичен деструкции промышленного полимера, отвечающего техническим условиям. При этом значения $[\eta]$ низкомолекулярных полимеров в интервале $0,50\text{--}0,80$ дл/г ($M_w=45 \cdot 10^3\text{--}85 \cdot 10^3$) продуктов деструкции практически мало отличаются по величине характеристической вязкости от продуктов, полученных на основе товарных образцов. Однако в этом случае требуется большее время термоокисления. Это объясняется тем, что при окислении бутадиен-нитрильных полимеров как известно [116], наблюдаются реакции структурирования. Следовательно, для получения более низкомолекулярных продуктов деструкции БНК потребуется более длительное время в связи с участием в процессе структурированных продуктов.

Сравнение деструкции промышленных каучуков СКН-18 СНТ с $[\eta] = 4,00$ дл/г и СКН-26 СМНТ с $[\eta] = 2,00$ дл/г, различающихся также содержанием в макроцепи звеньев акрилонитрила показало (рисунок 3.18), что даже в случае использования продукта СКН-26 СМНТ с меньшей величиной $[\eta]$, процесс его термоокислительной деструкции протекает с образованием более высокомолекулярных соединений. Кроме того, уменьшение величины $[\eta]$ от времени деструкции происходит менее интенсивно (рисунок 3.18 кривая 2).

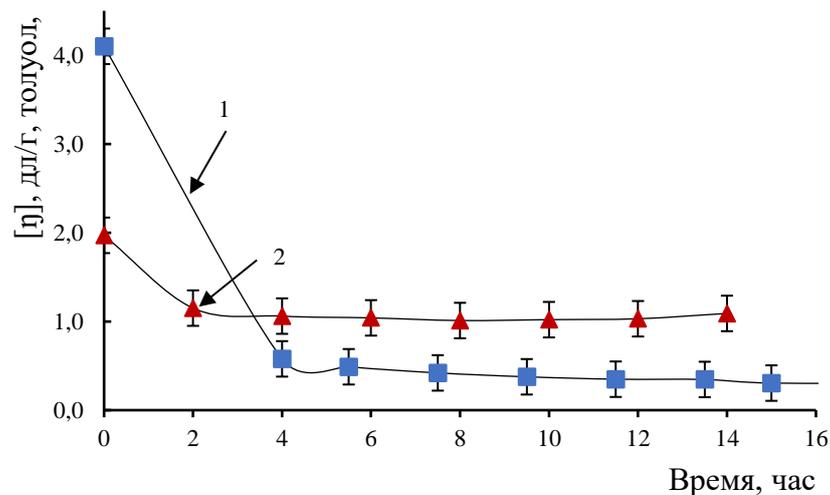


Рисунок 3.18. Зависимость величины $[\eta]$ продуктов деструкции БНК от времени процесса: 1 – СКН-18СНТ; 2 – СКН-26 СМНТ. Аддукт АИБН-МПР, $[\text{АИБН}] = 0,8\%$ масс., $T = 80$ °С, концентрация каучука – 10% масс. в ксилоле, скорость перемешивания 200 об/мин, скорость подачи воздуха $0,0036$ м³/ч.

Это свидетельствует о том, что протекание процесса термоокислительной деструкции у БНК зависит от содержания в макроцепи звеньев акрилонитрила. Увеличение звеньев акрилонитрила в макроцепи каучуков приводит к синтезу продуктов с более высокими значениями $[\eta]$ при одинаковых условиях деструкции. Объясняется это тем, что с увеличением содержания звеньев акрилонитрила происходит рост межмолекулярного взаимодействия, что отражается на результатах деструкции.

Деструкция нерастворимого некондиционного каучука СКН-26 СМНТ, характеризующегося высокой жесткостью по Дефо (более 9000), показала возмож-

ность получения низкомолекулярных продуктов с проведением процесса при увеличении в системе [АИБН] с его добавлением в два приема. В этом случае, как например, деструкция полимера в толуоле с концентрацией 10 % масс., аддуктом АИБН-МПР и [АИБН]=0,8 % масс. за 8 часов при 80 °С приводит к образованию растворимого полимера. Однако, образующиеся продукты имеют достаточно высокую величину $[\eta]=0,85$ дл/г ($M_w=80 \cdot 10^3$). Дальнейшее нагревание при $T=80$ °С и дополнительное введение [АИБН]=0,3 % масс., а также увеличение времени процесса до 20 часов способствует деструкции с получением низкомолекулярного полимера с $[\eta]=0,18$ дл/г ($M_w=20 \cdot 10^3$). Эти данные [188-189] указывают, что описанным выше способом можно деструктировать нерастворимые БНК, определяя нужную концентрацию АИБН и температуру.

Таким образом, изучение термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильных каучуков марок СКН-18СНТ, СКН-26СМНТ и их некондиционных продуктов в толуоле и ксилоле под действием кислорода воздуха в присутствии аддукта АИБН с N-метилпирролидоном при изменении концентрации полимера в растворе и инициатора в температурном интервале 70-80 °С и дополнительного введения инициатора во время процесса позволяют получать низкомолекулярные полимеры с молекулярной массой со значениями $M_w=20 \cdot 10^3$ - $40 \cdot 10^3$ [187].

Установлено, что продукты термоокисления изученных БНК характеризуются наличием в макроцепи кислородсодержащих функциональных групп, данные о которых приведены в разделе 3.5.

3.4 Термоокислительная деструкция промышленных диенсодержащих каучуков марок СКД-НД, СКИ-3, СКДИ-15 и СКИД-Л и отходов их синтеза в условиях опытного производства

В термоокислительной деструкции применяли промышленные и растворимые некондиционные стереорегулярные цис-1,4-полибутадиеновый каучук марки СКД-НД и цис-1,4-полиизопреновый каучук СКИ-3 с содержанием цис-1,4-звеньев не менее 96%. Использовали эластомеры, являющиеся статистическими сополимерами на основе дивинила и изопрена СКДИ-15 и СКИД-Л [179, 183].

Термоокисление проводили на опытной установке в реакторе барботажного типа под давлением (1,5 атм.) после полного растворения каучуков при температуре 70 °С в толуоле по методике, описанной в экспериментальной части. В качестве инициатора использовали АИБН в виде аддукта с N-метилпирролидоном, а также АИБН с метилэтилкетонном.

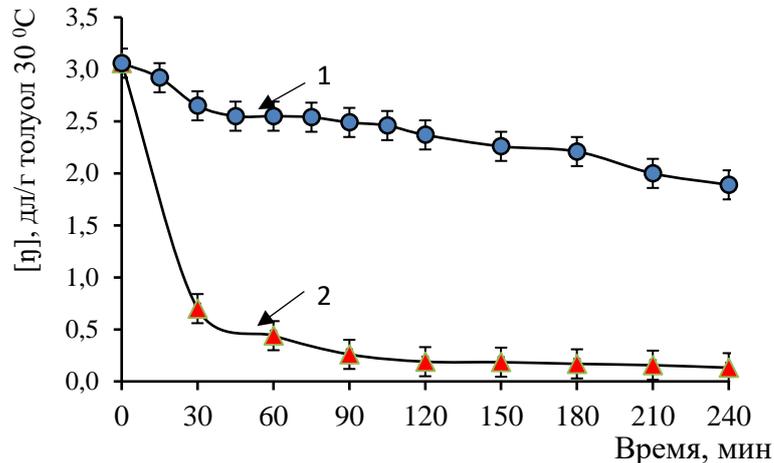


Рисунок 3.19 – Изменение величины $[\eta]$ продуктов деструкции каучука СКД-НД от времени процесса под давлением (1,5 атм.): 1- в отсутствие иницирующего агента; 2 – в присутствии аддукта. Концентрация каучука в толуоле 10 % масс., $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, АИБН-МПП, $[\text{АИБН}]=0,5\%$ масс., скорость перемешивания – 200 об/мин, скорость подачи воздуха $0,0036\text{ м}^3/\text{ч}$.

В связи с проведением деструкции в аппарате под давлением проводили поиск условий проведения процесса термоокисления как в присутствии иницирующей системы АИБН-МПП, так и в её отсутствии [190]. В этом случае использовали некондиционный промышленный каучука СКД-НД, растворимый в толуоле с концентрацией 10 % масс.

Данные, представленные на рисунке 3.19, показывают, что изменение величины $[\eta]$ продуктов деструкции от времени проведения процесса под давлением в случае отсутствия в системе АИБН-МПП свидетельствует, что вначале происходит уменьшение величины $[\eta]$. В дальнейшем такие изменения $[\eta]$ по происшествии определенного времени продолжают, но являются незначительными (рисунок 3.19, кривая 1). Это позволяет предположить, что вначале термоокисления

имеет место быть два вида деструкции: термомеханической, за счет равномерного перемешивания реакционной среды с высокой вязкостью и термоокислительной, вследствие воздействия кислорода воздуха. Вклад термомеханического воздействия небольшой, но из-за их суммарного воздействия при использовании иницирующей системы происходит снижение значений характеристической вязкости, следовательно, и молекулярной массы полимера. Характер изменения величины $[\eta]$ при наличие иницирующего аддукта являются типичным для деструкции каучука СКД-НД как при давлении, так и в его отсутствие (рисунок 3.19, кривая 2).

Введение иницирующего комплекса осуществляли как до начала процесса в один прием, так и дробно по ходу процесса. В последнем случае подавали от 15 до 25 % от общего количества иницирующего комплекса деструкции через каждые 2, 4 часа с целью наличия в системе постоянной концентрации АИБН.

Для поддержания постоянной концентрации инициатора, а именно АИБН в реакционной среде деструктируемых каучуков, рассчитывали величину дозировки V_d инициатора АИБН по формуле [191]:

$$V_d = I_0 V_0 M_I (1 - e^{-k_2 t_d}),$$

где t_d – период дробной дозировки инициатора, мин; V_0 – объем реакционной массы, л; I_0 – начальная концентрация инициатора, моль/л; M_I – молярная масса инициатора АИБН, кг/моль; k_2 – константа скорости исчерпания инициатора, мин^{-1} при температуре 70 °С, согласно [192]. Основной задачей управления такими процессами является получение низкомолекулярного полимера с заданной молекулярной массой.

Данные расчетов приведены в графическом виде (рисунок 3.20-3.22), которые представляют изменение концентрационной зависимости инициатора АИБН от времени его ввода.

Проведенные исследования на примере промышленного каучука СКД-НД показали, что за 4 часа инициатор исчерпается на 50%, за 1 час – на 20%, за 30 мин – на 10% от исходного содержания концентрации. Проведение деструкции с

непрерывной подачей инициатора с соблюдением условия постоянства концентрации инициатора позволяет осуществлять прогнозируемую деструкцию полимеров с заданной величиной $[\eta]$.

Процесс прекращали в случае достижения величины характеристической вязкости $0,10 \div 0,12$ дл/г (толуол, 30°C).

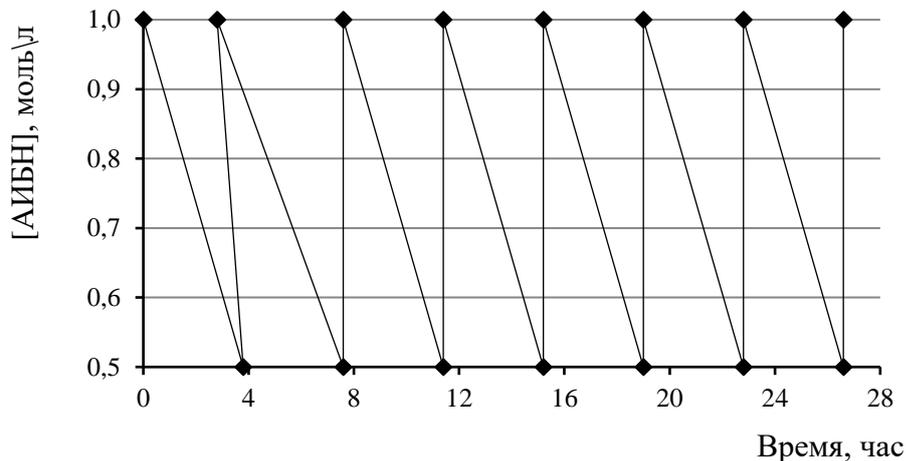


Рисунок 3.20 – Расчет времени ввода необходимого количества инициатора для поддержания его концентрации в растворе 0,5 моль/л по ходу процесса при 70°C . Начальная концентрации инициатора 1 моль/л.

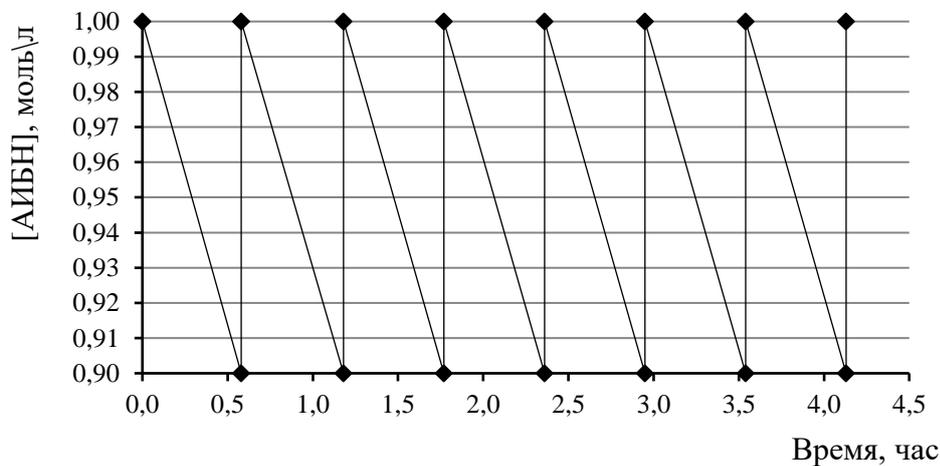


Рисунок 3.21 – Расчет времени ввода необходимого количества инициатора для поддержания его концентрации в растворе 0,9 моль/л по ходу процесса при 70°C . Начальная концентрации инициатора 1 моль/л.

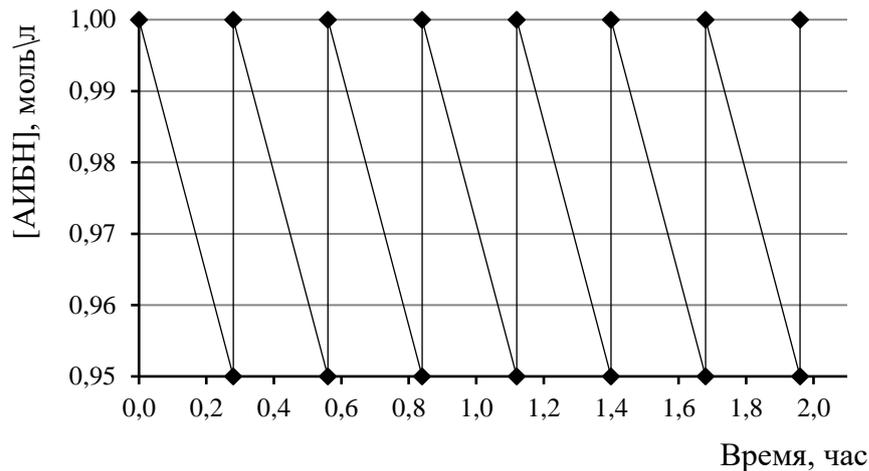


Рисунок 3.22 – Расчет времени ввода необходимого количества инициатора для поддержания его концентрации в растворе 0,95 моль/л по ходу процесса при 70 °С. Начальная концентрации инициатора 1 моль/л.

Изучено влияние одноразового и дробного введения иницирующих аддуктов АИБН-МПП и АИБН-МЭК на характер изменения величины характеристической вязкости $[\eta]$ от времени деструкции на примере использования промышленного каучука СКД-НД и отхода его производства.

Как следует из полученных данных (рисунок 3.23), для каучуков СКД-НД при введении иницирующих аддуктов в один прием в начале процесса наблюдается резкое уменьшение величины $[\eta]$ продуктов деструкции, а затем оно практически прекращается.

Такая зависимость наблюдается как в случае деструкции товарного, так и отходов производства каучука СКД-НД, отобранного с оборудования цеха выделения и сушки. Следует отметить, что это характерно как в случае применения, иницирующего агентов АИБН-МПП, так и АИБН-МЭК.

Из указанных данных (рисунок 3.23) следует, что для каучуков СКД-НД при неизменной температуре и концентрации инициатора можно получать низкомолекулярные продукты с $M_w=10 \cdot 10^3$ за 12 часов независимо от иницирующей системы при разовой подаче аддукта.

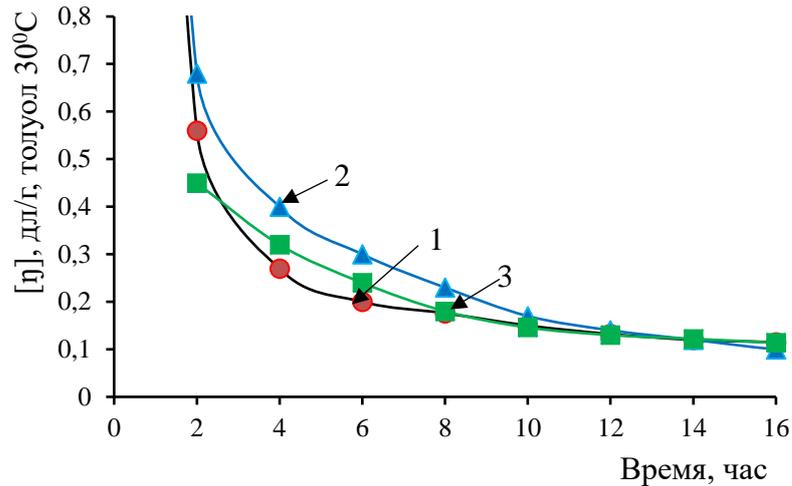


Рисунок 3.23 – Изменение величины $[\eta]$ каучуков СКД-НД от времени деструкции при введении аддуктов в один прием: 1 – промышленный каучук с АИБН-МПП; 2 – промышленный каучук с АИБН-МЭК; 3 – отходы производства с АИБН-МПП. Температура 70°C, содержание каучука в толуоле 10 % масс., $[\text{АИБН}] = 0,5\%$ масс., скорость перемешивания – 200 об/мин, скорость подачи воздуха 60 см³/мин.

Наряду с предоставленными выше результатами о влиянии одноразового введения аддуктов на характер изменения зависимости значений $[\eta]$ продуктов деструкции от времени процесса, изучалась деструкция с применением аддукта АИБН-МПП при дробном введении иницирующего комплекса (рисунок 3.24).

В деструкции использовали некондиционный каучук СКД-НД, взятый с оборудования цеха выделения и сушки продукции. Дробную подачу аддукта осуществляли в двух вариантах. По одному из них до начала деструкции вводили 70 % масс. аддукта с последующим введением по 10 % масс. через каждые 2 часа и 4-х часов после начала процесса (рисунок 3.24, кривая 1). Во втором случае вначале вводили 60 % масс., а затем по 5 % масс. через каждые 2 часа после 2-х часов от начала проведения деструкции (рисунок 3.24, кривая 2). Выбор условий дробного введения проведен с целью поддержания постоянной концентрации инициатора АИБН в соответствии с проведенными расчетами согласно [192, 193].

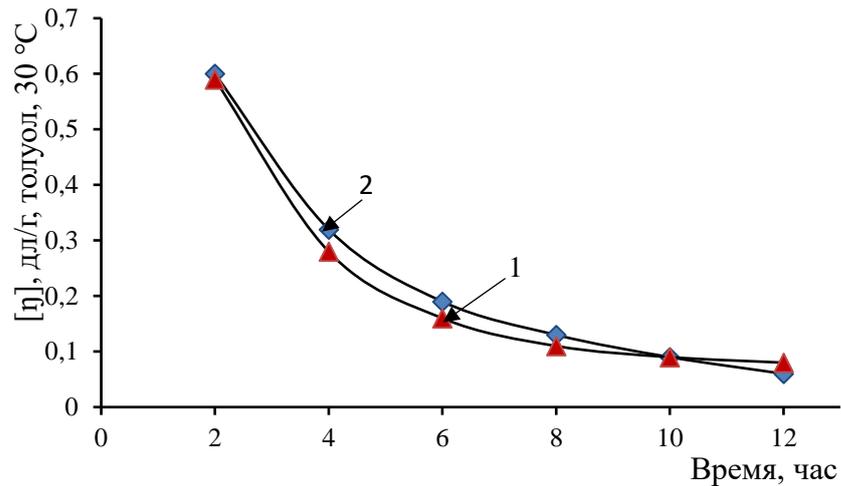


Рисунок 3.24. Зависимость величины $[\eta]$ от времени деструкции отходов полимера СКД-НД при дробным введением иницирующего комплекса АИБН-МПР: 1 – 70 % масс. до начала деструкции и по 10 % масс. через каждые два часа после четырех часов от начала процесса; 2 – 60 % до начала реакции и по 5 % через каждые два часа после двух часов от начала процесса. Условия согласно рисунку 3.23.

Как следует из рисунка 3.24, дробное введение иницирующего комплекса обеспечивает термоокислительную деструкцию полимера за 8 часов до получения конечной характеристической вязкости $[\eta] = 0,15$ дл/г. По сравнению с этим, когда АИБН-МПР вводили однократно, требовалось проведения деструкции не менее 10 часов (рисунок 3.23). Отсюда следует, что дробное введение иницирующего аддукта является предпочтительным с учетом меньшего времени деструкции для достижения необходимых значений $[\eta]$ у образующихся полимеров.

Термоокислительную деструкцию каучуков, не отвечающих необходимым физико-техническим показателям для марок СКИ-3, СКДИ-15 и СКИД-Л, проводили в тех же условиях, что и СКД-НД при дробной и однократной подаче аддукта.

На рисунке 3.25 представлены данные об изменении величины $[\eta]$ от времени термоокислительной деструкции некондиционных цис-1,4-полиизопренового каучука СКИ-3 и сополимеров изопрена с дивинилом марок СКИД-Л и СКДИ-15. В случае использования сополимеров иницирующий комплекс АИБН-МП введен

дробно: 60 % масс. до начала реакции и по 10 % масс. через каждые два часа от начала реакции. При деструкции каучука СКИ-3 иницирующий комплекс введен однократно. Как установлено [55, 194], каучук СКИ-3 более подвержен процессу окисления во времени по сравнению с сополимерами, как это следует из рисунок 3.25, кривая 3. Такой характер зависимости значений $[\eta]$ от времени, видимо, связан с более низким значением $[\eta]=1,5$ дл/г исходного некондиционного каучука СКИ-3 и с особенностью окисления эластомера СКИ-3, что отражено в работах [55, 56, 58].

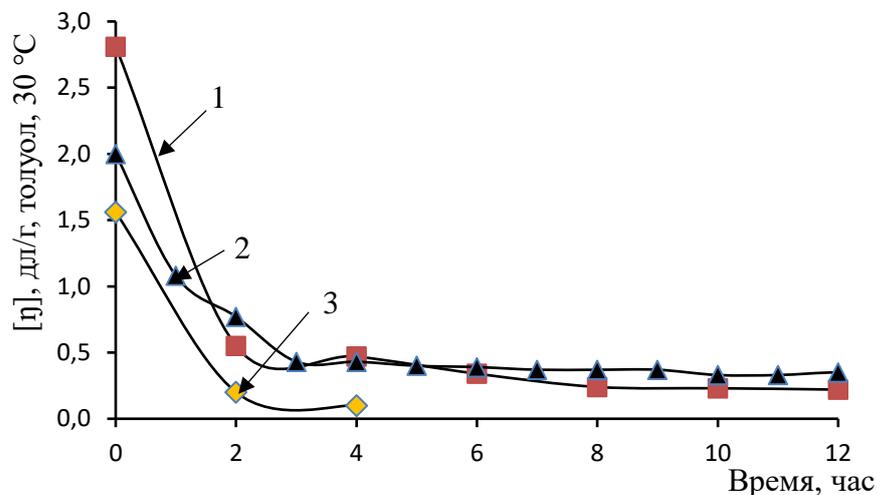


Рисунок 3.25 – Изменение величины $[\eta]$ полимеров от времени деструкции некондиционных каучуков СКИД-Л, СКДИ-15 и СКИ-3 при однократном и дробном введении аддукта АИБН-МПР: 1 – СКИД-Л дробно, 2 – СКДИ-15 дробно, 3 – СКИ-3 однократно. Температура 70°C , содержание каучука в толуоле 10 % масс., $[\text{АИБН}] = 0,5\%$ масс., скорость перемешивания – 200 об/мин, скорость подачи воздуха $0,0036 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Таким образом, характер кривых (рисунки 3.23 - 3.25) показывает, что термоокислительная деструкция кондиционных и некондиционных каучуков СКД-НД, СКИ-3, СКИД-Л и СКДИ-15 протекает идентично. Время деструкции для СКД-НД, СКИД-Л, СКДИ-15 с получением низкомолекулярных полимеров мало различается и составляет 10-12 часов. Для получения низкомолекулярных продуктов с $[\eta]=0,10 - 0,13$ дл/г у СКИ-3 сокращается в 3 раза.

На основании полученных данных о термоокислительной деструкции изученных каучуков в условиях опытного производства можно сделать следующее

заклучение. Используемые иницирующие аддукты АИБН-МПР и АИБН-МЭК при получении низкомолекулярных продуктов эффективны как в случае процесса с товарными, так и некондиционными каучуками. Это относится к каучукам различающихся строением диенового составного повторяющегося звена (дивинила и изопрена), что отвечает эластомерам СКД-НД и СКИ-3, а также составом сополимеров-каучуков СКИД-Л и СКДИ-15.

При одноразовом и дробном введении иницирующих аддуктов возможно получение полимеров с необходимой величиной характеристической вязкости $[\eta]$ при различном времени проведения процесса. Дробное введение иницирующего аддукта в реакционную среду позволяет получать низкомолекулярные продукты деструкции за меньшее время по сравнению с однократным с учетом одинаковых значений характеристической вязкости. Полученные результаты свидетельствуют о том, что деструкция некондиционных каучуков с изопреновыми звеньями позволяет получать низкомолекулярные продукты с молекулярной массой, изменяющейся в интервале $10 \cdot 10^3 \div 20 \cdot 10^3$ [195-198].

На основании выполненных исследований, проведенных в условиях опытного производства, разработана принципиальная технологическая схема получения низкомолекулярных полимеров на основе некондиционного каучука СКД-НД (рисунке 3.26).

Описание технологического процесса. В ёмкости (4) готовят раствор инициатора, подавая расчетное количество N-метилпирролидона/(МЭК), азодиизобутиронитрил и толуол/(ксилол). В реактор для деструкции (11) (рисунок 3.26), рассчитанный на рабочее давление до 0,6 МПа ($6,0 \text{ кгс/см}^2$), снабженный рубашкой для обогрева горячим рассолом, механической мешалкой, дозёром, соединенным с компрессором для подачи воздуха (9а), контролируемым расходомером (9) с нужным давлением, пробоотборником, штуцером для подачи азота и подключения вакуума, загружают 9 кг толуола (ксилола), который подается по шлангу на вакуум. Затем через загрузочный люк и дозатор (10) загружают 1 кг каучука и необходимое количество инициатора через дозатор (8) из ёмкости (4). Аппарат герметизируют,

создают в нем давление воздухом, подаваемым компрессором, 0,2 МПа (2,0 кгс/см²), включают обогрев подачей горячего рассола и перемешивание (якорная мешалка, 100 об/мин).

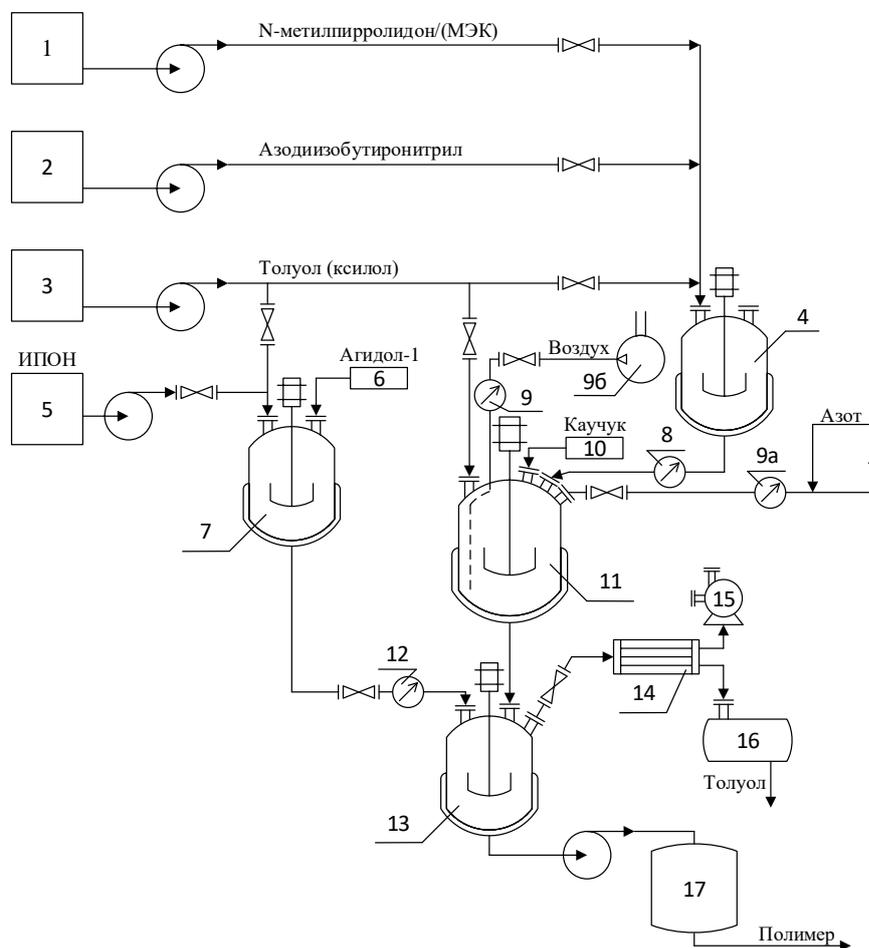


Рисунок 3.26 – Принципиальная технологическая схема получения, деструктурированного каучука: 1 – мерник для N-метилпирролидона/(МЭК); 2 – мерник для азодиизобутиронитрила; 3 – мерник для толуола/(ксилол); 4 – емкость для приготовления инициатора; 5 – мерник ингибитора; 6 – дозатор (весы) для агидола; 7 – аппарат для раствора стопера; 8 – расходомер для подачи инициатора; 9 – расходомер для подачи воздуха; 9а – анализатор воздушной смеси; 9б – компрессор для подачи воздуха; 10 – дозатор (весы) для каучука; 11 – реактор для деструкции; 12 – расходомер для подачи стоппера; 13 – реактор для стопперирования и концентрирования деструктата; 14 – конденсатор; 15 – вакуумный насос; 16 – ёмкость для сбора толуола; 17 – усреднительная ёмкость для низкомолекулярного полимера.

Процесс ведут при температуре 70 ± 2 °С и давлении $1,5 \pm 0,1$ кгс/см². Каждый час осуществляют отбор проб на анализ (определяют сухой остаток и характеристическую вязкость).

По достижении заданной величины характеристической вязкости (молекулярной массе) отключают обогрев, аппарат охлаждают до температуры $20 \div 25$ °С. Воздух из аппарата стравливают, разбавляя его в потоке азотом через анализатор воздушной смеси (9а) в атмосферу с целью снижения взрывобезопасной концентрации кислородсодержащих соединений.

Раствор полимера из аппарата для деструкции (11) передавливает азотом в реактор для стопперирования и концентрирования деструктата (13). В аппарате (7) готовят раствор стоппера, подавая через мерник (5) толуольный раствор стоппера (ИПОН) в количестве 0,1 % масс. на раствор и через дозатор антиоксидант (Агидол-1) в количестве $0,4 \pm 0,5$ % масс. Концентрация дезактивирующего раствора составляет $8 \div 10$ %. Реакционную смесь перемешивают в среде азота четыре часа при температуре $70 \div 80$ °С для разрушения перекисных соединений. Включают барботаж азота, обогрев и вакуумную систему и производят отгонку толуола/(ксилола), собирая его через конденсатор (14) в накопительную емкость (16) для возвращения в рецикл до содержания легколетучих не более 0,5 %.

После отгонки растворителя жидкий полимер перекачивают в ёмкость для усреднения (17) и анализируют его для определения сухого остатка, характеристической вязкости, содержание золы. Отогнанный растворитель толуол (ксилол) подвергают ректификации перед возвратом в рецикл.

3.5 Превращения продуктов термоокислительной деструкции каучуков в растворе кислородом воздуха при радикальном иницировании

Проведение термоокислительной деструкции диенсодержащих эластомеров в толуоле или ксилоле кислородом воздуха и наличия радикального иницирования, приводит к получению низкомолекулярных веществ и полимеров с кислород-

содержащими функциональными группами. В работах [181, 190, 198] представлены данные о функционализации продуктов деструкции стереорегулярного полибутадиенового каучука СКД-НД и дивинил-нитрильного каучука СКН-18 СНТ.

Окислению полимеров, как известно [7], способствуют повышение температуры и увеличение концентрации инициатора, а также имеющиеся нарушения в структуре макроцепи. По характеру зависимости поглощения кислорода полимером, процессы окисления классифицируются на линейные, автотормозящие, автокаталитические и комбинированные [105]. Наблюдается взаимосвязь между окислением каучука и поглощением кислорода, которая носит автокаталитический характер.

Методами химического анализа было определено поглощение кислорода на примере термоокисления полимера СКД-НД с $[\eta]=2,7$ дл/г и $M_w=388 \cdot 10^3$ в интервале температур 50-70 °С (рисунок 3.27). Из характера кривых следует, что поглощение кислорода при термоокислительной деструкции зависит от температуры процесса и носит автотормозящий характер при 50°С (рисунок 3.27 кривая 1), линейный при 60°С (кривая 2) и автокаталитический (самоускоряющийся) при 70°С (кривая 3).

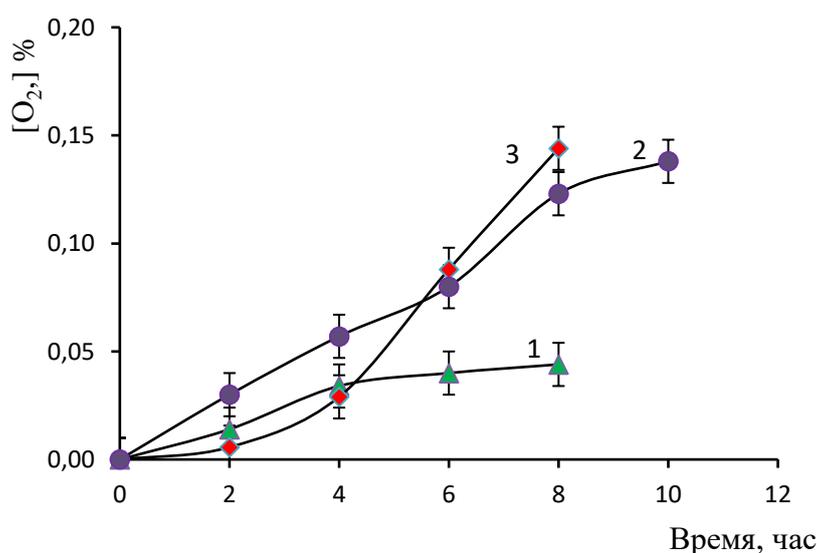


Рисунок 3.27 – Поглощение кислорода в процессе термоокисления каучука СКД-НД с АИБН-МПР в толуоле 10% масс. при температуре: 1 - 50 °С; 2 - 60 °С; 3 - 70 °С. Скорость перемешивания - 200 об/мин, скорость подачи воздуха 60 см³/мин.

Методами химического анализа количественно определено содержание функциональных групп в продуктах деструкции каучука СКД-НД в зависимости от времени процесса [197, 198].

Наряду с этим найдена степень неопределенности, которая позволяет оценить изменения в содержании двойных -HC=CH- связей у исходного полимера и после его деструкции. Как видно из таблицы 3.3 количество двойных связей после деструкции снижается. Можно предположить, что окисление каучука СКД-НД происходит с участием -HC=CH- связей макроцепи и образованием радикалов, которые участвуют в процессе термоокислительной деструкции. Для предотвращения дальнейших превращений продукта деструкции вводили ингибитор ИППОН (N-оксид тетраметилпиперидина) в количестве 0,1% масс. и антиоксидант АГИДОЛ-2 (2,2'-метилден-бис(4метил-6-третбутилфенол) - 0,5% масс.

Таблица 3.3 – Содержание функциональных групп в процессе термоокисления каучука СКД-НД* ($T=70^{\circ}\text{C}$, $[\text{АИБН}] = 0,5\%$ масс., скорость перемешивания – 200 об/мин, скорость подачи воздуха $0,0036 \text{ м}^3/\text{ч}$).

№ п/п	Время деструкции, час	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г, толуол, 30°C	Гидроксильные группы, %	Карбоксильные группы, %	Пероксидные группы, %	Степень ненасыщенности, моль дв. связей/100 г каучука	
						до деструкции	после деструкции
1	0	2,76	Отс.	Отс.	Отс.	1,63	1,30
2	4	0,33	0,92	0,16	0,07		
3	8	0,24	1,12	0,26	0,12		
4	12	0,17	1,29	0,55	0,18		
5	16	0,14	2,00	0,69	0,21		
6	20	0,11	2,12	0,76	0,25		
7	24	0,09	2,55	1,02	0,31		

* Ингибитор ИППОН (N-оксид тетраметилпиперидина), антиоксидант АГИДОЛ-2 (2,2'-метилден-бис(4метил-6-третбутилфенол)

Наличие функциональных групп также подтверждают данные ИК-спектрокопии (рисунок 3.28). На ИК-спектре деструктированного полимера появляются полосы поглощения, отвечающие согласно [180] карбонильным ($1700\text{—}1740 \text{ см}^{-1}$) и гидроксильным ($3400\text{—}3450 \text{ см}^{-1}$) группам.

Образование функциональных групп при термоокислительной деструкции происходит также у бутадиен-нитрильных каучуков. Так, например, процесс функционализации каучука СКН-18 СНТ показывает (таблица 3.4), что образование функциональных групп гидроксильных и карбоксильных, в отличие от каучука СКД-НД, мало изменяется в зависимости от времени деструкции. В тоже время пероксидные группы возрастают с увеличением времени деструкции, хотя и в меньшей степени по сравнению с каучуком СКД-НД. Следует отметить, что такие изменения происходят при существенном снижении величины характеристической вязкости от $[\eta]=4,0$ дл/г до $[\eta]=0,32$ дл/г (толуол, 30°C). Из этого следует, что величины молекулярной массы каучука существенно не влияет на состав и величину функциональных групп.

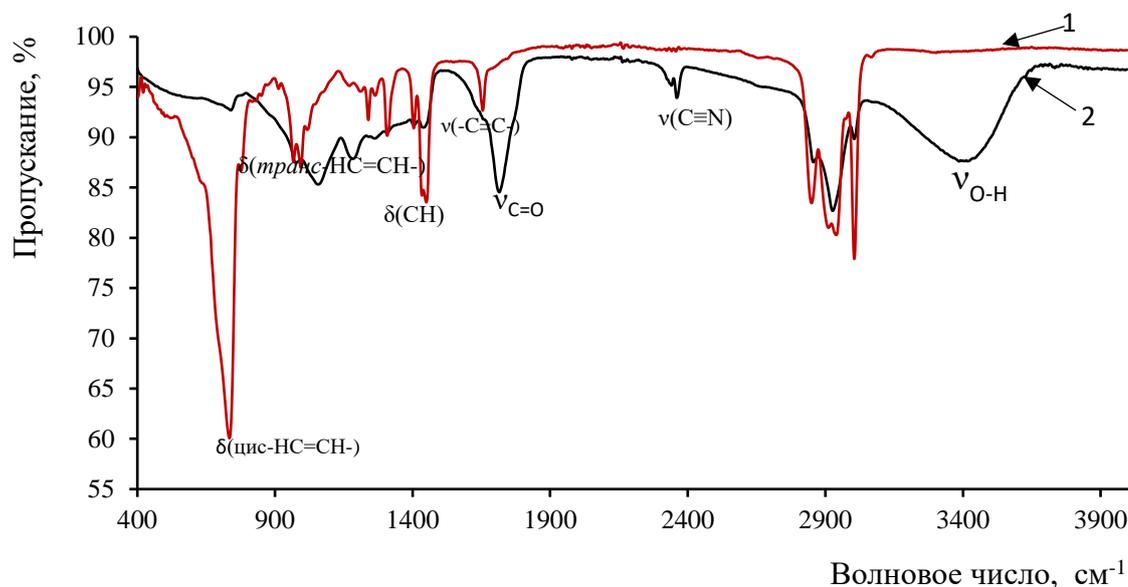


Рисунок 3.28 – ИК-спектры каучука СКД-НД: 1-исходный, 2 – после деструкции за 24 часа. Иницирующий аддукт АИБН/МПР.

Установленный характер взаимосвязи между количеством функциональных групп и ненасыщенностью у сополимера СКН-18 СНТ, в отличие от полибутадиенового каучука СКД-НД, проявляется в меньшей степени. Это объясняется особенностями строения каучука СКН-18 СНТ, связанного с присутствием в макроцепях полимера звеньев акрилонитрила.

Таблица 3.4 – Содержание функциональных групп в процессе термоокислительной деструкции каучука СКН-18 СНТ ($T=80^{\circ}\text{C}$, $[\text{АИБН}] = 0,8\%$ масс., скорость перемешивания – 200 об/мин, скорость подачи воздуха $0,0036 \text{ м}^3/\text{ч}$).

№ п/п	Время деструкции, час	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г, толуол, 30°C	Гидроксильные группы, %	Карбоксильные группы, %	Пероксидные группы, %	Степень ненасыщенности, моль дв. связей/100 г каучука	
						до деструкции	после деструкции
1	0	4,10	Отс.	Отс.	Отс.	1,30	1,10
2	4	0,46	2,28	0,46	0,09		
3	6	0,37	2,00	0,42	0,20		
4	8	0,34	2,11	0,48	0,30		
5	10	0,31	2,00	0,45	0,12		
6	12	0,33	1,89	0,43	0,17		
7	16	0,30	1,93	0,46	0,24		

По данным ИК-спектроскопии у продуктов термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильных полимеров с величиной молекулярных масс $M_w=20 \cdot 10^3 - 40 \cdot 10^3$, как и в случае деструкции каучука СКД-НД, также установлено наличие карбоксильных и гидроксильных функциональных групп, которые проявляются в области соответственно $1720-1740$ и $3400-3500 \text{ см}^{-1}$.

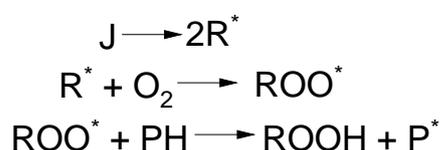
Знание механизма термоокислительной деструкции позволяет управлять процессом синтеза низкомолекулярных полимеров с использованием эластомеров и делает возможным получать продукты с требуемой структурой макроцепи и величиной молекулярной массы.

Возможный механизм термоокислительной деструкции. Полимеры с наличием в макроцепи диеновых звеньев легко окисляются по цепному механизму. Предложены схемы окисления полидиенов [2, 55], которые включают образование гидропероксидных групп или пероксидных циклических группировок в случае присоединения кислорода по двойной связи макроцепи. В результате ряда превращений происходит образование кислородсодержащих функциональных групп.

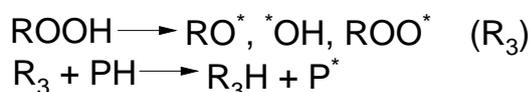
Предполагаемый механизм термоокислительной деструкции полимеров базируется на данных детального изучения жидкофазного окисления углеводородов

с помощью кислорода. Поэтому считается возможным рассматривать термоокисление диеновых каучуков и их деструкцию по аналогичной схеме, предусматривающей ряд стадий.

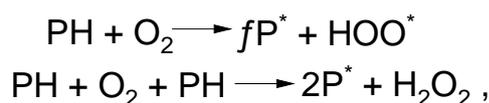
Начальная стадия — это зарождение цепи. В случае использования инициатора АИБН в проведенных исследованиях она включает реакцию распада инициатора (J) на радикалы $\text{NC-C}^*(\text{CH}_3)_2$ (R^*), взаимодействующие с кислородом и образованием пероксидных радикалов $\text{NC-C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^*$ (RCOO^*). Далее они взаимодействуют с макроцепью (PH), имеющую активную связь C–H, и инициируют термоокислительную деструкцию с получением гидропироксида $\text{NC-C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ и полимерного радикала (P^*). Эти превращения отражает схема:



Образующиеся гидропероксиды не стабильны и могут распадаться на радикалы, взаимодействующие с PH:

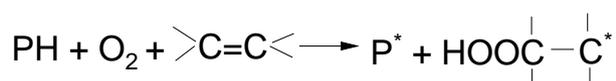


Образование первичных радикалов макроцепи отражать могут схемы:

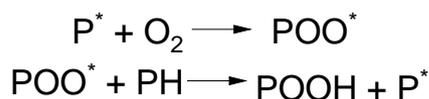


где f эффективность инициирования окисления.

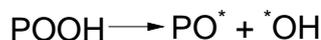
Возможна реакция с участием в макроцепи связей $>C=C<$:



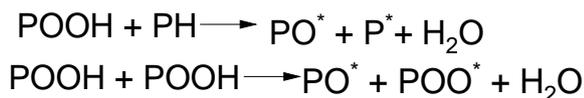
Стадия продолжения (развития) цепи протекает аналогично с образованием пероксида с макроцепью и получением макрогидропироксида и радикала макроцепи:



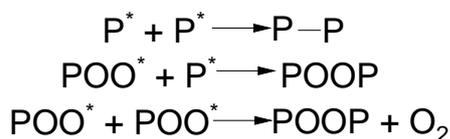
Стадия разветвления цепи может характеризоваться мономолекулярным распадом образовавшегося гидропероксида



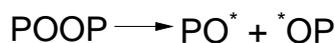
или бимолекулярным превращением:



Стадия обрыва цепи рассматривает превращения, протекающие по типу рекомбинации:

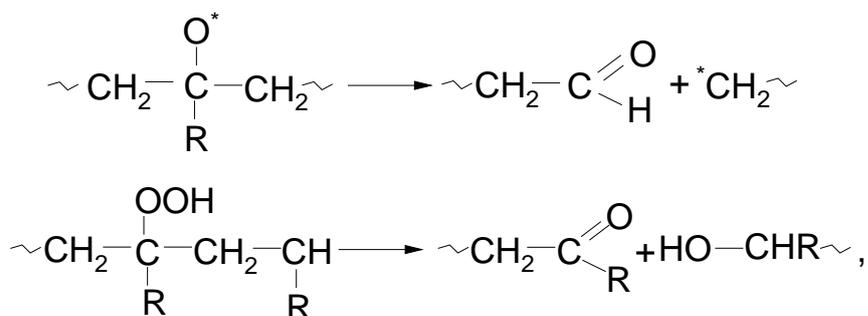


Образующиеся макроцепи с пероксидными связями могут распадаться



Из вышеприведенного следует, что в результате превращений возможно образование сложной смеси веществ. Кроме полимеров могут присутствовать O_2 , H_2O_2 , H_2O и многие другие, получаемые в результате многостадийных превращений, которые могут влиять на химические превращения.

Образование в макроцепях гидропероксидных и пероксидных групп и их распад способствует разрыву связей в макроцепи с получением кислородсодержащих функциональных групп:



где R — H, CH₃.

Образующиеся функциональные $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ группы способны к образованию —COOH. Возможны и другие превращения, связанные с присутствием веществ, которые способствуют распаду макроцепей и образованию функциональных групп.

Термоокислительная деструкция может приводить к структурированию полимеров с образованием сшивок. Установленное присутствие в цепи низкомолекулярных полимеров кислородсодержащих групп согласуется со схемами предполагаемого механизма термоокислительной деструкции. Наличие полярных функциональных групп у низкомолекулярных продуктов деструкции представляется важным для практического применения таких материалов. Использование полимеров может быть связано не только с учетом их невысокой молекулярной массы в качестве модификаторов и наполнителей с целью изменения свойств различных материалов, но и с возможностью дальнейших превращений за счет реакционноспособных групп.

3.6 Молекулярно-массовые характеристики продуктов термоокислительной деструкции диенсодержащих каучуков

Проведено изучение молекулярно-массовых характеристик каучуков марок СКД-НД, СКД-Л, СКИ-3, СКИД-Л и СКН-18 СНТ, различающихся структурой и составом макроцепи, и продуктов их деструкции. Использован метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). При этом рассмотрено влияние времени термоокисления на изменения таких молекулярно-массовых параметров как среднемассовая M_w и среднечисловая M_n молекулярные массы, коэффициент полидисперсности M_w/M_n , а также функций молекулярно-массового распределения (ММР) — дифференциальной и интегральной [169, 178].

Сравнительные данные об изменении молекулярно-массовых характеристик полимеров, образующихся в процессе термоокислительной деструкции промышленных каучуков представлено в таблице 3.5

Как следует из полученных результатов, относящихся к СКД-НД, вначале процесс термоокислительной деструкции протекает с образованием полимеров с

большей величиной коэффициента полидисперсности M_w/M_n . Увеличение коэффициента M_w/M_n указывает на более широкое ММР.

Таблица 3.5 – Молекулярно-массовые характеристики продуктов деструкции каучуков в зависимости от времени процесса

Каучук	Время деструкции, час	Молекулярные массы		Коэф. полидисперсности M_w/M_n
		$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	
СКД-НД	0	388	114	3,37
	4	90	8	10,42
	8	91	8	11,19
	12	65	6	9,59
	16	39	5	7,44
	20	23	4	4,97
	24	18	4	4,29
	28	12	3	3,45
	32	12	3	3,44
	36	12	3	3,43
СКД-Л	0	394	124	3,16
	2	178	47	3,72
	4	136	37	3,68
	6	88	31	2,78
	8	65	17	3,72
СКН-18 СНТ	0	756	587	1,28
	4	51	25	2,07
	6	35	19	1,8
	8	29	17	1,74
	10	25	14	1,76
	12	22	13	1,61
	17	22	13	1,64
	20	18	11	1,57
СКИ-3	0	402	126	3,18
	2	22	10	2,15
	4	17	8	2,10
СКИД-Л	0	153	104	1,37
	1	130	52	2,57
	2	114	42	2,29
	4	70	22	3,21
	5	62	19	3,08
	6	51	17	3,23
	7	65	18	3,82
	8	59	17	4,18
	9	58	16	4,16
	10	47	16	2,63
	11	42	15	2,89
	21	25	10	2,39

Это объясняется, тем, что в начале процесса происходит увеличение числа макромолекул, участвующих в деструкции, синхронно с падением их молекулярной массы. Как следует из таблицы 3.5, через восемь часов проведения процесса коэффициент полидисперсности M_w/M_n возрастает с 3,37 до 11,19, что указывает на увеличение ширины ММР с ростом времени деструкции. Затем наблюдается более узкое ММР, и коэффициенты полидисперсности снижаются до 3,43 при $M_w=12 \cdot 10^3$.

Полная характеристика полидисперсности полимеров оценивается, как известно, функциями ММР – дифференциальной и интегральной. Более наглядные изменения ММР каучука СКД-НД в зависимости от времени деструкции представлены в виде дифференциальных кривых на рисунок 3.29 - 3.31.

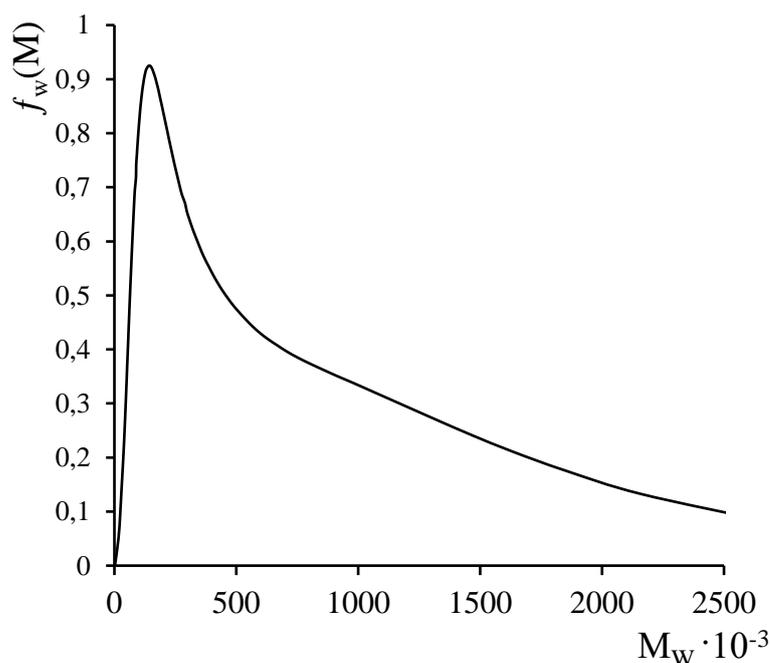


Рисунок 3.29 – Дифференциальная кривая молекулярно-массовой функции ММР каучука СКД-НД с $M_w=388 \cdot 10^3$; $M_n=114 \cdot 10^3$; $M_w/M_n=3,37$ (исходный).

Из данных рисунки 3.29-3.31 следует, что исходный каучук СКД-НД и продукты его термоокислительной деструкции, начиная от 4 часов и продолжая до 36 часов характеризуются только унимодальным распределением. С увеличением времени деструкции широта распределения уменьшается и при деструкции

полимера в течение 36 часов молекулярные массы продукта деструкции составляют $M_N=3,5 \cdot 10^2$ и $M_w=12 \cdot 10^3$.

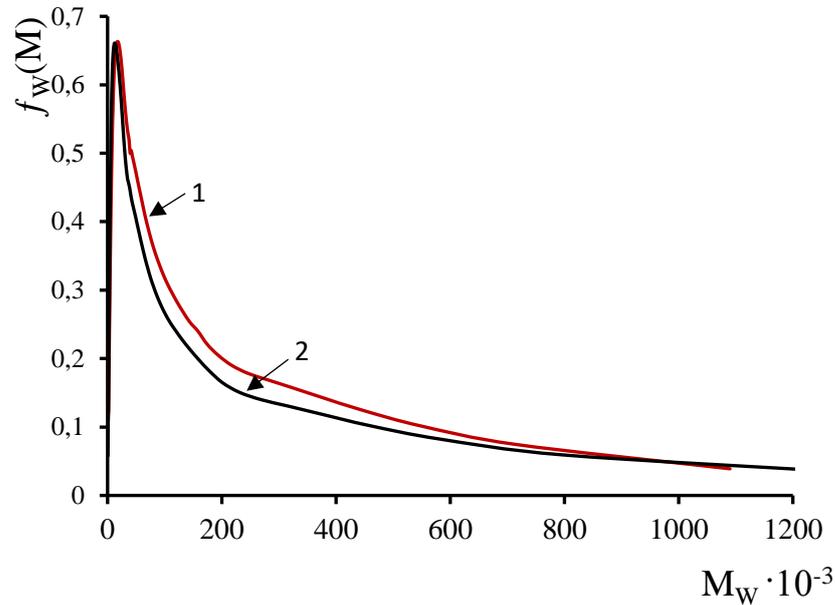


Рисунок 3.30 – Дифференциальные кривые молекулярно-массовых функций ММР каучука СКД-НД в зависимости от времени деструкции: 1 – 4 часа $M_w=90 \cdot 10^3$, $M_N=8 \cdot 10^3$, $M_w/M_N=10,42$; 2 – 8 часов деструкции $M_w=91 \cdot 10^3$, $M_N=8 \cdot 10^3$; $M_w/M_N=11,19$.

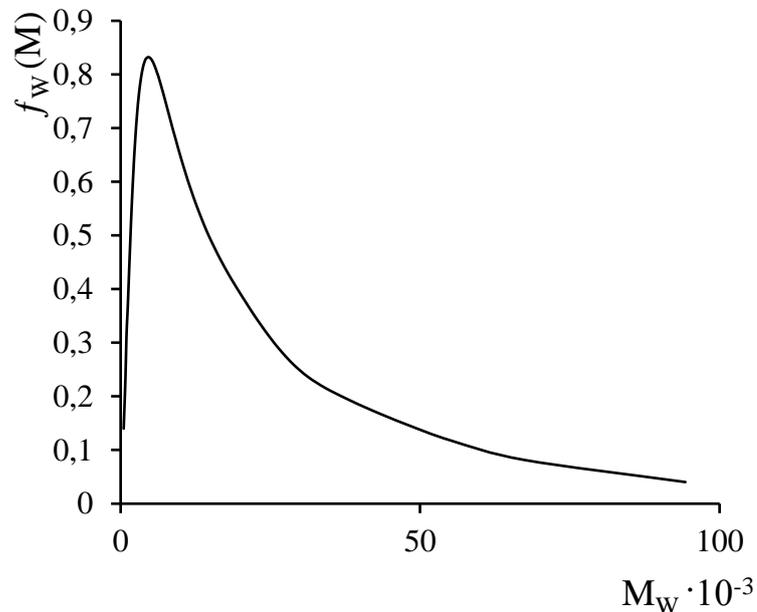


Рисунок 3.31 – Дифференциальная кривая молекулярно-массовой функции ММР каучука СКД-НД в зависимости от времени деструкции: 36 часов $M_w=12 \cdot 10^3$, $M_N=3 \cdot 10^3$; $M_w/M_N=3,43$.

Из рассмотрения зависимости величин среднемассовой M_w , среднечисленной M_N и средневязкостной M_η молекулярных масс полимера СКД-НД от времени деструкции (рисунок 3.32) следует, что после значительного уменьшения значений молекулярных масс с увеличением времени процесса, наблюдается небольшое их возрастание с появлением на кривых максимумов и последующего уменьшения. Такие изменения, по-видимому, указывают на незначительное структурирование макроцепей. Данные результаты согласуются с радикальным механизмом термоокисления диеновых каучуков [55].

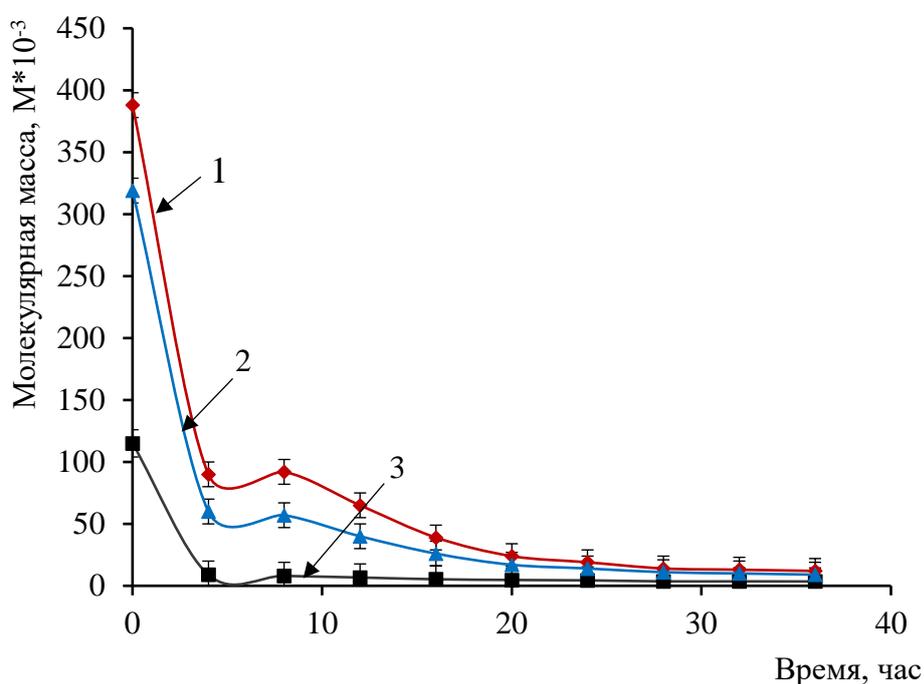


Рисунок 3.32 – Изменение молекулярных масс каучука СКД-НД от времени деструкции: 1 - среднемассовая M_w , 2 - средневязкостная (M_η), 3 - среднечисловая (M_N).

Наряду с каучуком СКД-НД проведено изучение ММР с другими эластомерами (таблица 3.5). Как установлено, характер изменения функций ММР у стереорегулярного каучука марки СКИ-3 и сополимера изопрена с дивинилом СКИД-Л отличаются от функций других эластомеров.

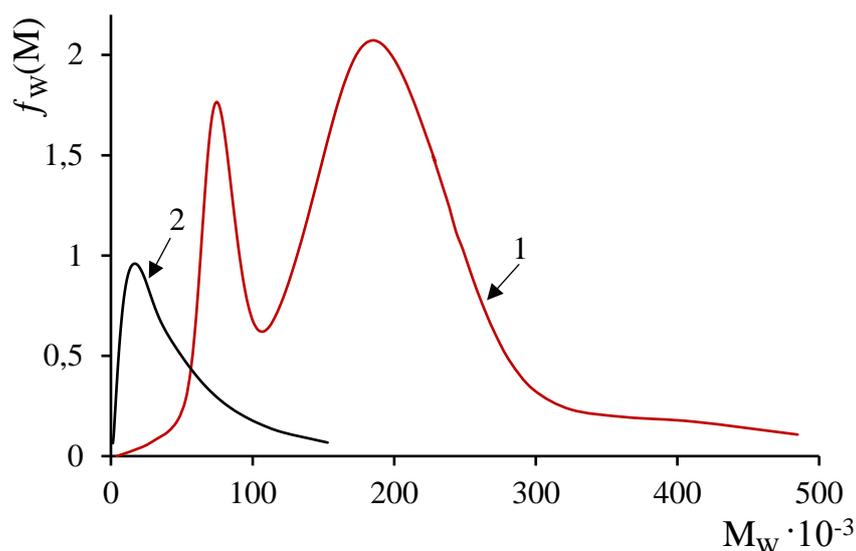


Рисунок 3.33 – Дифференциальные кривые молекулярно-массовых функций ММР каучука СКД-Л в зависимости от времени деструкции: 1 – без деструкции с $M_w=153 \cdot 10^3$, $M_N=104 \cdot 10^3$; $M_w/M_N=1,37$; 2 – 21 час деструкции $M_w=25 \cdot 10^3$, $M_N=10 \cdot 10^3$; $M_w/M_N=2,39$.

Так, у каучука СКИ-3 с увеличением времени термоокисления сразу после начала процесса наблюдается уменьшение коэффициента M_w/M_N . Это указывает на уменьшение ширины ММР. Все полимеры характеризуются унимодальным распределением.

В отличие от рассмотренных выше каучуков у исходного СКД-Л, подвергаемого термоокислению, характерно бимодальное распределение (рисунок 3.33). В результате деструкции в течение 21 часа образуются продукты с мономодальным распределением.

Полученные данные о характере изменения молекулярно-массовых параметров продуктов деструкции от времени позволяют сделать вывод, что процесс термоокислительной деструкции можно проводить до заданных значений молекулярной массы с учетом их ММР.

3.7 Математическое моделирование процесса термоокислительной деструкции каучука СКД НД

Метод математического моделирования, как следует из данных приведенного выше литературного обзора, позволяет выявить ряд особенностей рассматриваемого процесса термоокислительной деструкции. Он даёт возможность оценить кинетические параметры, рассмотреть динамику изменения свойств, а также осуществить поиск оптимальных значений технологических параметров и оптимизировать состав реакционной среды. Без этого не представляется возможным осуществлять управляемый процесс и получать продукты превращений с заданными характеристиками как в лабораторных, так и в производственных условиях.

С учетом этого использован метод математического моделирования при рассмотрении деструкции каучука СКД-НД.

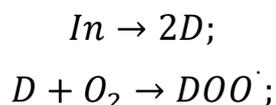
В результате ранее проведенных исследований [165-168] предложены математические модели процесса термоокислительной деструкции полибутадиена и выполнена оценка величины энергии активации E_a основных химических реакций. Найдено, что E_a распада инициатора АИБН, равная 81,8 кДж и энергия активации E_a разрыва связи в полимере, составляет 86,4 кДж [167]. Приведенные в работах [166, 168] данные вычислительных экспериментов показали, что степень деструкции зависит от температуры процесса, начальной концентрации инициатора и полимера. Дальнейшие исследования выявили зависимость скорости деструкции от величины как исходной, так и текущей средневязкостной молекулярной массы [199]. Рассчитаны динамические кривые, отображающие изменение концентраций инициатора, деструктора и полимера на протяжении всего временного интервала процесса деструкции для различных температурных режимов. Однако ранее разработанные математические описания не позволяют осуществлять расчет динамики процесса и показателей изменения свойств деструктируемого полимера со степенью точности, необходимой для получения конечного продукта со строго заданными характеристиками. Погрешности расчета варьировались в интервале 10-15%. Наличие данной погрешности обуславливается тем, что предложен-

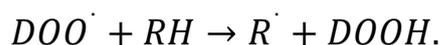
ные ранее модели не учитывали реакции сшивки, влияющие на динамику распределения концентраций полимера и радикалов, а также на изменение молекулярно-массовых характеристик, а следовательно, показателей качества полимера. Одновременно с этим, необходимо отметить, что модели, представленные в работах [166, 168, 199], созданы в рамках допущения, в соответствии с которым побочные реакции с образованием сшивок протекают при температуре не ниже 70 °С.

Таким образом, возникает необходимость в усовершенствовании ранее разработанных математических описаний. Приведенная в статье [199] модель описывает более широкий спектр химических реакций, протекающих вовремя термоокислительного разрушения по сравнению с предыдущими работами [166, 168]. В частности, она позволила рассчитать динамику образования активных радикалов, от концентрации которых зависит скорость обрыва полимерных цепей. Поэтому эта модель использовалась в качестве основы для дальнейших вычислительных экспериментов. При этом повышение её адекватности реальному процессу требует существенных изменений математических зависимостей и корректировки кинетической схемы механизма химических превращений.

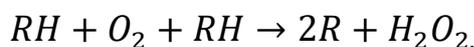
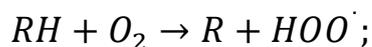
В настоящее время установлено, что процесс жидкофазной термоокислительной деструкции полимеров протекает по механизму цепных реакций с вырожденными разветвлениями и состоит из тех же элементарных актов, что и окисление низкомолекулярных соединений [2, 3, 57]. Поэтому, считается возможным рассматривать термоокислительную деструкцию полибутадиена по аналогичной схеме, предусматривающей ряд реакций, описывающих зарождение (инициирование) цепи, рост (развитие) или продолжение цепи, разветвление и обрыв цепи.

Инициирование предусматривает образование первичных радикалов. Это могут быть радикалы (деструкторы) D , образующиеся при распаде инициатора In , а также участвующие в превращениях с O_2 и макромолекулами полимера $P=(RH)$, содержащего атом водорода в активной связи С-Н. Перечисленные превращения представляет схема:

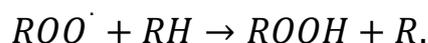
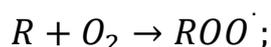




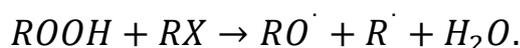
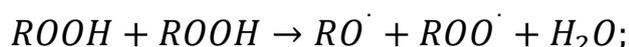
Образование первичных радикалов происходит также при взаимодействии макромолекул с O_2 :



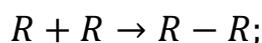
Основные реакции, определяющие развитие/рост или продолжение цепи, основаны на следующих превращениях при участии кислорода:



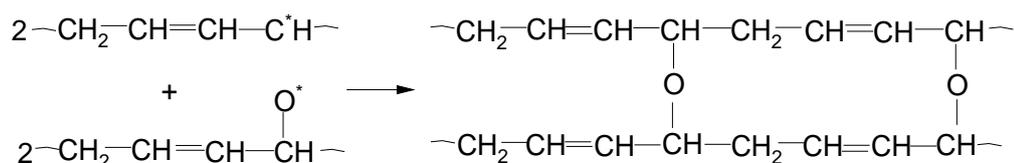
Следует отметить, что активные гидропероксидные группы в ROOH легко распадаются под влиянием внешних воздействий. Кроме того, они склонны к превращению с макроцепью полимера. Общая схема таких реакций:



Результатом таких превращений гидропероксидов приводит к разветвлению реакционной цепи. Межмолекулярные взаимодействия макрорадикалов способствуют образованию сшивок между цепями. Структурирование с образованием сшивок может происходить как за счет рекомбинации алкильных радикалов, так и радикалов, образующихся за счет распада гидропероксидных групп:



Возможны превращения по двойным связям неизменных макромолекул в результате реакций [51]:



Предполагается, что химическое взаимодействие макрорадикалов происходит в условиях, когда их концентрация достаточно высока, и они способны встречаться

в нужной конфигурации, а также когда макрорадикалы образуют пару, т.е. попадают в одну «клетку» определенного объема. Это может наблюдаться в растворах, где макромолекулы могут свободно перемещаться и взаимодействовать друг с другом.

Исходя из вышеизложенного, предлагается следующая кинетическая схема процесса жидкофазного термоокисления полибутадиена:



где In , D , P , P' , R , – соответственно инициатор; радикал инициатора; полимер с активными С-Н связями; полимер у которого С-Н связи не активны; макрорадикалы, моль/л; k_j – константа скорости j -й реакции.

Для внесения изменений в структуру модели, приведенной в статье [199], приняты следующие допущения:

1. Константы скорости распада инициатора (k_1) является функцией температуры реакционной смеси.
2. Константы скоростей превращений (k_2 – k_7) являются функциями от нескольких параметров состояния: температуры и молекулярной массы деструктируемого полимера.
3. Процесс деструкции является изотермическим и протекает в аппарате при постоянном давлении.
4. Отсутствует теплообмен с внешней средой.
5. Количество, подаваемого в реактор кислорода-воздуха обеспечивает его равномерное распределение по объёму реактора.
6. Скорость перемешивания в реакционной смеси обеспечивает равномерную диффузию кислорода-воздуха во всем объёме реакционной смеси.

7. Процесс термоокислительной деструкции протекает в кинетической области.

С учетом предложенного механизма протекания химических реакций, в соответствии с перечисленными выше допущениями, математическая модель термоокислительного разрушения полибутадиена представляет собой следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{in}}{dt} = -k_1 \cdot (C_{in}) + k_2 \cdot (C_d)^2 \\ \frac{dC_d}{dt} = 2k_1 \cdot C_{in} - 2k_2 \cdot (C_d)^2 - k_5 \cdot C_{ra} \cdot C_d - k_6 \cdot C_p \cdot C_d \\ \frac{dC_p}{dt} = -k_3 \cdot C_p + 2k_4 \cdot (C_{ra}) + k_5 \cdot C_{ra} \cdot C_d - k_6 \cdot C_p \cdot C_d \\ \frac{dC_{ra}}{dt} = 2k_3 \cdot C_p - 4k_4 \cdot (C_{ra}) - k_5 \cdot C_{ra} \cdot C_d - 2k_7 \cdot (C_{ra})^2 \\ \frac{dC_p'}{dt} = k_7 \cdot (C_{ra})^2 + k_6 \cdot C_p \cdot C_d \end{array} \right. \quad (3.2)$$

где k_1, k_2, \dots, k_7 - константы химических реакций; C_{in} - концентрация инициатора, моль/л; C_d - концентрация радикала, образовавшегося в результате распада инициатора (деструктор), моль/л; C_p - концентрация полимера, моль/л; C_{ra} - концентрация макрорадикалов, моль/л; C_p' - концентрация сшитых молекул полимера, моль/л.

С учетом особенностей протекания процесса деструкции [7, 12, 13, 55, 56] и в соответствии с принятыми допущениями, для обеспечения адекватности модели реальному процессу и получения минимальной погрешности между расчетными и экспериментальными данными, расчет констант скоростей химических превращений осуществлялся с использованием уравнения Аррениуса, которое формировалось в зависимости от реакций процесса. Это заключалось в следующем:

1. Константа скорости распада инициатора рассчитывается с помощью уравнения Аррениуса, предэкспоненциальной множитель которого рассматривается как функция температуры реакционной смеси:

$$k_1 = K \cdot \frac{T}{h \cdot p_0} e^{\frac{-E_{a1исх}}{R \cdot T}} \quad (3.3)$$

2. Учитывая вероятность взаимодействия молекулы деструктора, образовавшегося в результате распада инициатора с молекулой полимера зависит от вязкости

реакционной среды (чем больше вязкость, тем выше вероятность взаимодействия деструктора с макромолекулой), то такой показатель как средневязкостная молекулярная масса полимера оказывает влияние, как на вероятность межмолекулярного взаимодействия, так и на величину энергетического порога реакции. Следовательно, уравнение констант скоростей бимолекулярных реакции $k_2 - k_7$ примут следующий вид:

2.1 Константа скорости обратная реакции распада инициатора рассчитывается с помощью уравнения Аррениуса, предэкспоненциальной множитель которого рассматривается как функция температуры и молекулярной массы полибутадиена. Энергия активации (E_{a2}), необходимая для данного вида молекулярного взаимодействия увеличивается по мере снижения значения средневязкостной молекулярной массы (M_v):

$$E_{a2} = E_{a2исх} - M_v \cdot p_3 \quad (3.4)$$

По мере снижения вязкости раствора, вероятность взаимодействия двух радикалов деструктора будет уменьшаться. Тогда уравнение расчета k_2 выглядит следующим образом:

$$k_2 = K \cdot \frac{T}{h} \cdot \frac{(M_{v1})^{p_1}}{p_2} \cdot e^{\frac{-E_{a2исх} + M_{v1} \cdot p_3}{R \cdot T}} \quad (3.5)$$

2.2 Константа скорости образования активных макрорадикалов рассчитывается с помощью уравнения Аррениуса, предэкспоненциальной множитель которого рассматривается как функция температуры и молекулярной массы полибутадиена. Энергия активации (E_{a3}), необходимая для распада макромолекулярной цепи за счет термоокислительного воздействия увеличивается по мере снижения значения M_v :

$$E_{a3} = E_{a3исх} - M_v \cdot p_6 \quad (3.6)$$

При снижении вязкости раствора, вероятность распада полимерной молекулы на два радикала уменьшается. Тогда уравнение расчета k_3 примет вид:

$$k_3 = K \cdot \frac{T}{h} \cdot \frac{(M_{v1})^{p_4}}{p_5} \cdot e^{\frac{-E_{a3исх} + M_{v1} \cdot p_6}{R \cdot T}} \quad (3.7)$$

2.3 Константа скорости реакции реструктуризации молекул полимера за счет взаимодействия макрорадикалов с кислородом воздуха рассчитывается с помощью уравнения Аррениуса, предэкспоненциальной множитель которого является функцией температуры и молекулярной массы полибутадиена, а энергия активации (E_{a4}) реакции сшивки уменьшается по мере снижения значения M_v :

$$E_{a4} = E_{a4исх} + M_v \cdot p_9 \quad (3.8)$$

По мере снижения вязкости раствора, вероятность реструктуризации полимерной молекулы будет увеличиваться. Тогда уравнение расчета k_4 будет выглядеть следующим образом:

$$k_4 = K \cdot \frac{T}{h} \cdot \frac{(M_{v1})^{-p_7}}{p_8} \cdot e^{\frac{-E_{a4исх} - M_{v1} \cdot p_9}{R \cdot T}} \quad (3.9)$$

2.4 Константа скорости взаимодействия полимера (P) с деструктором (D) рассчитывается с помощью уравнения Аррениуса, предэкспоненциальной множитель является функцией температуры и молекулярной массы полимера. Энергия активации (E_{a5}), необходимая для данной реакции увеличивается по мере снижения значения M_v :

$$E_{a5} = E_{a5исх} - M_v \cdot p_{12} \quad (3.10)$$

В результате снижения вязкости раствора, вероятность взаимодействия P и D будет уменьшаться. Тогда уравнение расчета k_5 имеет следующий вид:

$$k_5 = K \cdot \frac{T}{h} \cdot \frac{(M_{v1})^{p_{10}}}{p_{11}} \cdot e^{\frac{-E_{a5исх} + M_{v1} \cdot p_{12}}{R \cdot T}} \quad (3.11)$$

2.5 Константа скорости взаимодействия макрорадикалов (R) и деструктором (D) определяется по уравнению Аррениуса, предэкспоненциальной множитель которого зависит от температуры и молекулярной массы полибутадиена. Энергия активации (E_{a6}), необходимая для взаимодействия R с D увеличивается по мере снижения значения M_v :

$$E_{a6} = E_{a6исх} - M_v \cdot p_{15} \quad (3.12)$$

В процессе снижения вязкости раствора, вероятность протекания реакции P с D будет уменьшаться. Математическая зависимость для расчета k_5 примет вид:

$$k_6 = K \cdot \frac{T}{h} \cdot \frac{(M_{v1})^{p_{13}}}{p_{14}} \cdot e^{\frac{-E_{a6исх} + M_{v1} \cdot p_{15}}{R \cdot T}} \quad (3.13)$$

2.6 Константа скорости процесса сшивки радикалов рассчитывается по уравнению Аррениуса, предэкспоненциальной множитель которого является функцией температуры и молекулярной массы полимера, а энергия активации (E_{a7}) процесса структурирования снижается по мере уменьшения M_v :

$$E_{a7} = E_{a7исх} + M_v \cdot p_{18} \quad (3.14)$$

Вероятность сшивки макрорадикалов будет увеличиваться. Следовательно, k_7 рассчитывается по формуле:

$$k_7 = K \cdot \frac{T}{h} \cdot \frac{(M_{v1})^{-p_{16}}}{p_{17}} \cdot e^{\frac{-E_{a7исх} - M_{v1} \cdot p_{18}}{R \cdot T}} \quad (3.15)$$

где k_1, k_2, \dots, k_7 – константы химических реакций; T – температура деструкции, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К; h – постоянная Планка, $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; K – константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; M_v – средневязкостная молекулярная масса, моль/л; $p_0, p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6, p_7, p_8, p_9, p_{10}, p_{11}, p_{12}, p_{13}, p_{14}, p_{15}, p_{16}, p_{17}, p_{18}$ – эмпирические параметры.

Поиск значений перечисленных эмпирических коэффициентов и оценка адекватности предложенного математического описания выполнялись с использованием набора экспериментальных данных, приведенных в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Исходные данные, деструктируемых полимеров: значения средневязкостных молекулярных масс и соответствующие им концентрации полимера в начальный момент времени

Номер серии эксперимента	1	2
c [АИБН], моль/л	[АИБН] = $1,87 \cdot 10^{-2}$	
$M_{v(0)}$, г/моль	$4,03 \cdot 10^5$	$4,36 \cdot 10^5$
P_0 , моль/л	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{-4}$

Проведено две серии экспериментов термоокисления. Начальная концентрация АИБН составляла $I_0 = 1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Исходные значения средневязкостных молекулярных масс были рассчитаны по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [2]:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (3.16)$$

где K и α – индивидуальные константы для каждой конкретной пары полимер-растворитель: $K=4,57 \cdot 10^{-4}$ (для СКД) – зависит от температуры раствора; $\alpha=0,693$ (для СКД) – характеризует степень свернутости полимерного клубка.

С использованием программного обеспечения, разработанного для научных исследований термоокислительной деструкции полимеров [200], выполнена оценка энергий активации для 1-й и 6-й реакций деструкции [168]. Оценка эмпирических коэффициентов предложенной модели (3.1-3.15) и кинетических параметров 2-й, 3-й, 4-й и 7-й реакций осуществлялась с использованием численного метода оптимизации в качестве, которого выбран генетический алгоритм [201]. Поиск параметров осуществлялся по критерию:

$$S = \left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{M_{vi}^{ras}}{M_{vi}^{exp}} - 1 \right)^2 \right) \overrightarrow{p_0, \dots, p_{18}, E_{a_2}, \dots, E_{a_7}} \min \quad (3.17)$$

В процессе моделирования деструкции, динамика изменения средневязкостной молекулярной массы рассчитывалась по следующей формуле:

$$M_v(t) = M_v(0) \cdot \left(\frac{c_{p0}}{c_p + c_{ra} + c_{p*}} \right)^{1.257}, \quad (3.18)$$

В результате проведенных вычислительных экспериментов по поиску оптимальных величин, найдены следующие значения искомым параметров (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Значения эмпирических и кинетических параметров модели (3.2-3.15)

Наименование параметра	Размерность	Значение
p_0	б/р	0,5000
p_1	б/р	0,0598
p_2	б/р	31,0099
p_3	Дж/моль	0,0026
p_4	б/р	0,0240
p_5	б/р	38,6149
p_6	Дж/моль	0,0029
p_7	б/р	0,2833
p_8	б/р	3,6018
p_9	Дж/моль	0,0991
p_{10}	б/р	0,4911

Продолжение Таблицы 3.7

p_{11}	б/р	5162,2254
p_{12}	Дж/моль	0,0005
p_{13}	б/р	0,1459
p_{14}	б/р	35468,7690
p_{15}	Дж/моль	0,0034
p_{16}	б/р	0,7486
p_{17}	б/р	5,9746
p_{18}	Дж/моль	0,0021
$E_{a1исх}$	Дж/моль	82704,0990
$E_{a2исх}$	Дж/моль	72246,1549
$E_{a3исх}$	Дж/моль	71312,9738
$E_{a4исх}$	Дж/моль	73055,2357
$E_{a5исх}$	Дж/моль	71557,8894
$E_{a6исх}$	Дж/моль	91469,0845
$E_{a7исх}$	Дж/моль	42936,8035

Используя уравнения (3.3-3.15), определены значения констант скоростей химических превращений, протекающих в соответствии с предложенной кинетической схемой (3.1), в начальный момент времени процесса деструкции (Таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Начальные значения констант скоростей химических превращений

Наименование параметра	Размерность	Значение
k_1	c^{-1}	3,625
k_2	$c^{-1}/(\text{моль/л})$	7,419
k_3	c^{-1}	5,46
k_4	c^{-1}	$9,764 \cdot 10^{-8}$
k_5	$c^{-1}/(\text{моль/л})$	8519
k_6	$c^{-1}/(\text{моль/л})$	$2,419 \cdot 10^{-8}$
k_7	$c^{-1}/(\text{моль/л})$	14,946

Экспериментальные данные изменения средневязкостной молекулярной массы полимера и соответствующие им значения, рассчитанные по модели (3.2-3.15) для каждого из опытов приведены на рис. 3.34 – 3.35.

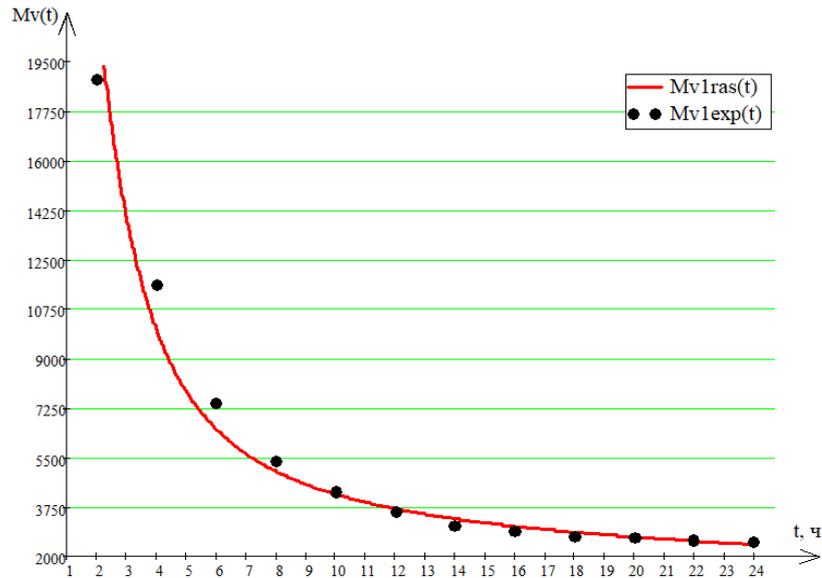


Рисунок 3.34. – Экспериментальные и рассчитанные по модели (3.1-3.14) значения изменения средневязкостной молекулярной массы M_v на временном интервале деструкции, проводимой при следующих исходных параметрах: $M_{v(\text{исх})}=4,36 \cdot 10^5$ ($[\eta]=3,7$); $[\text{АИБН}]=1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

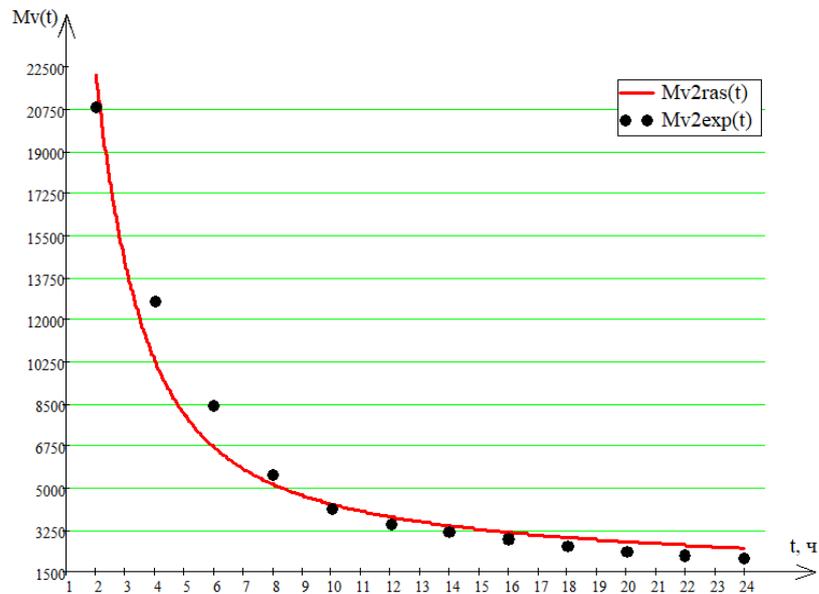


Рисунок 3.35 – Экспериментальные и рассчитанные по модели (3.1-3.14) значения изменения средневязкостной молекулярной массы M_v на временном интервале деструкции, проводимой при следующих исходных параметрах: $M_{v(\text{исх})}=4,03 \cdot 10^5$ ($[\eta]=3,5$); $[\text{АИБН}]=1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Численные результаты моделирования процесса снижения средневязкостной молекулярной массы, представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Экспериментальные и расчетные значения средневязкостной молекулярной массы. Оценка погрешности результатов моделирования.

Время реакции, час	$M_{v(\text{исх})} = 4,36 \cdot 10^5$; [АИБН] = $1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л.		$M_{v(\text{исх})} = 4,03 \cdot 10^5$; [АИБН] = $1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л.	
	M_v^{exp}	M_v^{ras}	M_v^{exp}	M_v^{ras}
0	436175	436175	402565	402565
2	18884	21913	20860	22273
4	11620	100033	12754	10300
6	7427	6510	8421	6694
8	5382	5010	5560	5150
10	4274	4199	4110	4313
12	3554	3688	3476	3787
14	3097	3333	3172	3420
16	2912	3067	2876	3146
18	2731	2859	2589	2932
20	2660	2691	2380	2758
22	2589	2550	2211	2613
24	2519	2430	2045	2489
Средняя Относительная приведенная погрешность, %	6,53		12,83	

По результатам оценки эмпирических и кинетических параметров представленной модели, в рамках принятых допущений, выполнен расчет изменения концентраций компонентного состава реакционной смеси на протяжении 24 часов жидкофазного термоокислительного разрушения каучука в реакторе периодического действия. По результатам моделирования выявлено, что графики, отображающие изменение концентраций компонентов реакционной смеси, для каждого из приведенных экспериментов, имеют одинаковые траектории. При этом концентрации компонентов, в любой момент времени протекания процесса, отличаются друг от друга на величины, значениями которыми можно пренебречь. Полученные кинетические кривые на примере эксперимента с исходными данными: $M_{v(\text{исх})} = 4,36 \cdot 10^5$ ($[\eta] = 3,7$), [АИБН] = $1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л; представлены на рисунках 3.36-3.40.

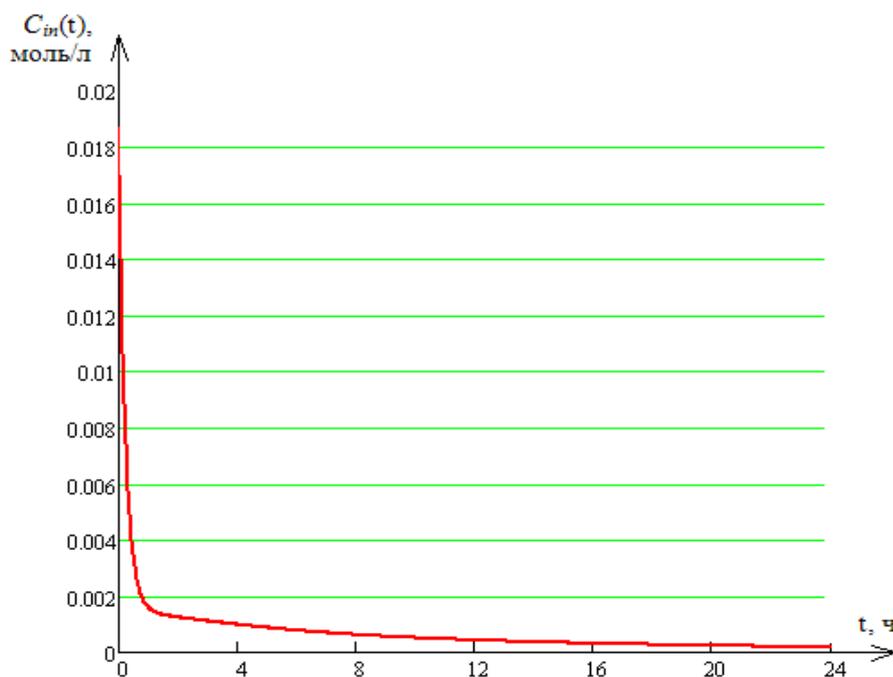


Рисунок.3.36 – Динамика изменения концентрации инициатора АИБН.

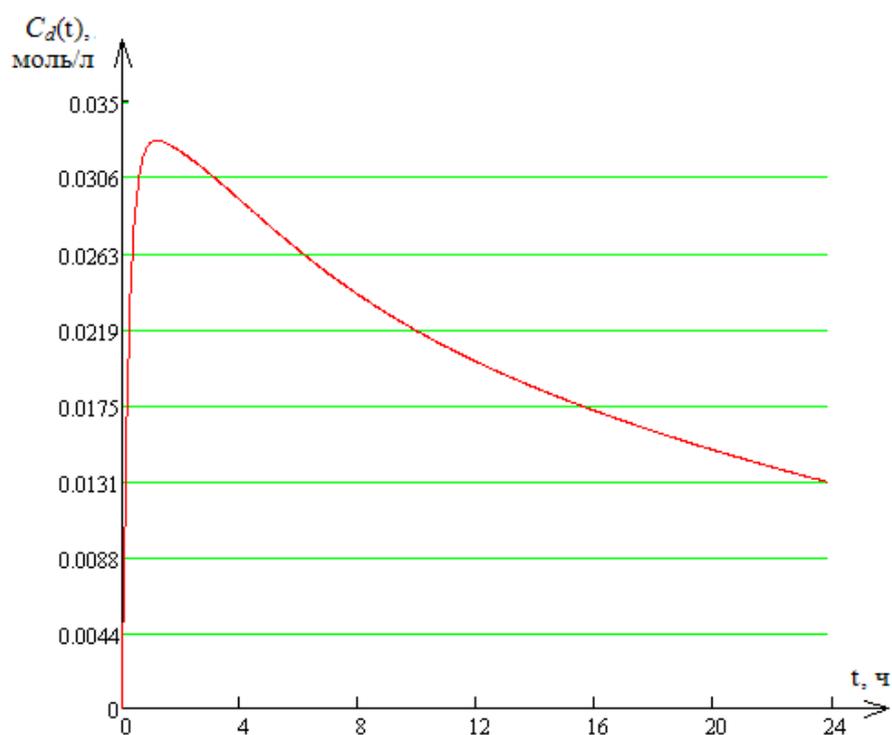


Рисунок 3.37 – Динамика изменения концентрации радикала инициатора (деструктора)

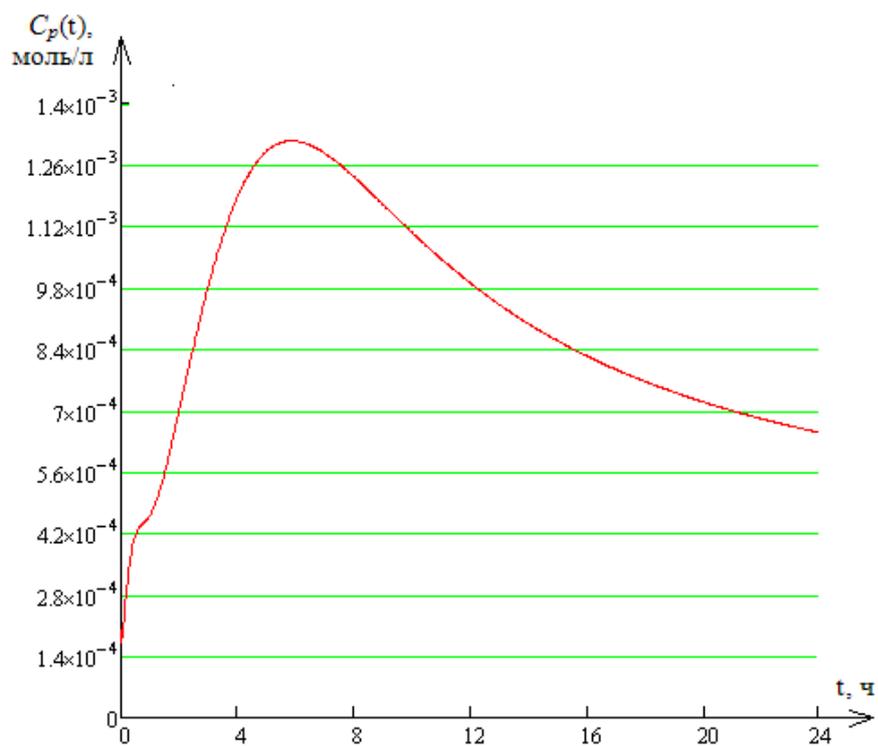


Рис.3.38 – Динамика изменения концентрации полимера

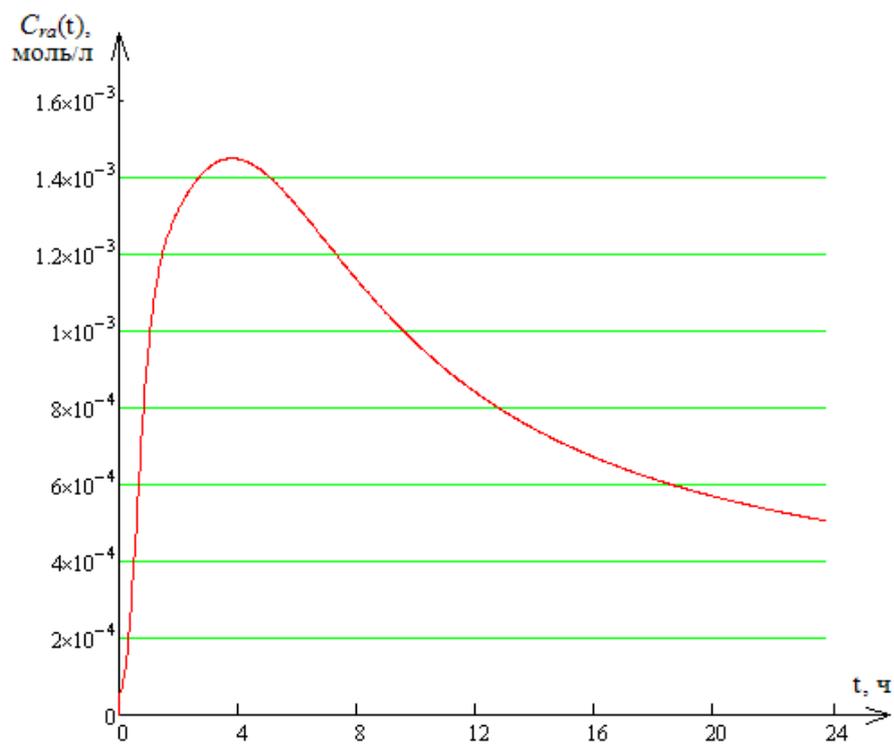


Рисунок. 3.39 – Динамика изменения концентрации макрорадикалов

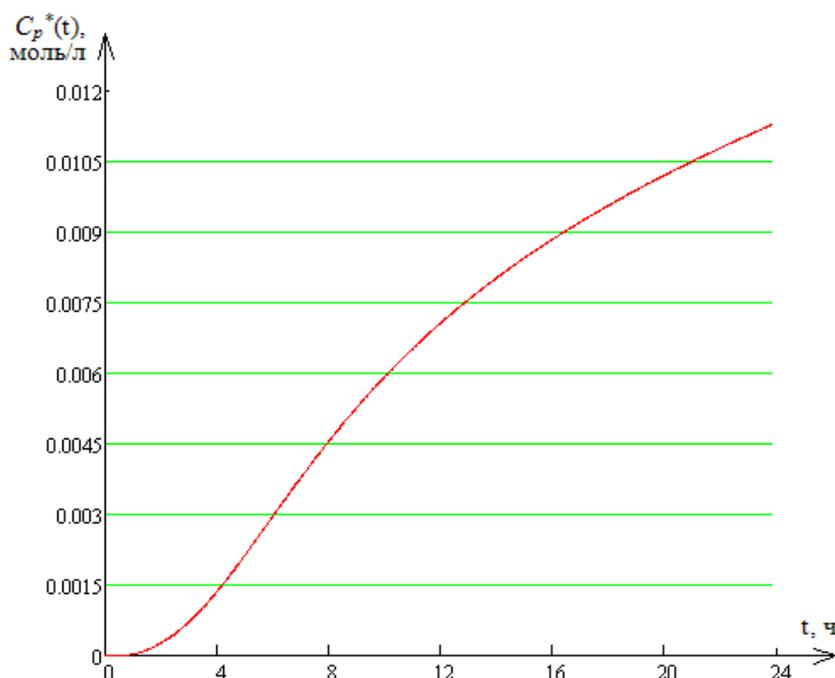


Рисунок 3.40 – Динамика изменения концентрации сшитых молекул полимера

Анализ приведенных на рисунках 3.36-3.40 кинетических кривых позволил выявить определенные закономерности и сделать следующие выводы:

1. Процесс деструкции является трехэтапным: 1-й – 0-1 час (активная фаза деструкции, преобладание реакций накопления радикалов инициатора (деструктора) (D) и макрорадикалов (R)), 2-й – 1-4 часа (промежуточный этап: замедление процесса деструкции), 3-й – 4-24 часа (завершающая стадия деструкции: преобладание реакций сшивки макромолекул).
2. Большая часть иницирующего агента расходуется на первом этапе деструкции, обеспечивая возрастание концентрации макрорадикалов, способствующих более глубокому протеканию процесса деструкции.
3. На начальном этапе деструкции происходит резкое увеличение концентрации радикала инициатора (деструктора) за счет не высокой скорости диффузии этих молекул в макромолекулу полимера, обусловленной высоким значением вязкости реакционной смеси.
4. При достижении величины вязкости $[\eta]$ (средневязкостной молекулярной массы), деструктируемого полимера определенного значения, при котором осу-

ществляется переход на следующий этап деструкции, начинается процесс снижения концентрации деструктора за счет его более активного взаимодействия с макрорадикалом (R), а также с полимером (P).

- После образования макрорадикалов на начальном этапе деструкции происходит замедление роста концентрации R с последующим снижением общего количества данного компонента ввиду увеличения скорости его взаимодействия с радикалом инициатора (D). Точка экстремума графика изменения концентрации радикала во времени (рис.3.39) соответствует началу третьего этапа деструкции, а именно протекания реакций сшивки, не способного к дальнейшим превращениям.

Графики, отображающие динамику изменения константы скорости соответствующих реакций в процессе термоокислительной деструкции, приведены на рисунках 3.41-3.45.

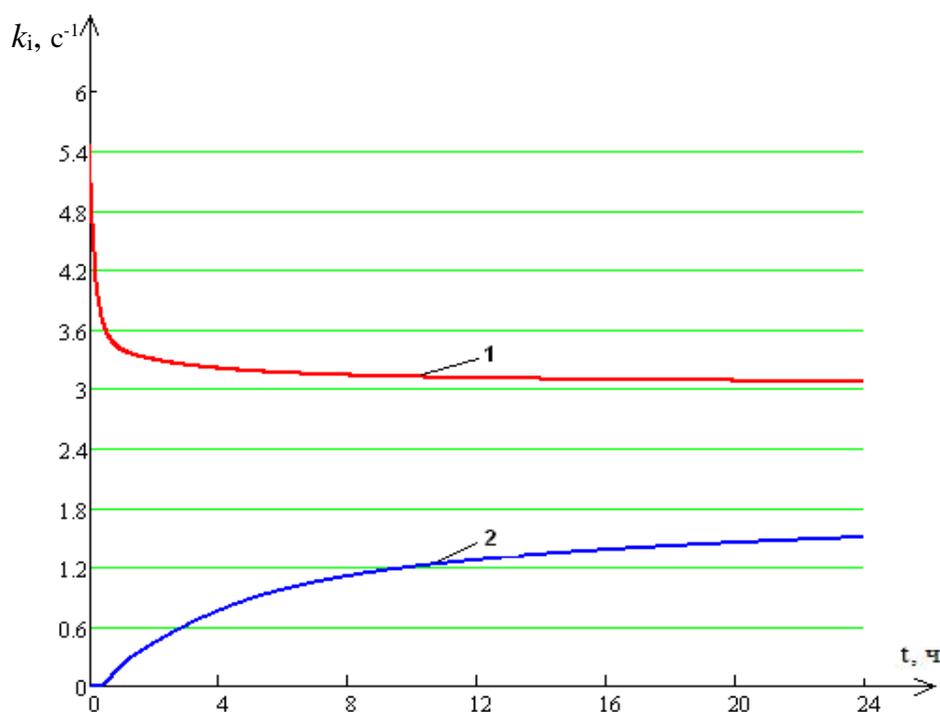


Рисунок 3.41 Динамика изменения константы скорости реакций: 1 – значения $k_3[\text{с}^{-1}]$, 2 – значения $k_4 [\text{с}^{-1}]$

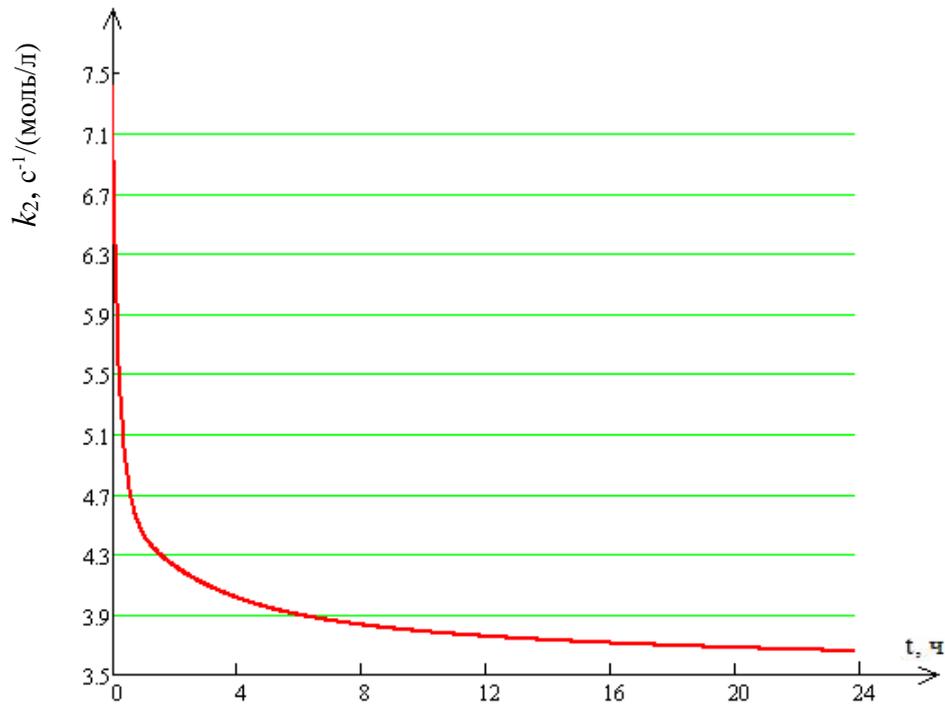


Рисунок 3.42 – Динамика изменения константы скорости реакции рекомбинации инициатора (k_2)

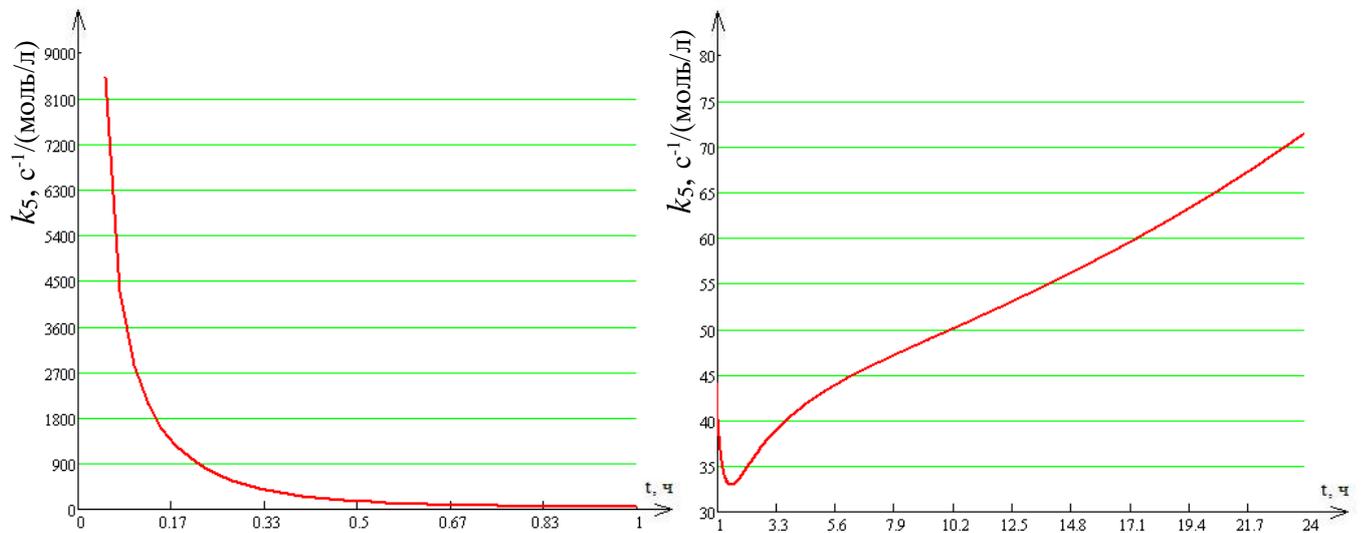


Рисунок 3.43 – Динамика изменения константы скорости реакции взаимодействия макрорадикала с деструктором (k_5)

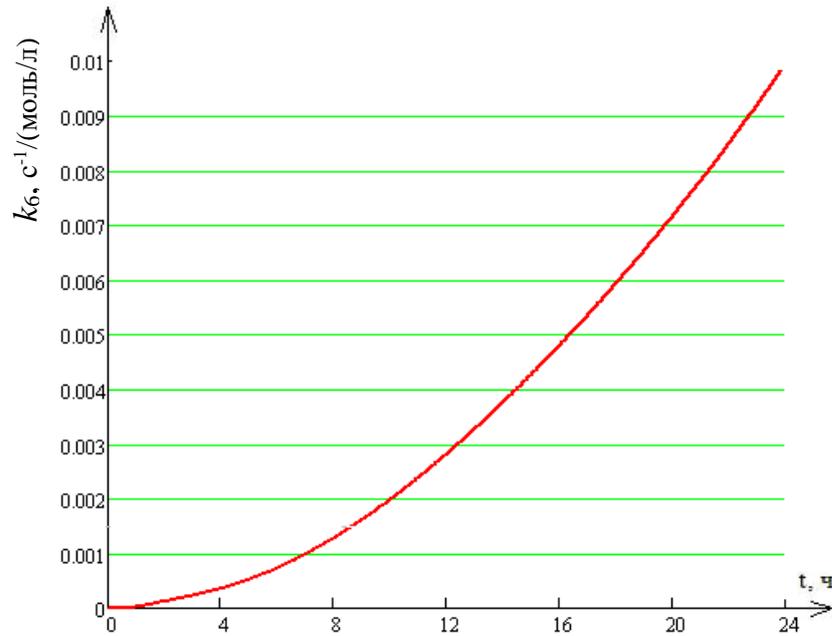


Рисунок 3.44 – Динамика изменения константы скорости реакции взаимодействия полимерных молекул с деструктором (k_6)

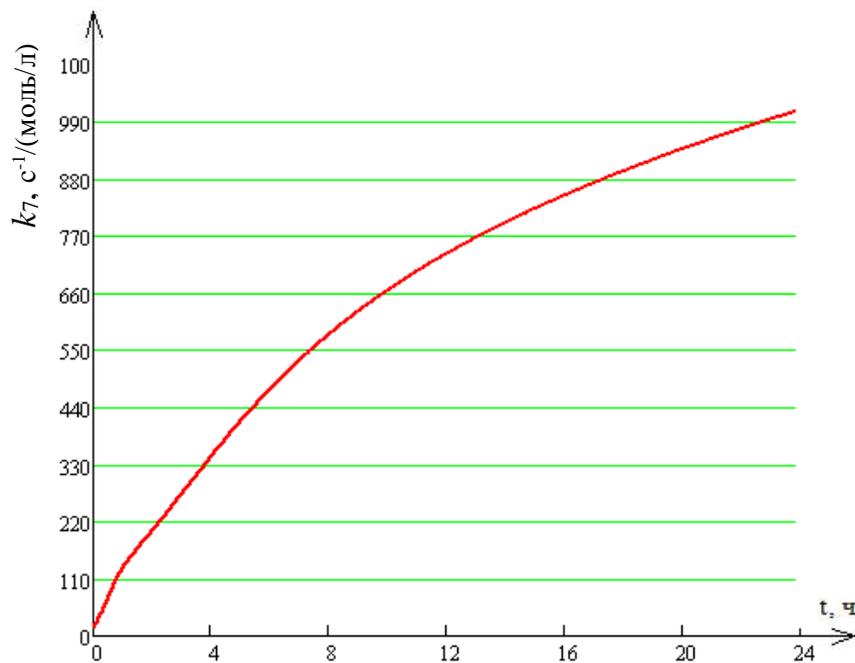


Рисунок 3.45 – Зависимость изменения константы скорости реакции сшивки полимерных молекул от времени (k_7)

Из рассмотренных графических зависимостей, изображенных на рисунках 3.41-3.45, можно сделать следующее заключение:

1. Скорость реакции рекомбинации инициатора (κ_2) снижается по мере протекания процесса в связи с уменьшением вязкости раствора и повышением вероятности взаимодействия деструктора с полимерной цепью.

2. Скорость реакций термоокислительного образования макрорадикалов снижается, по мере насыщения раствора активными радикалами (R) (κ_3) и далее на этапе активного взаимодействия макрорадикалов с деструктором.

3. В процессе накопления активных макрорадикалов происходит нарастание как скорости химического взаимодействия полимерных молекул с деструктором (κ_6), так и химических превращений, протекающих параллельно с основными реакциями деструкции: реструктуризация (κ_4) и сшивки (κ_7).

Выявленная динамика изменения констант скоростей обусловлена снижением вязкости реакционной смеси, от значения которой зависит преобладание реакций рекомбинации радикалов в деструктор. Данный эффект заключается в том, что на начальном этапе процесса происходит активное накопление радикалов ввиду малой скорости диффузии деструктора в структуру макромолекул. По мере снижения вязкости раствора, вероятность диффузионного проникновения деструктора повышается, вследствие чего, скорости реакций рекомбинации и сшивки возрастают. Таким образом, рассчитанные по модели значения изменения констант скоростей реакций термоокислительной деструкции полибутадиена согласуются с результатами научных исследований [55].

4. Динамика изменения константы скорости реакции деструктора и макрорадикала (κ_5) соответствует стадиям процесса. На протяжении первого этапа термоокисления происходит снижение величины κ_5 , по завершению которого достигается экстремум на графической зависимости, описывающей изменение κ_5 во времени. На втором и третьем этапах термоокисления, ввиду снижения вязкости раствора полимера, скорость взаимодействия радикалов R и D возрастает.

В радикально-цепных процессах окисления полимеров скорость деструкции зависит от соотношения скоростей всех стадий превращения. Поэтому, форма рассчитанной

графической траектории константы скорости $k_5(t)$ объясняется изменением соотношения концентраций макрорадикалов (R) и радикалов инициатора (D) в ходе реакции. Отсюда следует, что по мере участия радикала инициатора (D) во взаимодействии с макрорадикалами, происходит смена доминирующих стадий в цепных реакциях [1].

Анализ результатов моделирования исследуемого процесса позволяет сделать вывод о том, что предложенная математическая модель адекватно описывает жидкофазную термоокислительную деструкцию с учетом межмолекулярных реакций сшивания. Величина средней относительной приведенной погрешности составила менее 10%.

С использованием методов математического моделирования определены значения кинетических параметров термоокислительной деструкции. Они позволяют оценить особенности опытно-промышленного производства низкомолекулярных полибутадиенов с заданными показателями свойств.

Разработанная имитационная модель термоокислительной деструкции полибутадиена в растворе, позволяет рассчитывать и прогнозировать изменения параметров, определяющих показатели качества продуктов деструкции, а также выполнять поиск оптимальных значений используемых реагентов.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

4.1. Продукт деструкции отходов производства неодимового полибутадиена в качестве мягчителя/технологической добавки к резиновым смесям

Производство синтетических каучуков помимо токсичных веществ и вредных выбросов является экологически неблагоприятной отраслью химической промышленности [25]. При получении эластомеров возникают проблемы, связанные с утилизацией отходов, образующихся на некоторых стадиях технологического процесса. Это касается прежде всего таких твердых отходов как коагулюм, частично деструктированный и загрязненный продукт, а также некондиционный каучук, не

прошедший контроль качества и норм контроля по показателям технических свойств.

Процесс переработки указанных отходов термоокислительной деструкцией позволяет получать низкомолекулярные полимеры для использования их в рецептуре резино-технических изделий [202].

Изучение возможности применения низкомолекулярного деструктата каучука СКД-НД в качестве технологической добавки (ТД) для резиновой смеси на основе промышленного эластомера СКД-НД проведено с использованием продукта со следующими характеристиками: характеристическая вязкость $[\eta]$ – 0,09 дл/г (толуол, $T=30$ °С); плотность – 0,925 г/см³; молекулярная масса M_w -15·10³ (ГПХ); содержание карбоксильных групп – 0,5 %, гидроксильных групп – 1,5 %, золы – 0,2 %; потери массы при сушке – 0,5 %.

При использовании продукта деструкции в качестве добавки к резиновой смеси проводили замену части широко применяемого в качестве мягчителя нефтенатного масла (Norman 239, содержание 15,0 масс. ч. в рецептуре), применяемого в стандартной рецептуре резиновых смесей согласно ГОСТ 14924-2019. Испытываемый продукт вводили в количествах 5, 8, 10, 15 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера с соответствующим уменьшением масс. ч. масла. Рецептура резиновой смеси представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Рецептура резиновой смеси на основе каучука СКД-НД

Наименование ингредиентов	Шифр / Содержание, масс.ч.*				
	К 1 (контр)	ОпД-5	ОпД-8	ОпД-10	ОпД-15
Каучук, СКД-НД	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Технический углерод, соответствующий IRB-7, N330	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Оксид цинка марки БЦОМ	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Стеариновая кислота техническая	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Масло Norman 239	15,0	10,0	7,0	5,0	-
Деструктат СКД-НД	-	5,0	8,0	10,0	15,0
Сера молотая марки 9990	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Сульфенамид Т (TBBS)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Всего	182,4	182,4	182,4	182,4	182,4

*Шифры: К1-контрольный образец; ОпД5, ОпД8, ОпД10, ОпД15 – образцы с содержанием 5, 8, 10, 15 масс. ч. деструктата.

Приготовление резиновой смеси проводили в пластикодере «Brabender» объемом 100 см³ и оборотов роторов 60 об/мин по режиму, представленному в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Режим изготовления опытных резиновых смесей на основе деструктата СКД-НД в пластикодере «Brabender»

№ п/п	Наименование операции	Начало операции, мин	Продолжительность операции, мин
1	Загрузка каучука СКД-НД	0,0	1,0
2	Введение оксида цинка и стеариновой кислоты	1,0	2,0
3	Введение ½ техуглерода, ½ масла, ½ деструктата (Замещая масло Norman 239 на деструктат в ½ количества от 5, 8,10, 15 мас. ч)	3,0	3,0
4	Введение ½ техуглерода, ½ масла, ½ деструктата (замещая масло Norman 239 на деструктат в ½ количества от 5, 8,10, 15 мас. ч)	6,0	2,0
5	Введение серы	8,0	2,0
6	Введение сульфенамид Т (TBBS)	10,0	3,0
7	Выгрузка смеси	13,0	0,0
Листование на вальцах ЛБ 320 160/160 при зазоре 2±0,5 мм			

Зависимость реологической вязкости (крутящего момента) от продолжительности смешения в пластикодере «Brabender» для каждой исследуемой смеси представлены на рисунке 4.1.

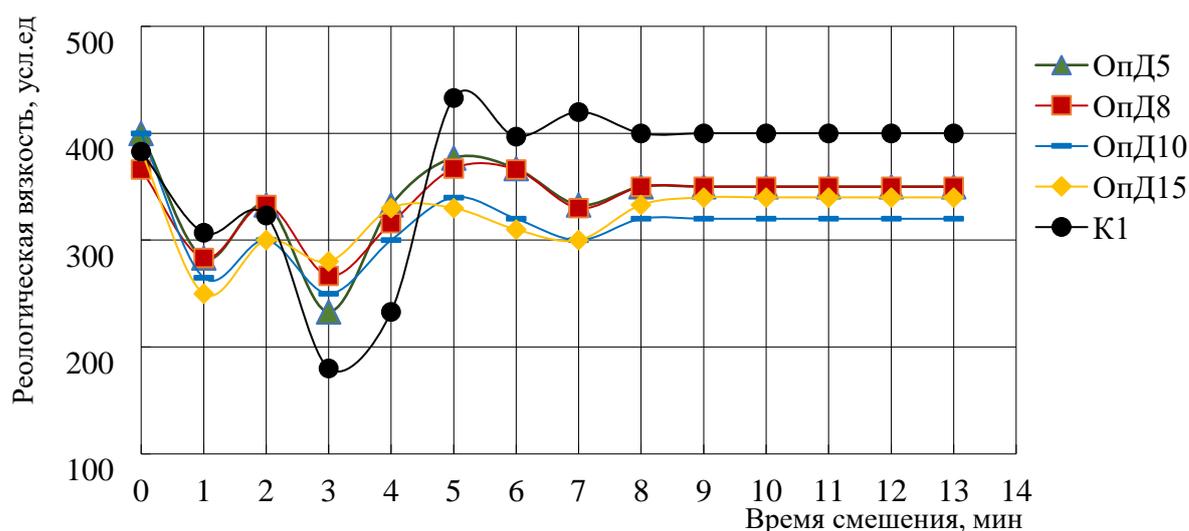


Рисунок 4.1 – Зависимости реологической вязкости от продолжительности смешения резиновой смеси в пластикодере «Brabender».

Характерным является снижение вязкости каучука после равномерного распределения стеариновой кислоты – 2-3 мин. После третьей минуты смешения при введении $\frac{1}{2}$ технического углерода совместно с мягчителем отмечается увеличение крутящего момента для контрольного образца на 200 ед., а для опытных на 100 ед. – 3-5 мин. На последующем введении $\frac{1}{2}$ технического углерода совместно с мягчителем у контрольного образца отмечается увеличение вязкости – 6-7 мин, а у опытных снижение реологической вязкости – 5-7 мин., обусловленное проявлением более выраженного эффекта смягчения.

Резиновую смесь оценивали по таким показателям как вязкость по Муни (рисунок 4.2), усадка (MS), % (продольная, поперечная) после смешения и вылежки в течение 0,5; 3; 24; 48 часов (рисунки 4.3-4.4), параметры вулканизации. Определены структурные и физико-механические характеристики вулканизатов с содержанием в рецептуре резиновой смеси на основе каучука СКД-НД 5, 8, 10, 15 масс. ч. низкомолекулярного продукта деструкции.

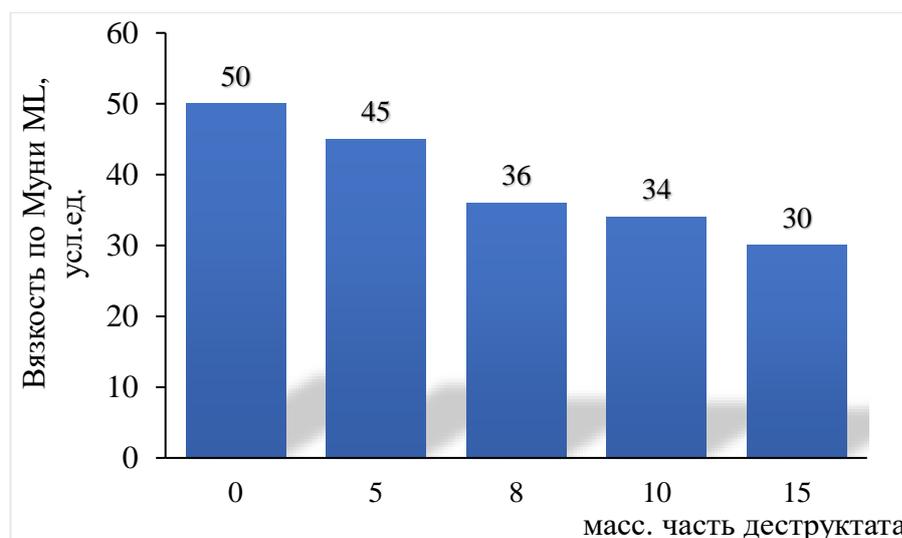


Рисунок 4.2 – Диаграмма изменения вязкости по Муни ML(1+4) 100°C в зависимости от масс. части содержания деструктата.

При введении в резиновые смеси деструктата происходит снижение вязкости по Муни от 10% до 36 % при введении от 5 до 15 масс. ч., которая характеризует вязкостные характеристики, а также косвенно жесткость и эластичность. Предположительно снижение происходит за счет уменьшения межмолекулярного взаимо-

действия макромолекул каучука и деструктата. Данный факт способствует повышению качества переработки резиновых смесей при вальцевании и каландрировании.

Усадка является важным показателем, который учитывают при проектировании и производстве резиновых изделий, поскольку он может влиять на размеры, форму и геометрию конечного продукта.

Установлено, что по мере увеличения содержания деструктата в резиновой смеси происходит снижение продольной усадки на 20%, а поперечной на 40-60%, по сравнению с контрольным образцом (рисунок 4.3). Такое поведение резиновых смесей в состав которых входит деструктат может быть связано с особенностью его взаимодействия с компонентами резиновой смеси.

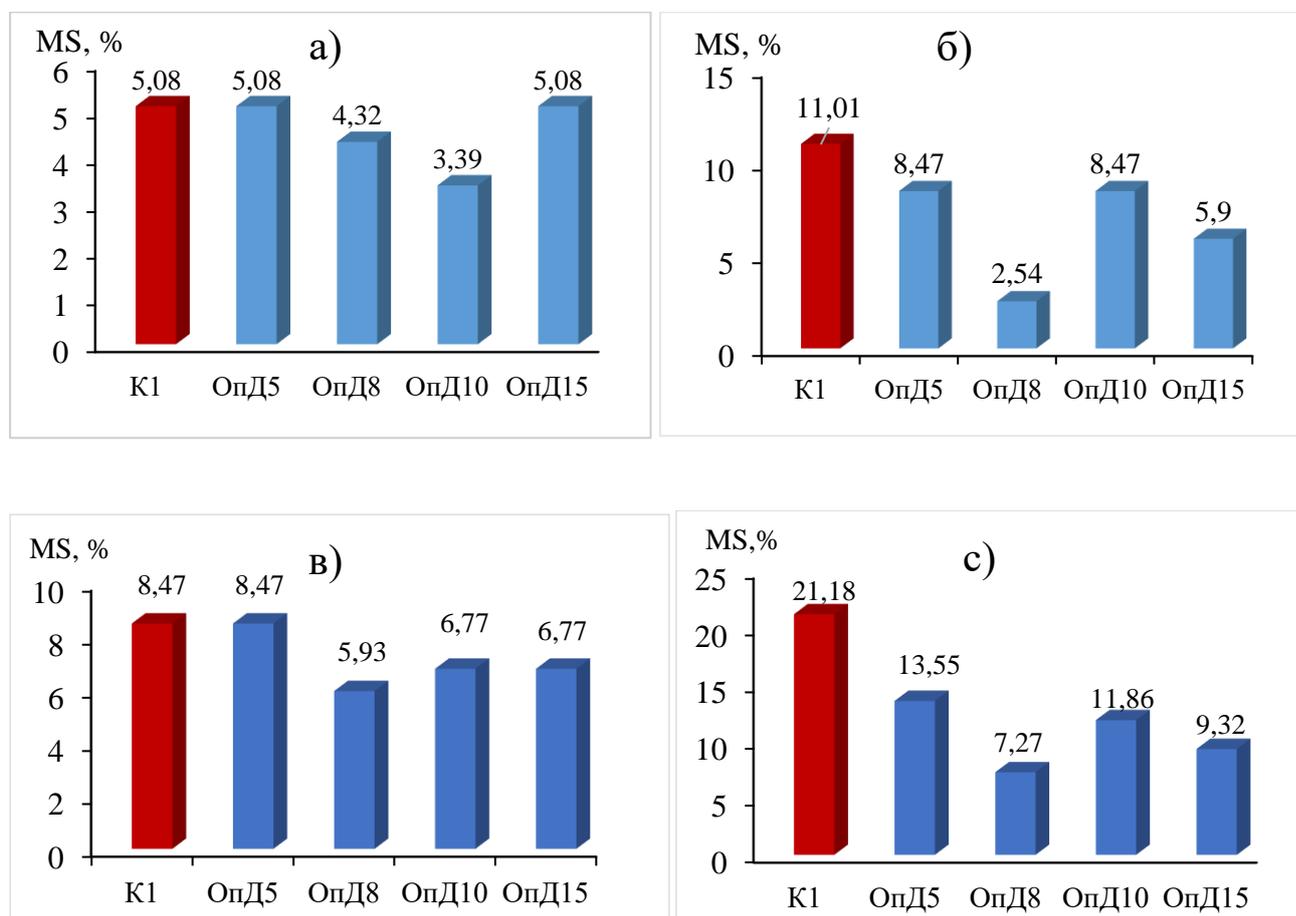


Рисунок 4.3 – Усадка резиновых смесей продольная (а), поперечная (б) на основе каучука СКД-НД после смешения и продольная (в), поперечная (с) после вылежки.

Дополнительно проведены исследования свойств резиновых смесей и вулканизатов с продуктом деструкции в сравнении с применяемых в резино-технических

изделий технической добавки ТАД-ЖК, которые представляют собой смесь жирных кислот и глицеридов. В качестве этанола применяли резиновую смесь с маслом Norman 239. Резиновые смеси получали по рецептуре и режиму, представленному в таблицах 4.1-4.2.

Данные об усадке резиновых смесей (продольной и поперечной) с ТАД-ЖК после вылежки (рисунок 4.4) в сравнении с результатами, полученными при использовании деструктата (рисунок 4.3) практически не различаются. Полученные результаты свидетельствуют о близком влиянии деструктата и ТАД-ЖК на усадку резиновых смесей.

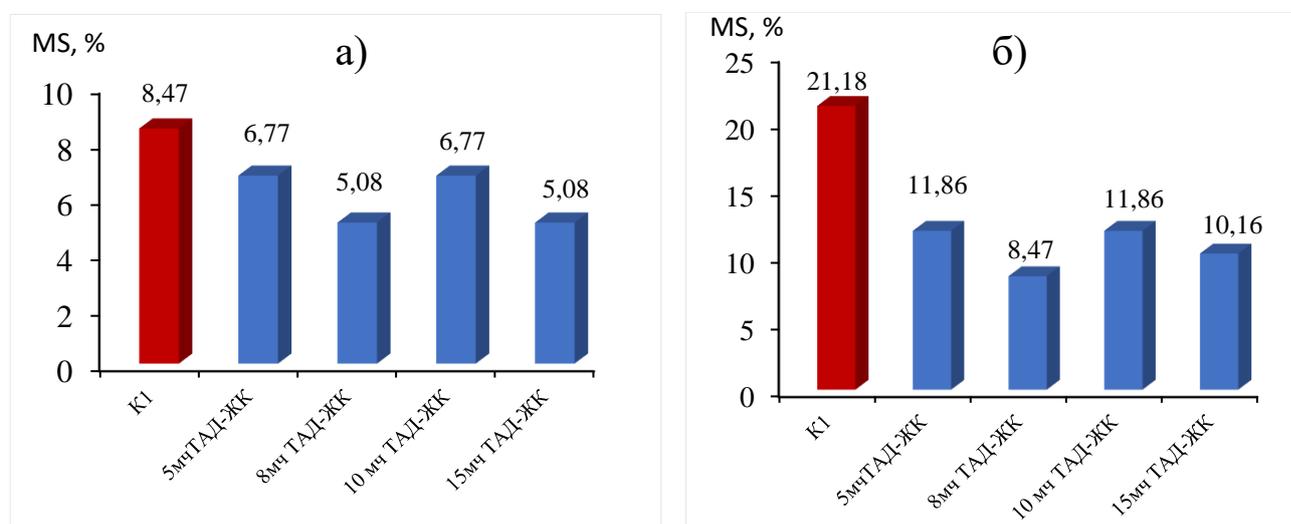


Рисунок 4.4 – Усадка резиновых смесей продольная (а), поперечная (б) на основе каучука СКД-НД с добавлением ТАД-ЖК после вылежки.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей рассчитаны по реограммам, определенным на безроторном реометре MDR – 3000А (160 °С в течение 30 мин). Отмечено (таблица 4.3), что при увеличении содержания деструктата в составе резиновой смеси увеличивается, времени вулканизации (τ_{90}). При использовании ТАД-ЖК время оптимума вулканизации увеличивается более, чем в 2 раза (рисунок 4.5). Таким образом, значение времени оптимума вулканизации в резиновых смесях с деструктатом ближе к данным контрольного образца.

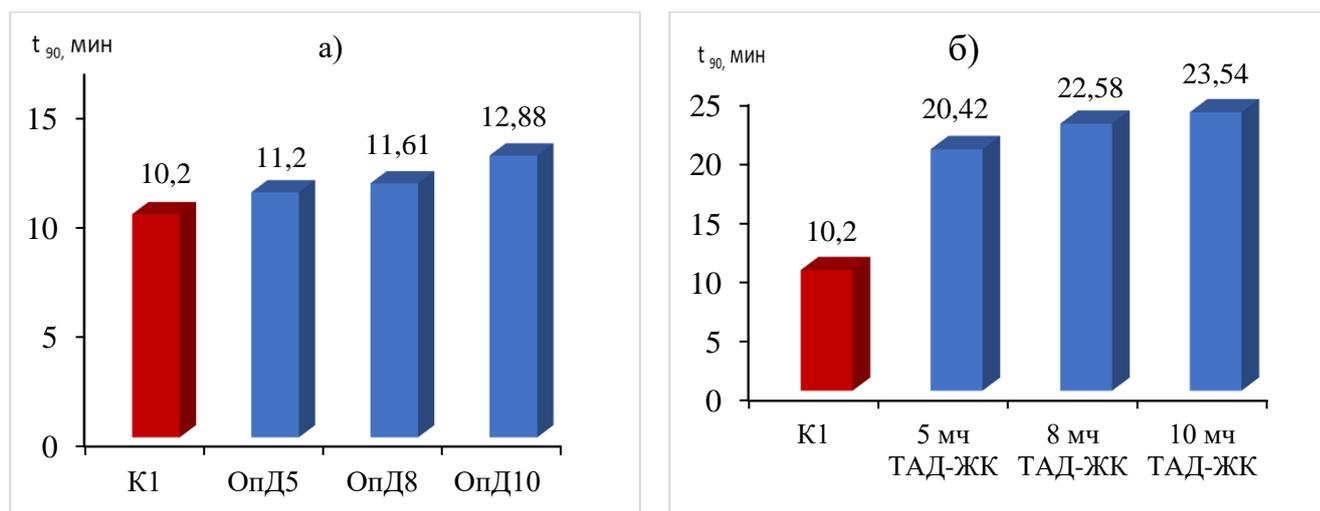


Рисунок 4.5 – Время оптимума вулканизации (t_{90}) в зависимости от дозировки деструктата (а) и ТАД-ЖК (б) в резиновых смесях на основе каучука СКД-НД.

Таблица 4.3 – Вулканизационные характеристики резин на основе каучука СКД-НД*

№ п/п	Показатели	Нормы по ГОСТ	Шифр образца				
			К1	OpD5	OpD8	OpD10	OpD15
1	Минимальный крутящийся момент ML, dNm	2,4-3,8	3,11	3,45	3,88	4,25	5,04
2	Максимальный крутящийся момент MH, dNm	16,4-22,0	16,00	12,23	10,65	10,55	10,78
3	Время начала вулканизации t_{s1}	2,3-4,5	3,97	2,74	2,29	2,15	1,60
4	Время достижения 50% степени вулканизации t_{50}	5,5-8,5	6,47	5,58	4,98	4,90	4,36
5	Время достижения 90% степени вулканизации t_{90} (оптимум)	9,0-13,0	10,20	11,10	11,61	12,88	16,16
6	Rh, dNm/min (скорость вулканизации)	—	3,05	1,37	0,98	0,84	0,93
	tRh, min (время максимума вулканизации при 160°C)	—	5,99	4,78	4,22	3,90	1,11

*Вулканизационные характеристики $T=160^\circ\text{C}$; время-30 мин

Плотность поперечных связей влияет на свойства вулканизационной резины, так как эти связи способствуют образованию 3D-структуры полимера. При вулканизации, молекулы образуют между собой поперечные связи, что приводит к образованию кросс-связей между молекулами. Большая плотность поперечных связей в структуре резин может улучшить такие механические свойства как прочность, упругость, гибкость, а также устойчивость резины к разрыву.

Структурные характеристики, изучаемых вулканизатов представлены в таблице 4.4. Плотность поперечных связей и молекулярную массу отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями определяли методом равновесного набухания [178]. Для расчетов использовали программу «Cross-link density».

Установлено, что чем больше масс. ч. деструктата и ТАД-ЖК, тем больше средняя молекулярная масса отрезка цепи M_c , заключенного между двумя поперечными связями, а также меньше концентрация n поперечных связей и плотность поперечного сшивания ν . Отсюда следует, что опытные образцы характеризуются меньшей прочностью. Это подтверждают физико-механическими характеристиками (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Структурные характеристики вулканизатов с различным содержанием массовых частей деструктата и ТАД-ЖК*

Шифр образца	Характеристики		
	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ³
К1	1,88	48214	1,14
ОпД5	1,26	72041	0,76
ОпД8	1,02	89094	0,62
ОпД10	0,96	94382	0,58
ОпД15	0,83	108590	0,51
5 м.ч. ТАД-ЖК	1,26	72009	0,62
8 м.ч. ТАД-ЖК	0,94	96780	0,57
10 м.ч. ТАД-ЖК	1,18	76814	0,71
15 м.ч. ТАД-ЖК	0,54	167714	0,32

* ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³; M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – концентрация поперечных связей, см³.

После установления оптимума вулканизации определены физико-механические показатели резин, представленные в таблице 4.5.

Исходя из полученных данных следует, что наиболее близкими по физико-механическим показателями обладает по отношению к контрольному образцу резина с содержанием 5 масс. ч. деструктата.

Как установлено образцы, содержащие до 10 масс. ч. деструктата характеризуются высоким относительным удлинением. При этом прочностные свойства при увеличении содержания деструктата в составе резин снижаются на 30-45%, но входят в диапазон значений норм контроля в соответствии с ГОСТ 14924-2019. В тоже

время в образцах с ТАД-ЖК снижаются как относительное удлинение на 30-40%, так и прочностные показатели на 60 - 77%.

Таблица 4.5 – Упругопрочностные свойства резин на основе каучука СКД-НД при растяжении в оптимуме вулканизации

№ п/п	Показатели	Шифр образца / Содержание, масс.ч.								
		К1 Нормы по ГОСТ	ОпД5	ОпД8	ОпД10	ОпД15	5 ТАД- ЖК	8 ТАД- ЖК	10 ТАД- ЖК	15 ТАД- ЖК
1	Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа, не менее	10,4	7,9	6,6	6,2	—	—	—	—	—
		8,0								
2	Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	16,8	13,1	10,2	10,0	7,0	6,8	5,4	5,8	3,8
		12,0								
3	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	360	394	403	332	260	250	227	213	294
		390								
4	Относительная остаточная деформация после разрыва, %	8,0	9,0	9,2	10,1	11,0	13,0	12,0	12,0	28,0
		—								

Относительная остаточная деформация после разрыва возрастает с увеличением процентного содержания деструктата и ТАД-ЖК, что может быть связано с низкой усадкой резиновых смесей. Резины с деструктатом в отличие от ТАД-ЖК имеют физико-механические показатели, в меньшей степени отличающиеся от контрольного образца.

Таким образом установлено, что низкомолекулярный продукт термоокислительной деструкции отхода производства каучука СКД-НД с $M_w=12 \cdot 10^3$ и содержанием карбоксиных и гидроксильных групп проявляет свойства мягчителя резиновой смеси. Он может применяться в качестве добавки в резиновые смеси в количестве 5 масс. ч. или с целью частичной замены нафтенатного масла (Norman 239) в рецептуре смеси на основе цис-1,4-бутадиенового каучука, а также в качестве технической добавки в рецептурах РТИ. Резиновые изделия, полученные с исполь-

зованием деструктата, представляют практический интерес с технико-экономической точки зрения с учетом их физико-механических и технологических свойств, а также направлений использования в зависимости от требований предъявляемых к РТИ.

4.2. Продукты деструкции отходов производства полибутадиенового каучука СКД-НД в качестве влагозащитного покрытия для натуральной древесины

Современные промышленные предприятия по производству материалов и изделий из натуральной древесины большое внимание уделяют защите выпускаемой продукции от воздействия неблагоприятных факторов, негативно влияющих на их качество. Для этого используют различные продукты и составы, с помощью которых можно сохранить качество материала и продлить его срок службы. При этом немаловажное значение имеет стоимость защитного продукта и эффективность его действия.

Использование отходов производства бутадиенового каучука позволяет получить не только ценные и доступные составы на его основе, но и решать экологические задачи. При этом необходимо отметить тот факт, что не все используемые отходы могут, например, применяться в производстве лакокрасочных материалов по таким показателям как темный цвет, наличие опалесценции и др.

Полученный термоокислительной деструкцией низкомолекулярный продукт некондиционного цис-1,4-полибутадиенового каучука марки СКД-НД с $M_w=12 \cdot 10^3$, $M_n=3 \cdot 10^3$ и степенью полидисперсности $M_w/M_n=3,43$ был использован для модификации древесины, на примере осины. Его применяли в качестве защитного покрытия в присутствии нафтенатного сиккатива НФ-1 (ГОСТ 1003-73), вводимого в раствор в количестве 5% масс. на полимер [203, 204].

Кислородсодержащие группы, присутствующие, как показано выше в разделе 3.5, в структуре деструктата, повышают его сродство к компонентам древесины и создают хорошие предпосылки к образованию древесно-полимерного каркаса.

Проводя исследования, свойства древесины контролировали по изменению таких показателей как водопоглощение, а также разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях.

Анализ имеющихся литературных данных [122, 126, 127, 129, 130] показывает, что основными параметрами, определяющими качество проведенной модификации натуральной древесины, являются: содержание полимера в пропитывающем составе, продолжительность и температура пропитки, а также продолжительность и температура термообработки.

Из перечисленных выше факторов для исследования выбраны: продолжительность пропитки (V_1) 1 и 4 часа; температура пропитки (V_2) 20°C и 100°C; а также продолжительность термообработки (V_3) 1 и 5 часов. В качестве функции отклика выбраны: водопоглощение, разбухание в радиальном и тангенциальном направлениях.

Таблица 4.6 – Матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3 (через 1 сутки)

№	x_1	V_1	x_2	V_2	x_3	V_3	y'			y''			y'''		
							Y_1'	Y_2'	$y'_{cp.}$	Y_1''	Y_2''	$y''_{cp.}$	Y_1'''	Y_2'''	$y'''_{cp.}$
1	-1	1	-1	20	-1	1	24,8	27,0	25,9	7,4	9,1	8,3	4,7	7,3	6,0
2	+1	4	-1	20	-1	1	20,3	22,8	21,6	6,1	8,5	7,3	4,1	6,6	5,4
3	-1	1	+1	100	-1	1	17,3	19,9	18,6	4,6	6,2	5,4	3,1	5,5	4,3
4	+1	4	+1	100	-1	1	20,2	17,8	19,0	4,3	6,9	5,6	3,6	5,4	4,5
5	-1	1	-1	20	+1	5	18,0	20,1	19,1	6,8	5,0	5,9	3,9	6,7	5,3
6	+1	4	-1	20	+1	5	16,4	19,2	17,8	6,5	5,0	5,8	3,7	4,9	4,3
7	-1	1	+1	100	+1	5	13,9	16,8	15,4	4,1	5,2	4,7	2,9	4,6	3,8
8	+1	4	+1	100	+1	5	10,4	14,1	12,3	3,8	4,3	4,1	2,7	3,1	2,9

Примечание:

y' – водопоглощение, %;

y'' – разбухание в тангенциальном направлении, %;

y''' – разбухание в радиальном направлении, %;

x_i и V_i – кодированные и натуральные значения факторов соответственно;

x_1, V_1 – продолжительность пропитки,

x_2, V_2 – температура пропитки, °C

x_3, V_3 – продолжительность термообработки, ч

Таблица 4.7 – Матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3 (через 30 суток)

№	x_1	V_1	x_2	V_2	x_3	V_3	y'			y''			y'''		
							Y_1'	Y_2'	$Y'_{cp.}$	Y_1''	Y_2''	$y''_{cp.}$	y'''_1	y'''_2	$y'''_{cp.}$
1	-1	1	-1	20	-1	1	76,7	72,8	74,8	12,8	10,2	11,5	10,7	9,2	10,0
2	+1	4	-1	20	-1	1	67,2	65,8	66,5	8,9	10,5	9,7	8,3	6,9	7,6
3	-1	1	+1	100	-1	1	68,4	69,9	69,2	9,7	8,9	9,3	7,0	5,9	6,5
4	+1	4	+1	100	-1	1	63,4	61,3	62,4	9,0	7,3	8,2	6,4	5,5	6,0
5	-1	1	-1	20	+1	5	65,2	66,5	65,9	9,2	8,4	8,8	7,1	6,6	6,7
6	+1	4	-1	20	+1	5	62,1	60,2	61,2	8,9	7,8	8,4	7,5	6,4	7,0
7	-1	1	+1	100	+1	5	63,8	62,0	62,9	9,5	8,4	9,0	7,6	7,1	7,4
8	+1	4	+1	100	+1	5	58,3	59,7	59,0	8,0	7,2	7,6	6,2	5,1	5,7

*Математические вычисления проводил д.т.н., проф. ФГБОУ ВО «ВГУИТ» С.С. Никулин

Исследование влияния этих факторов на процесс модификации натуральной древесины осины осуществляли методом полного факторного эксперимента, согласно [205]. Расчет проводился в программе STATISTICA 10 (Software Inc). Опыты проводили на верхнем и нижнем уровне варьирования факторов, закодированных на отрезок [-1, +1]. Выполняли 8 опытов ($N = 2^3$), которые включали все возможные комбинации этих уровней (таблицы 4.6; 4.7). Для определения дисперсии воспроизводимости опыты дублировали и выполняли в случайном порядке.

Для каждого эксперимента определяли дисперсию воспроизводимости. После вычисления коэффициентов регрессии и определения их значимости с помощью критерия Стьюдента составляли уравнения. Пригодность математической модели для описания изучаемого объекта проверяли с помощью критерия Фишера. Рассчитывали дисперсию адекватности. Затем отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости, сравнивали с критерием Фишера. Во всех экспериментах это отношение было меньше табличного значения критерия Фишера, что подтверждает адекватность данных моделей. Расчетные данные приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Экспериментальные и табличные данные критерия Фишера

Показатель	Через 1 сутки			Через 30 суток		
	Водопоглощение	Разбухание		Водопоглощение	Разбухание	
		Тангенциал.	Радиальное		Тангенциал.	Радиальное
Дисперсия воспроизводимости	3,617	1,553	2,144	2,139	1,032	0,566
Значимые коэффициенты уравнения	$b_0 \ b_2 \ b_3$	$b_0 \ b_2 \ b_3$	b_0	$b_0 \ b_1 \ b_2 \ b_3$	$b_0 \ b_1 \ b_3$	$b_0 \ b_1 \ b_2 \ b_{2,3}$
Дисперсии адекватности	3,034	0,196	0,97	2,147	0,815	0,775
Отношение $\frac{S_{ад.}^2}{S_{восп.}}$	0,83	0,12	0,45	1,00	0,78	1,36
Табличное значение критерий Фишера	3,70	3,70	3,30	3,80	3,70	3,80

Полученная математическая модель при выполнении полного факторного эксперимента имеет вид линейного уравнения:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 \quad (4.1)$$

После вычисления коэффициентов регрессии и определения их значимости с помощью критерия Стьюдента уравнения приобретают вид:

- для водопоглощения, %, через 1 сутки

$$y = x_0Y = 18,66 - 2,39 x_2 - 2,58 x_3 ; \quad (4.2)$$

- для разбухания в тангенциальном направлении, %, через 1 сутки

$$Y = 5,86 - 0,94 x_2 - 0,78 x_3 ; \quad (4.3)$$

- для разбухания в радиальном направлении, %, через 1 сутки

$$Y = 4,55. \quad (4.4)$$

Анализ представленных данных показывает, что первый фактор (продолжительность пропитки) оказывает влияние на водопоглощение ввиду невысокого времени пропитки.

С повышением температуры пропитки и продолжительности термообработки водопоглощение снижается.

От водопоглощения зависит и разбухание. Через сутки значения не очень велики.

Уравнения в случае выдержки образцов в течение 30 суток:

- для водопоглощения, %, через 30 суток

$$Y = 65,20 - 2,96 x_1 - 1,86 x_2 - 2,99 x_3 ; \quad (4.5)$$

- для разбухания в тангенциальном направлении, %, через 30 суток

$$Y = 9,04 - 0,60 x_1 - 0,62 x_3 ; \quad (4.6)$$

- для разбухания в радиальном направлении, %, через 30 суток

$$Y = 7,09 - 0,56 x_1 - 0,75 x_2 + 0,54 x_2 x_3 \quad (4.7)$$

При нахождении образцов в воде в течение 30 суток продолжительность выдержки оказывает влияние на водопоглощение, оно возрастает. Это приводит к увеличению разбухания в радиальном и тангенсальном направлении. При температуре 60 °С и термообработке в течение 3 часов водопоглощение, определенного в соответствии с ГОСТ 46483.20, составляет 18,66 %. При 100°С и пятичасовой термообработки 13,69 %,

Таким образом водопоглощение зависит от продолжительности пропитки и является уже значимым фактором.

В натуральных значениях факторов уравнения имеют вид:

- для водопоглощения, %, через 1 сутки:

$$Y = 26,135 - 0,05975 V_2 - 1,29 V_3 ; \quad (4.8)$$

- для разбухания в тангенциальном направлении, %, через 1 сутки:

$$Y = 8,44 - 0,0235 V_2 - 0,39 V_3 ; \quad (4.9)$$

- для разбухания в радиальном направлении, %, через 1 сутки:

$$Y = 4,55 . \quad (4.10)$$

- для водопоглощения, %, через 30 суток:

$$Y = 74,618 - 1,9733 V_1 - 0,0465 V_2 - 1,495 V_3 \quad (4.11)$$

- для разбухания в тангенциальном направлении, %, через 30 суток:

$$Y = 10,97 - 0,4 V_1 - 0,31 V_3 \quad (4.12)$$

- для разбухания в радиальном направлении, %, через 30 суток

$$Y = 10,4758 - 0,3733 V_1 - 0,040875 V_2 - 0,4425 V_3 + 0,007375 V_2 V_3 \quad (4.13)$$

На основе полученных экспериментальных данных и уравнений, описывающих процесс модификации натуральной древесины низкомолекулярным полимером деструктированного отхода полибутадиенового каучука СКД-НД, можно

прийти к следующему выводу. Доминирующими в данном случае являются результаты, полученные после испытаний модифицированной древесины в течение 30 суток выдерживания в воде. Откуда следует, что наибольшее влияние на свойства получаемых образцов оказывают три показателя: продолжительность пропитки, температура и продолжительность термообработки. Парные взаимодействия оказывают незначительное влияние для данного вида испытания.

С целью сравнения водопоглощения модифицированной древесины исследуемым продуктом приведена зависимость (рисунок 4.6) водопоглощения натуральной и обработанной древесины кубовыми остатками ректификации стирола (КОРС). Данные о влиянии КОРС на зависимость водопоглощения от времени выдерживания в водной ванне описаны ранее в литературе [206]. Из графических зависимостей можно сделать вывод, что продукты деструкции полибутадиенового каучука СКД-НД показали себя не хуже в качестве влагозащитного покрытия, чем КОРС.

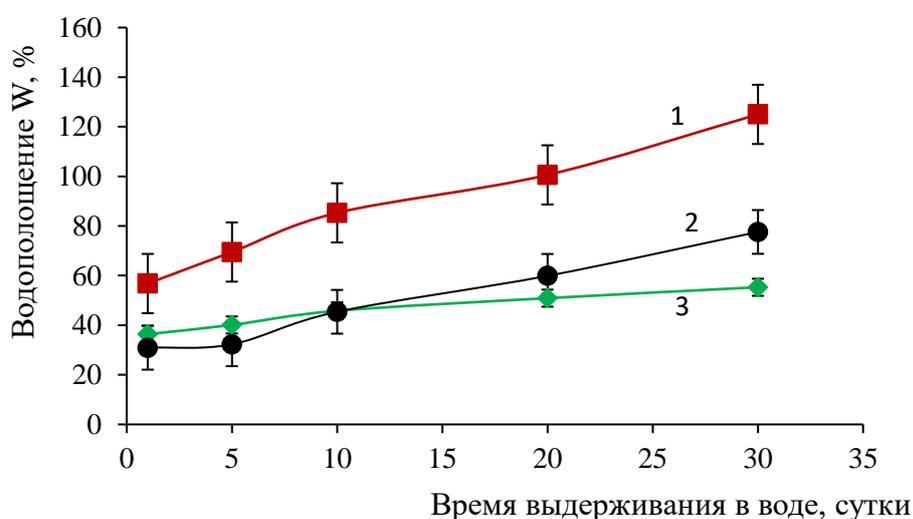


Рисунок 4.6 – Зависимость водопоглощения древесины от времени выдержки в воде: 1 - не модифицированная древесина, 2 - модифицированная продуктом деструкции каучука СКД-НД, 3 - модифицированная КОРС.

Таким образом установлено [207], что низкомолекулярный продукт деструкции отхода производства каучука СКД-НД, имеющий молекулярную массу $M_w - 12 \cdot 10^3$ и кислородсодержащие функциональные группы в макроцепи полимера в сочетании с сиккативом НФ-1, добавленного в количестве 5 % масс. в расчете на

полимер, проявляет влагозащитные свойства. Он может использоваться в качестве покрытия для древесины. Величина водопоглощения обработанной древесины снижается на 50 % по сравнению с необработанным образцом при условии его 30-дневного пребывания в воде. Повышение температуры пропитки и термостатирования древесины уменьшают параметры водопоглощения и разбухания.

4.3. Отходы производства бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 СНТ в качестве модификатора натуральной древесины

В условиях производства синтетических каучуков и, в частности, бутадиен-нитрильных, получаемых методом эмульсионной сополимеризации, происходит образование и накопление во времени полимерных отходов на различных стадиях технологического процесса. Они представляют собой частично структурированный каучук или коагулум [115]. Кроме того, в промышленности могут образовываться некондиционные продукты, не соответствующие заданным производителем нормам. Данные отходы до настоящего времени не находят своего должного применения.

Для модификации натуральной древесины, в данном случае березы, использовали низкомолекулярный продукт, полученный методом термоокислительной деструкции каучука марки СКН-18 СНТ с молекулярной массой $M_w=18 \cdot 10^3$, $M_n=12 \cdot 10^3$ и степенью полидисперсности $M_w/M_n=1,57$. В процессе модификации 40 % раствор каучука в ксилоле дополнительно смешивался с нафтенатным сиккативом НФ-1 (ГОСТ 1003-73), добавляемым в количестве 5% масс. на полимер [186].

Как отмечалось выше в разделе 4.2, существует 5 факторов по которым определяют качество проведенной модификации натуральной древесины. К ним относятся: содержание полимера в пропитывающем составе, продолжительность и температура пропитки, а также продолжительность и температура термообработки. Из перечисленных выше факторов для исследования были выбраны: длительность пропитки образцов (τ_f , час), которая варьировалась в диапазоне от 1 до 24 часов – первый фактор; температура пропитки (T_f , °C), которая изменяется от 60 °C до

120 °С – второй фактор; температура термообработки (T_d , °С), которая варьировалась от 100 °С до 160 °С – третий фактор.

Влияние, выбранных факторов оценивалось при помощи следующих показателей обработанной древесины, а именно: способность к водопоглощению (w_m , %), разбухание в тангенциальном направлении, (R_t , %), разбухание в радиальном направлении, (R_r , %).

Гидрофобность модифицированной древесины, на примере березы, подвергнутой модификации низкомолекулярным полимером на основе побочного продукта производства бутадиен-нитрильного каучука, исследовали с использованием полного факторного эксперимента типа 2^n [205]. В соответствии с планом эксперимента свойства модифицированной древесины определяются для минимального и максимального уровня каждого из факторов – τ_f , T_f , T_d . Значения факторов были закодированы на отрезок [-1, +1]. Проведено восемь опытов ($N=2^3$), которые охватывают все возможные комбинации этих уровней. Число повторений каждого эксперимента равно четырем ($n=4$), т.е. всего было выполнено 32 испытания. Для расчета использовали программу STATISTIKA 10 (Software Inc).

Таблица 4.9 – Средние значения водопоглощения по массе, разбухания в двух направлениях анизотропии (радиальном и тангенциальном)

Значения фактора			1 день			30 дней		
τ_f , час	T_f , °С	T_d , °С	w_m , %	R_t , %	R_r , %	w_m , %	R_t , %	R_r , %
1	60	100	25,9	9,1	6,9	78,3	11,6	9,4
24	60	100	22,1	8,1	6,6	64,3	9,9	8,3
1	120	100	19,5	6,9	5,3	73,6	10,4	8,1
24	120	100	15,5	5,9	4,9	61,6	9,1	7,3
1	60	160	21,9	6,8	5,4	72,4	10,2	8,4
24	60	160	20,7	5,5	4,6	62,8	9,4	7,3
1	120	160	17,8	6,1	4,4	68,5	9,6	7,8
24	120	160	13,5	4,6	3,2	57,2	8,4	6,2

Измерения характеристик водопоглощения и разбухания проводили на первый и тридцатый день после погружения образцов модифицированной древесины

в емкость с водой. В таблице 4.9 представлены результаты средних значений исследуемых параметров: водопоглощения по массе (w_m , %); разбухания в тангенциальном направлении, (R_t , %); разбухание в радиальном направлении, (R_r , %).

Учитывая равномерный характер дублирования опытов, оценка величины однородности дисперсии функций отклика выполнена по критерию Кохрена [205]. Наблюдаемые значения критерия Кохрена для всех проведенных опытов показаны в таблице 4.10. Критическое значение критерия Кохрена для 5% уровня значимости $G_{кр}(0,05, N, n-1) = 0,4377$. Поскольку для каждого испытания $G < G_{кр}$, исследуемый процесс водонасыщения является воспроизводимым. Таким образом, построение моделей регрессии на основе проведенных опытов по водопоглощению и разбуханию образцов изучаемого материала обосновано.

В таблице 4.10 представлены значения дисперсий воспроизводимости $S^2_{восп}$ и адекватности $S^2_{ад.}$, отношение которых определяет критерий Фишера.

Критическая величина критерия Фишера для рассмотренных моделей при 5% уровне значимости $F_{кр}(0,05, f_{ад}, f_y) = 3,43$. Здесь $f_{ад}, f_y$ – число степеней свободы дисперсии адекватности и дисперсии воспроизводимости. Величина $f_{ад} = N - d = 4$, где d – число коэффициентов в уравнении регрессии, $f_y = N(n-1) = 24$. Поскольку, как видно из таблицы 4.10, для всех выборок выполнено неравенство $F < F_{кр}$, то можно сделать вывод о том, что с доверительной вероятностью $P = 0,95$ построенные регрессионные модели линейного типа адекватны для всех испытаний.

Таблица 4.10 – Экспериментальные данные критерия Фишера и Кохрена

Показатель	Через 1 сутки			Через 30 суток		
	Водопоглощение (w_m)	Разбухание		Водопоглощение (w_m)	Разбухание	
		Тангенциал (R_t)	Радиальное (R_r)		Тангенциал (R_t)	Радиальное (R_r)
Критерий Кохрена G	0,3033	0,2703	0,3007	0,2109	0,1840	0,1648
Дисперсия воспроизводимости ($S^2_{восп.}$)	1,045	0,493	0,2023	2,031	0,337	0,259
Дисперсии адекватности ($S^2_{ад.}$)	2,287	1,039	0,3763	5,622	0,338	0,28
Критерий Фишера F	2,1889	2,107	1,86	2,768	1,002	0,078

Для всех исследуемых параметров уравнения регрессии являются линейными относительно трех выбранных факторов:

$$Q_i = b_0 + b_1 \tilde{\tau}_f + b_2 \tilde{T}_f + b_3 \tilde{T}_d; \quad i = 1, \dots, 6. \quad (4.14)$$

Здесь Q_i соответствует выходным параметрам на 1 и 30 сутки испытаний на водопоглощение и разбухание. В качестве аргументов в (4.14) используются, как принято, кодированные переменные:

$$\begin{aligned} \tilde{\tau}_f &= \frac{\tau_f - \tau_{f0}}{\Delta\tau}; \quad \Delta\tau = \frac{\tau_{fmax} - \tau_{fmin}}{2}; \quad \tau_{f0} = \frac{\tau_{fmax} + \tau_{fmin}}{2}. \\ \tilde{T}_f &= \frac{T_f - T_{f0}}{\Delta T}; \quad \Delta T = \frac{T_{fmax} - T_{fmin}}{2}; \quad T_{f0} = \frac{T_{fmax} + T_{fmin}}{2}. \\ \tilde{T}_d &= \frac{T_d - T_{d0}}{\Delta T}; \quad \Delta T = \frac{T_{dmax} - T_{dmin}}{2}; \quad T_{d0} = \frac{T_{dmax} + T_{dmin}}{2}. \end{aligned}$$

Расчетные значения коэффициентов уравнений регрессии (4.14) приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Значения коэффициентов уравнений регрессии

Сутки	Параметры водопоглощения и разбухания	Коэффициенты уравнений регрессии			
		b_0	b_1	b_2	b_3
1	w_m	18,9	-1,8125	-2,8562	-1,8625
1	R_t	5,5625	-0,5625	-0,7625	-0,8375
1	R_r	4,1	-0,325	-0,65	-0,725
30	w_m	66,20	-5,8187	-2,1500	-2,1562
30	R_t	8,75	-0,575	-0,475	-0,4
30	R_r	6,7875	-0,5875	-0,4625	-0,3875

Проверка коэффициентов уравнений регрессии на значимость проведена с помощью критерия Стьюдента t . Критическое значение критерия Стьюдента при уровне значимости 10% равно $t_{кр}(0,05, N-d)=2,78$. Из данных таблицы 4.12 следует, что выполнено неравенство $|t| > t_{кр}$ и следовательно значимыми для процессов водопоглощения и разбухания являются все три выбранных фактора.

Таблица 4.12 – Значения критерия значимости коэффициентов регрессии

Сутки	Параметры водопоглощения и разбухания	Критерии значимости коэффициентов регрессии			
		b_0	b_1	b_2	b_3
1	w_m	70,48	6,76	10,65	6,95
1	R_t	30,77	3,11	4,22	4,63
1	R_r	37,70	-2,99	-5,98	-6,67
30	w_m	157,47	-13,84	-5,11	-5,13
30	R_t	84,87	5,58	4,61	3,88
30	R_r	72,35	-6,26	-4,93	-4,13

Ниже уравнения регрессии записаны для натуральных (некодированных) факторов:

1 сутки.

$$w_m = -37,51 - 0,1576 \cdot \tau_f - 0,0952 \cdot T_f - 0,0621 \cdot T_d$$

$$R_t = 12,09 - 0,0489 \cdot \tau_f - 0,0254 \cdot T_f - 0,0279 \cdot T_d \quad (4.15)$$

$$R_r = 9,54 - 0,0283 \cdot \tau_f - 0,0217 \cdot T_f - 0,0242 \cdot T_d$$

30 сутки.

$$w_m = 88,32 - 0,5060 \cdot \tau_f - 0,0717 \cdot T_f - 0,0719 \cdot T_d$$

$$R_t = 12,53 - 0,0500 \cdot \tau_f - 0,0158 \cdot T_f - 0,0133 \cdot T_d \quad (4.16)$$

$$R_r = 10,49 - 0,0511 \cdot \tau_f - 0,0154 \cdot T_f - 0,0129 \cdot T_d$$

На основе, полученных регрессионных моделей (4.15-4.16) возможен прогноз водопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях для натуральной древесины березы, модифицированной продуктом термоокислительной деструкции отходов от производства каучука СКН-18 СНТ при заданных значениях технологических параметров – продолжительности пропитки τ_f , температура пропитки T_f , и температуры термообработки T_d .

Из анализа экспериментальных данных, представленных в таблице 4.9, установлено, что исследуемый модифицирующий состав является эффективным способом защиты древесины от влажностных воздействий [208-210]. Параметры полного разбухания для модифицированной древесины березы через 4 недели испытаний ниже, чем для натуральной древесины на ~40% в радиальном направлении, на

~30% в тангенциальном направлении. Величина водопоглощения снижается за счет модифицирования, примерно, на 60%. Эти оценки получены с учетом того, что для древесины березы при максимальной гигроскопической влажности значения $w_m = 135\%$, $R_t = 10,2\%$, $R_r = 8,4\%$.

Из расчетных зависимостей (4.15-4.16) следует, что с течением времени наблюдения в интервале от одних до 30 суток, величины всех трех параметров, связанных с поглощением древесиной влаги, увеличиваются. При этом для образца, который пропитывался более значительный период времени (24 часа) и имел большее содержание модифицирующего состава, выявлено снижение водопоглощения и параметров разбухания на ~12% по сравнению с образцом, который пропитывался 1 час. Повышение температуры пропитки и температуры термостатирования образцов также понижают значение и параметра влагопоглощения и параметров разбухания. Сравнивая вклад трех технологических параметров – длительности пропитки, температуры пропитки и температуры термообработки, можно сделать вывод, что наиболее значимо время пропитки. Таким образом, для повышения энергоэффективности рассматриваемого технологического процесса модифицирования древесины можно выбрать некоторые средние значения температуры пропитки и термообработки, например, 90 °С и 130 °С соответственно (время пропитки должно составлять не менее 24 часов).

Использование предлагаемого модифицирующего компонента, состоящего из продукта деструкции отходов бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 СНТ и сиккатива НФ-1 направлено на рациональное использование отходов химической промышленности и получение качественных древесно-полимерных композитов с пониженным водопоглощением и разбуханием.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ термоокислительной деструкции диеновых каучуков и отходов их производства для получения низкомолекулярных полимеров с впервые используемым в процессе деструктирующим аддуктом – азодиизобутиронитрил-метилэтилкетон, обеспечивающего гомогенность среды.
2. Установлено участие в жидкофазном термоокислении всех компонентов реакционной среды, что приводит к получению низкомолекулярных полимеров с молекулярной массой, определяемой условиями проведения процесса, и продуктов окисления растворителя, компонентов деструктирующего агента и соединений их превращений.
3. Установлены в условиях опытного производства параметры проведения деструкции отходов промышленного эластомеров марок СКД-НД, СКДИ-15, СКИ-3, СКИД-Л и разработана принципиальная технологическая схема синтеза низкомолекулярных полимеров для практического применения.
4. Определены молекулярно-массовые характеристики продуктов деструкции, проявляющих унимодальное ММР, и установлены изменения значений коэффициентов полидисперсности в зависимости от времени термоокисления.
5. С использованием математического моделирования оценены значения кинетических параметров термоокисления полибутадиенового каучука СКД-НД и разработана имитационная модель, позволяющая рассчитывать прогнозируемые изменения показателей свойств, определяющих качество продуктов деструкции, а также оптимизировать расход реагентов.
6. На основании проведенных испытаний показано, что низкомолекулярные продукты деструкции некондиционных каучуков и отходов производства могут применяться как технические добавки в резиновые смеси и влагозащитные покрытия древесных изделий и материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Krzysztof, Pielichowski Thermal Degradation of Polymeric Materials / Krzysztof Pielichowski, James Njuguna, Tomasz M. Majka. – 2th ed. – USA: Elsevier. – 2022. – 378 p. – ISBN 0-12-823023-1.
2. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов: в 2 частях / В. В. Киреев. – Москва: Юрайт, 2023. – Ч. 2. – 243 с. – ISBN 978-5-534-03988-7. – Текст: непосредственный.
3. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для вузов [Текст] / М. С. Аржаков, А.Е. Жирнов, А.А. Ефимова и др. / под ред. А.Б. Зезина. – Москва: Юрайт, 2023. – 340 с. – ISBN 978-5-534-01322-1.
4. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г. Е. Заикова. – Санкт-Петербург.: НОТ, 2008. – 422 с. – ISBN 378-5-91703-002-9.
5. Хайруллова, Р.М. Механизмы деструкции биоразлагаемых полимеров / Р.М. Хайруллова // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021): матер. Всерос. науч. конф. молодых исслед. с междунар. участием. (12-15 марта 2021 г.). – Москва. – 2021. – С. 276-278. – Текст непосредственный.
6. Свободнорадикальная деструкция гидроксилсодержащих аминокислот / А.А. Сладкова, И.П. Едимечева, А.А. Сосновская, О.И. Шадыро // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2019. – №1. – С. 3–13. doi:10.33581/2520-257X-2019-1-3-13. – Текст непосредственный.
7. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт / пер. с англ. С.А. Маслов / под ред. Г.Е. Заикова. – Москва: Мир., 1988. – 446 с. – ISBN 5-03-000633-8
8. Деструкция как метод модификации полимерных изделий / Г.Е. Заиков, С.Д. Разумовский, А.М. Кочнев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 6. – С. 55-66.
9. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А Тагер. – Москва.: Химия, 2007. – 544 с.

10. Аржаков, М.С. Химия и физика полимеров. учебное пособие / М. С. Аржаков. – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 344 с.
11. Ярцев, В.П. Прогнозирование поведения строительных материалов при неблагоприятных условиях эксплуатации: учебное пособие / В.П. Ярцев, О.А. Киселева. – Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-т, 2009. – 124 с. – ISBN 978-58265-0777-3
12. Особенности термодеструкции наполненных композиций на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта / Л.С. Шибряева, Н.Д. Блинов, Л.Р. Люсова, Ю.А. Наумова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2022. – Т.64. – № 1. – С. 29-42. doi: 10.31857/S2308113922020048
13. Шутилин, В.Ф. Некоторые особенности сшивания и деструкции полидиенов / В.Ф. Шутилин, О.В. Карманова // Каучук и резина. – 2012. – №2. – С. 19-21.
14. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю.В. Моисеев, Г.Е. Зайков – Москва: Химия, 1979. – 350 с.
15. Исследование кинетики термодеструкции сшитого полиэтилена / К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцов, Э.М. Сульман // Бюллетень науки и практики. – 2019. – Т. 5. – № 12. – С. 3746. doi: 10.33619/2414 2948/49/04.
16. Petre, A.L., Thermal Degradation of Polyvinyl Chloride / A.L Petre, P. Budrugaс, E Segal // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. – Volume 56. – P. 1065–1070. doi:10.1023/A:1010136507843
17. Колесов, С.В. Термическая деструкция поливинилхлорида как типичная макромолекулярная реакция / С.В. Колесов // Высокомол. Соед., Серия А. – 2003. – Т.45. – № 7. – С. 1053-1063.
18. Янборисов, В.М. Механизм инициирования и роста полиеновых последовательностей при термической деструкции поливинилхлорида / В.М. Янборисов // Высокомол. Соед., Серия А. – 2005. – Т.47. – №8. – С. 1478-1490.
19. Кулиш, Е.И. Деструкция поливинилхлорида и его смесей с другими полимерами: автореф. дис. ... докт. хим. наук: / Е.И. Кулиш. – Уфа, 2000. – 45 с.
20. О механизме деструкции поливинилхлорида (Обзор) / Н.А Лавров, К. Колерт, В.Г. Ксенофонтов и др. // Известия Санкт-Петербургского Государственного

технологического института (Технического университета). – 2012. – № 16(42). – С. 031-035.

21. Crompton, T.R. Thermal Stability of Polymers / T.R. Crompton. – USA: Smithers Rapra Technology, 2012. – 226 p. – ISBN: 978-1-847-35514-0.

22. Минигалиев, Т.Б. Влияние температуры и состава газовой среды на термодеструкцию полибутадиена / Т.Б. Минигалиев, А.Р. Мухтаров, В.П. Дорожкин // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №12. – С. 162-164.

23. Chen, F. Studies on the Thermal Degradation of cis-1,4-Polyisoprene / F. Chen, J. Qian. – Fuel, 81(16). – 2002. – P. 2071-2077. doi:10.1016/S0016-2361(02)00147-3

24. Корнеев, И. С. Переработка отходов полимерных материалов и резино-технических изделий в компоненты моторных топлив: автореф. дис. ... д.х.н. / И.С. Корнеев – М., 2011. – 20 с.

25. Новожилова, А. И. Крекинг некондиционных высокомолекулярных синтетических материалов с получением компонентов моторных топлив: автореф. дис. ... к.т.н. / А.И. Новожилова – Казань., 2017. – 20 с.

26. Галеева, А.М. Термокрекинг каучуковых отходов полиизопрена / А.М. Галеева, К.Р. Шакирова // «Научно-практический электронный журнал Аллея Науки». – 2020. – Т. 2. – №1 (40). – С. 253-257.

27. Seymour, R.B. Polymer chemistry / R.B. Seymour, C.E. Carraher Jr. – 7th ed. – USA: CRC Press, 2007. – 776 p. – DOI:10.1201/9781420051032.

28. Norman, S. Allen Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials /S. Allen Norman. – USA: John Wiley & Sons, 2010. – 712 p.

29. Fouassier, Jean Pierre Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity and efficiency / Jean Pierre Fouassier, Jacques Lalevee – Weinheim: Wiley-VCH, 2018. – 476 p. – ISBN: 978-3-527-33210-6

30. Gardette, J.L. Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity and efficiency / J.L. Gardette, J.P. Fouassier – USA: John Wiley & Sons Ltd., 2018. – 506 p. – ISBN: 9783527648276

31. Naikwadi, Amol Tarachand Gamma radiation processed polymeric materials for high performance applications: a review / Amol Tarachand Naikwadi, Bhuwanesh Kumar Sharma, Keyur D. Bhatt, Prakash A. Mahanwar // *Front. Chem.* – 2022. – № 10. – P. 1-15. doi:10.3389/fchem.2022.837111.
32. Ершов, Б.Г. Радиационные технологии: возможности, состояние и перспективы применения / Б.Г. Ершов // *Вестник российской академии наук.* – 2013. – Т. 83. – № 10. – С. 885-895.
33. Obtaining and using of reclaimed butyl rubber with the use of ionizing radiation / O.V. Karmanova, S.G. Tikhomirov, S.N. Kayushnikov, Zh.S. Shashok, P.S Polevoy // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2019. – Т.159. – P.154-158. doi:10.116/j.radphyschem.2019.02.038
34. Милинчук, В.К. Радиационная химия / В.К. Милинчук // *Соросовский образовательный журнал.* – 2000. – Т.6. – №4. – С. 24-29.
35. Исследование радиационной стойкости полимерных материалов / А.Д. Насонов, С.С. Прудов, А.Н. Денисов, К.А. Соколова // *Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: сборник тезисов XVI Международной школы-семинара / под ред. М.Д. Старостенкова.* – Барнаул, 2020. – С. 69-70.
36. Mathematical modeling of the thermomechanical destruction process of elastomers with ionizing radiation / A.K. Pogodaev, S.G. Tikhomirov, O.V Karmanova [et al.] // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy.* – 2019. – Т. 54. – № 5. – P. 902-908.
37. Исследование кинетики радиационного окисления полимеров калориметрическим методом / М.Ю. Зеленев, А.А. Коптелов, С.В. Карязов, Ю.В. Зеленев // *Химия и химическая технология.* – 2006. – Т. 49 Вып. 9. – С. 45-48.
38. Карманова, О.В. Применение радиационных технологий для получения полимерных покрытий, устойчивых к различным видам старения / О.В. Карманова, М.А. Кулигина, А.Ю. Василевская // *Наука и Образование.* – 2022. – Т. 5 – № 2. – С.105-107.

39. Microwave assisted synthesis, crosslinking, and processing of polymeric materials / D. Bogdal, P. Penczek, J. Pielichowski, A. Prociak // *Adv. Polym. Sci.* – 2003. – V. 163. – P. 193-263. doi: 10.1007/b11051.
40. Bogdal, D. A review of microwave assisted synthesis and crosslinking of polymeric materials. In: *Microwave and Radio Frequency Applications* / D. Bogdal, J. Pielichowski, // *Proc. of Fourth World Congr. on Microwave and Radio Frequency Applications.* – 2004.- P. 211.
41. Achilias D.S. Polymer destruction under microwave irradiation. In: Hoogenboom R., Schubert U., Wiesbrock F. (eds) *Microwave synthesis of polymers* / D. S. Achilias // *Advances in Polymer Science.* Springer, Cham. – 2014. – V. 274. – P. 309-346. doi: 10.1007/12_2014_292.
42. Сатбаева, Н.С. Исследование деполимеризации отходов полиэтилентерефталата под воздействием микроволнового излучения / Н.С. Сатбаева, Т.М. Богачева, А.П. Рахматулина // *Хим. журн. Казахстана.* – 2015. – № 2. – С. 170-175.
43. Циганова, М.Е. Исследование свойств олигомеров изопрена, полученных воздействием микроволнового излучения на каучук СКИ-3 / М.Е. Циганова, А.П. Рахматулина // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2021. – Т. 64. – Вып. 6. – С. 56-61. doi: 10.6060/ivkkt.20216406.6344
44. Функционализация полиолефинов в реакции озона с двойными связями / И.Н. Мешкова, Е.В. Киселева, В.Г. Крашенинникова, А.Н. Щеголихин // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2017. – Т.59. – №1. – С. 49-56.
45. Гайфетдинов, Р.Р. Озонное старение полимеров / Р.Р. Гайфетдинов, Ю.Н. Чиркова // *ADVANCED SCIENCE: Сборник статей II Международной научно-практической конференции: в 2 ч. (17 января 2018).* – Пенза: Изд-во Наука и Просвещение, 2018. – С.121-123.
46. Механодеструкция изопренового каучука. Сообщение 1. Кинетика процесса / В.П. Дорожкин, Е.Г. Мохнаткина, Д.Н. Земский, А.Д. Валиев // *Каучук и резина.* – 2021. – Т.80. – №3. – С.118-122. doi: 10.47664/0022-9466-2021-80-3-118-122.

47. Механодеструкция изопренового каучука. Сообщение 2. Кинетика механокрекинга / В.П. Дорожкин, Е.Г. Мохнаткина, Д.Н. Земский, А.Д. Валиев // Каучук и резина. – 2021. – Т.80. – №4. С.180-183. doi: 10.47664/0022-9466-2021-80-3-180-183.
48. Механодеструкция изопренового каучука. Сообщение 3. Кинетика окислительной деструкции / В.П. Дорожкин, Е.Г. Мохнаткина, Д.Н. Земский, А.Д. Валиев // Каучук и резина. – 2021. – Т.80. – №5. С.230-234. doi: 10.47664/0022-9466-2021-80-5-230-234.
49. Механодеструкция изопренового каучука. Сообщение 4. Кинетика рекомбинации / В.П. Дорожкин, Е.Г. Мохнаткина, Д.Н. Земский, А.Д. Валиев // Каучук и резина. – 2021. – Т.80. – №6. С.286-289. doi: 10.47664/0022-9466-2021-80-6-286-289.
50. Шумилкина, О.В. Исследование механодеструкции полимерных реагентов буровых промывочных жидкостей: дис. ... к.т.н. / О.В. Шумилкина. – Москва, – 2012. – 132 с.
51. Шутилин, Ю.Ф. Физикохимия полимеров: монография / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронежск. Обл. тип., 2012. – 838 с. – ISBN 978-5-4420-0044-3.
52. Чичварин, А.В. Изучение термоокислительных процессов в эластомерных системах: дис. ... к.х.н. / А.В. Чичварин. – Воронеж, – 2005.- 125 с.
53. Пат. 7932346 В2 США, МКИ C08G 64/00, C08G 63/02. Synthetic rubbers with narrow molecular weight distribution, a process for its preparation and a method of use / Lothar Reif, Dormagen (DE), Stephen Pask (DE); Заявл. № 12795035, 07.07.2010; Оpubл. 26.04. 2011.
54. Черкасова, Л.Н. Биоразлагаемые полимеры – альтернатива снижения образования полимерных отходов / Л.Н. Черкасова // Вестник Международной академии системных исследований. Информатика, экология, экономика. – 2011. – Т.13. – № 1 – С. 159-162.
55. Пчелинцев, В.В. Механизмы окислительной деструкции диеновых каучуков (обзор) / В.В. Пчелинцев, Е.Г. Денисов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1985. – Т.27 – №6 – С.1123.

56. Шутилин, Ю.Ф. Термоокисление пленок полидиенов / Ю.Ф. Шутилин // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. – №4. – С.23-28.
57. Карасёва, С.Я. Химические реакции полимеров: учеб. пособие [Текст] / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125 с.
58. Особенности кинетики окисления полиизопренов / Ю. Ф. Шутилин, А. В. Чичварин, Н. Н. Троинина, О. В. Карманова // Каучук и резина. – 2003. – № 5. – С. 42.
59. Состав и строение низкомолекулярных продуктов термоокислительной деструкции атактического полипропилена / В.П. Нехорошев, Ю.П. Туров, А.В. Нехорошева и др. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. – Вып.5. – С. 845-852.
60. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А.Шершнев. – 2-е изд., перераб. и доп. / М.: КолосС, 2007. – 367 с. – ISBN 978-5-9532-0466-8.
61. Экологические проблемы производства СК / В.А. Янчук, Г.С. Брюхно, Т.М. Бесперстова, Г.С. Тихомиров // Материалы Всес. Научн.-техн. конф., – Воронеж, 1990. – С. 27-29.
62. Никулин, С.С. Деструкционная переработка бутадиен-стирольных сополимеров / С.С. Никулин, Ю.А. Сергеев // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т.74. – № 12. – С. 2051-2054.
63. Никулин, С.С. Переработка бутадиенсодержащих полимеров методами деструкции / С.С. Никулин, Ю.А. Сергеев // Производство и использование эластомеров. – 2001. – №3. – С. 11-14.
64. Улучшение герметика с использованием деструктированного бутадиен-стирольного каучука / С.С. Никулин, М.В. Енютина, О.Н. Филимонова, Н.С. Никулина // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2021. – №1. – С. 23-28. doi:10.24412/2071-8268-2021-1-23-28.

65. Разумовский, С.Д. Реакции озона с двойными связями в химии полимеров и биосистем / С.Д. Разумовский, Д.М. Лисицын // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т.50. – №12. – С. 2069-2081.
66. Озонирование как способ модификации непредельных каучуков с целью улучшения их адгезионных свойств / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №9. – С. 130-132.
67. Андрейков, Е.И. Термическая деструкция бутадиенового и изопренового каучуков в органических растворителях / Е.И. Андрейков, И.С. Амосова // Каучук и резина. – 2008. – №2. – С.4-9.
68. Пат. US5856600 США, МПК C07C 1/00; C07C 4/02; C10G 1/00 Production process of depolymerized natural rubber / Yasuyuki Tanaka, Toshiaki Sakaki; Atsuko Kawasaki, Masaharu Hayashi, Eiji Kanamaru, Kazuhiko Shibata, Osaka; заявитель и патентообладатель Sumitomo Rubber Industries Ltd, Kao Corp, Nitto Denko Corp. – № 740786; заявл 1.11.1996; опубл. 5.01.1999.
69. Пат. EP0773230 (A1) США, МПК C08C1/04; C08C19/08; C08F8/50. Production process of depolymerized natural rubber / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Sumitomo Rubber Ind, Kao Corp, Nitto Denko Corp. – № 19960117935; заявл. 8.11.1996; опубл. 14.05.1997.
70. Пат. EP0180444 (A2) США, МПК: C08F8/00; C08F8/50. Producing low molecular weight polymer / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Polysar LTD. – № 19840665946; заявл. 29.10.1984; опубл. 07.05.1986.
71. Пат. JP52151389 (A) Япония, МПК C08F8/00; C08F8/14; C08F8/50. Preparation of liquid diene polymers / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель UBE Industries. – № 20020252910; заявл. 30.08.2002; опубл. 25.03.2004.
72. Пат. JP № 8157529 (A) Япония, МПК C08F8/50. Decomposing method for diene polymer / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Asahi Chemical Ind. – № 19940111373; заявл. 25.05.1994; опубл. 5.12.1995.

73. Пат. JP7062025 (А) Япония, МПК C08F8/50. Method for degrading propylene-based polymer / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель NI Nippon Oil & Fans CO LTD. – № 19930230989; заявл. 24.08.1993; опубл. 7.03.1995.

74. Пат. JP138320 (А) Япония, МПК C08K5/14; C08F8/50; C08L23/10. Method for degrading propylene polymer / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Nippon Oil & Fans CO LTD. – № 19930312662; заявл. 18.11.1993; опубл. 30.05.1995.

75. Пат. EP0768156 (A2) США, МПК C08F8/00. Process for polymer degradation / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Union Carbide Chem Plastic. – № 19960307443; заявл. 11.10.1996; опубл. 16.04.1997.

76. Пат. JP11228627 (А) Япония, МПК C08F10/50; C08F8/50. Production of propylenic polymer / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель NOF CORP. – № 19980032468; заявл. 16.02.1998; опубл. 24.08.1999.

77. Пат. JP11292931 (А) Япония, МПК C08F10/06; C08F8/50. Production of propylenic polymer / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель NOF CORP. – № 19980093440; заявл. 06.04.1998; опубл. 26.10.1999.

78. Пат. JP2000256420 (А) Япония, МПК C08F10/06; C08F8/50; C08G61/02. Degradation agent for propylene polymer and degradation process of propylene polymer using the same / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель NOF CORP. – № 19990061713; заявл. 09.03.1999; опубл. 16.09.2000.

79. Пат. RU2298563 (C2) США, МПК C08F8/50; C08C239/22; C07D209/44; C07D211/10; C07D211/42; C07D211/74; C07D211/94; C07D233/32; C07D233/38; C07D241/08; C07D295/24; C07D401/14; C07D487/10; C07D491/10; C07D491/113; C07F9/59; C08F2/38; C08F4/00; C08F10/00. Method for decreasing polypropylene molecular mass / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Tsiba Speshialti Kemikehlz Kho. – № RU20020133442; заявл. 14.05.2001; опубл. 10.05.2007.

80. Пат. KR20000048239 (A) Корея, МПК C08F4/34; C08F2/38; C08F8/06; C08F8/50; C08F210/00; C08F210/02; C08F210/18. Method for decreasing molecular weight of ethylene copolymer and terpolymer / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Enichem Spa. – № 19990059128; заявл. 20.12.1999; опубл. 25.07.2000.

81. Пат. RU2232777 (C2) США, МПК C08F8/50; C10L1/16; C10M143/00; C10M143/18; C10M159/12. Method of lowering molecular mass of olefin copolymers / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Exxon Chemical Patents Inc. – № 20010124918; заявл. 26.10.2000; опубл. 20.07.2004.

82. Пат. WO2004113438 (A1) США, МПК C08F8/50; C08L23/02; C08L23/04; C08L23/10; C08L23/18. Process for making visbroken olefins polymers / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Basell Poliolefine SPA. – № 2004IB02061; заявл. 17.06.2004; опубл. 29.12.2004.

83. Патент № 97114180 (A) Российская Федерация, МПК C08L23/16; C08F8/50. Способ получения низкомолекулярных полиолефинов: № 97114180 : заявл. 19.08.1997 : опубл. 10.06.1999 / Х.В. Мустафин, Ф.И. Гарифуллин, Ю.И. Борейко, У.И. Алтынбаев, Т.К. Плаксунов, А.А. Зайдуллин, Г.Т. Щербань.

84. Патент № 2171816 (C2) Российская Федерация, МПК C08F8/50 Способ получения низкомолекулярных полиолефинов : № 19990113079 : заявл. 16.06.1999 : опубл. 10.08.2001 / Е.М. Кокорев, Т.К. Плаксунов, Г.В. Кокшин, С.Ф. Мохначев, Ю.Н. Етманов.

85. Шутилин, Ю.Ф. Термоокисление непредельных и насыщенных эластомеров / Ю. Ф. Шутилин // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. – № 2. – С. 24-31.

86. Патент № 2262514 (C1) Российская Федерация, МПК C08F8/50; C10M159/10. Способ получения полимерных присадок к дизельным топливам и смазочным маслам А.Г. Мартиросян.: № 20030137786 : заявл. 30.12.2003 : опубл. 20.10.2005 : Бюл. № 16.

87. Пат. WO03050178 (A1), МПК C08K5/00; C08K5/098. Additive composition for promoting polymer degradation / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель El technology CO LTD. – № 2002KR02042; заявл. 2.11.2002; опубл. 19.06.2003.

88. Пат. 2752474 (A1) Швейцария, МПК C08J11/28; C08B37/00; C08C19/08; C08F8/50. Methods for controlling depolymerization of polymer compositions / RHODIA OPERATIONS; 20102752474; Заявл. 12.02.2010; Опубл. 19.08.2010.

89. Пат. SU790715 Российская Федерация, МПК C08I36/08; C08C19/08. Способ получения низкомолекулярного ЦИС-1,4-полиизопрена : № 2811564 : заявл. 24.08.1979 : опубл. 29.02.1992, Бюл. № 8. / Л.М. Коган, В.А. Кроль; Ю.А. Патрушин.

90. Патент RU2377255 Российская Федерация, МПК C08C19/08; C08F36/04. Способ термоокислительной деструкции гомополимеров диенов или сополимеров диенов и винилароматических мономеров : № 2007141251 : заявл., 6.11.2007 : опубл. 20.05.2009, Бюл. № 36 / Ю.К. Гусев, В.И. Чунихин, В.Я. Гордон [и др.].

91. Патент SU1794942 (A1) Российская Федерация, МПК C08C19/08; C09D115/02. Способ получения пленкообразующего : № 4853455/05 : заявл., 19.07.1990 : опубл. 15.02.1993, Бюл. № 6. / Н.В. Светлаков, В.Ф. Сороков, В.В. Терехин : заявитель Казанский химико-технологический институт им. С.В. Кирова.

92. Патент RU2098427 (C1) РФ, МПК C08C19/04; C09D115/00. Способ получения пленкообразующего (варианты) : № 19960112201 : заявл. 24.06.1996 : опубл. 10.12.1997 / Т.И. Лонцакова, А.Г. Ликумович, Л.Ю. Губайдуллин [и др.] : заявитель Татарский технологический научный центр КГТУ при кабинете министров Республики Татарстан.

93. Григорьев, А.А. Метатезис олефинов – катализаторы, механизм, кинетика / А.А. Григорьев, В.И. Кашковский // Катализ и нефтехимия. – 2006. – №14. – С. 11-20.

94. Пат. US2009076227 (A1) США, МПК C08C19/08. Process for the metathetic degradation of nitrile rubber / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Lanxess deutschland GMBH. – № 20080193816 : заявл. 19.08.2008; опубл. 19.03.2009.

95. Пат. TW200838876 (A) Тайвань, МПК C08C19/08. Process for the metathetic degradation of nitrile rubber / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Lanxess deutschland GMBH. – № 20070131955 : заявл. 29.08.2007; опубл. 1.10.2008.

96. Пат. US2008076881 (A1) США, МПК C08C19/08. Process for the metathetic degradation of nitrile rubbers / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Lanxess deutschland GMBH. – № 20070895991 : заявл. 30.08.2006; опубл. 27.03.2008.

97. Пат. US2009054597 (A1) США, МПК C08C19/08; C08C19/02. Metathesis of Nitrile Rubber In the Presence of Transition Metal Complex Catalysts / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Lanxess deutschland GMBH. – № 200708190840 : заявл. 21.08.2007; опубл. 26.02.2009.

98. Пат. US2009069516 (A1) США, МПК C08F4/80; C08F4/87. Catalyst systems and their use for metathesis / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Lanxess deutschland GMBH. – № 200708193292 : заявл. 18.08.2008; опубл. 12.03.2009.

99. Пат. WO03002613 (A1), МПК C08C19/08; C08F8/50; C08L9/02. Low molecular weight nitrile rubber / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Bayer Inc. – № 2002CA00965 : заявл. 11.06.2002; опубл. 9.01.2003.

100. Пат. WO2011023763 (A1), МПК B01J31/22; C08C19/02; C08C19/08; C08L9/02; C08L15/00. Metathesis of nitrile rubbers in the presence of transition metal catalysts / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Lanxess deutschland GMBH. – № 2010EP62478 : заявл. 26.08.2010; опубл. 3.03.2011.

101. Пат. JP2004190030 (A) Япония, МПК B29D33/00; C08C19/02; C08C19/08; C08F8/04. Preparation process of low molecular weight hydrogenated nitrile

rubber / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Bayer Inc. – № 20030406953 : заявл. 5.12.2003; опубл. 8.07.2004.

102. Пат. US009593168 (B2) США, МПК C08C19/02; C08C19/08; C08C19/00. Process for degrading nitrile rubbers in the presence of catalysts having an increased activity / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель ARLANXEO Deutschland GmbH, Dormagen. – № 793986 : заявл. 8.07.2015; опубл. 14.03.2017.

103. Долгоплонск, Б.А. Генерирование свободных радикалов и их реакции / Б.А. Долгоплонск, Е.И. Тинякова. – М.: Наука, 1982. – 236 с.

104. Лоншакова, Т.И. Термоокислительная деструкция диеновых каучуков молекулярным кислородом в растворе, инициированная оксидатами полимеров / Т.И. Лоншакова, К.А. Черных, И.В. Утилин // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5 – № 2. – С. 63-67.

105. Термоокислительная деструкция каучука СКБ воздухом в растворе в присутствии кобальтовых солей органических кислот / И.В. Улитин, Р.Ш. Галимзянов, Т.И. Лоншакова, А.Г. Ликумович // Изв. Вузов., Химия и химическая технология. – 2001. – Т.44 – Вып. 6. – С. 30-36.

106. Ливанова, Н.М. Способы перевода в раствор и утилизации структурированного каучука, образующегося на поверхностях оборудования при полимеризации бутадиена / Н.М. Ливанова, Г.Е. Заиков // Каучук и резина. 1992. – № 1 – С. 3-5.

107. Патент SU464599 A1 Российская Федерация, МПК C08D13/38; C08F277/26. Способ деструкции полимера : № 1794062 : заявл., 8.06.72 : опубл. 23.03.75, Бюл. № 11 / Б.И. Пантух, Г.К. Авдеева : заявитель Стерлитамакский опытно-промышленный завод по производству изопренового каучука.

108. Авторское свидетельство № 895990 СССР, МПК C0819/08. Способ деструкции высокомолекулярного цис-1,4-полиизопрена : № 2822377 : заявл., 13.09.79 : опубл. 7.01.82, Бюл. № 1 / Н.С. Печуро, В.И. Торховский, А.Н. Меркурьев [и др.] : заявитель Московский ордена Трудового Красного Знамени институт тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова.

109. Литвинов, М. Ю. Жидкие каучуки / М. Ю. Литвинов – СПб.: Изд-во «ВШТЭ СПбГУПТД», 2019. – 32 с.
110. Хозин, В.Г. О возможности применения низкомолекулярного полиэтилена в качестве антикоррозионного покрытия / В.Г. Хозин, А.В. Мурафа, Р.А. Искандеров // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 3. – С. 38-40.
111. Малкин, А.Я. Химическое формование полимеров / А.Я. Малкин, В.П. Бегишев. – Москва.: Химия, 1991. – 240 с.
112. Франческо, Л.М. Вторичная переработка пластмасс / Л.М. Франческо. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007. – 400 с.
113. Патент RU2181363 С2 Российская Федерация, МПК С08F136/06. Способ получения низкомолекулярного цис-1,4-полибутадиена : № 2000117167 : заявл. 27.06.00 : опубл. 20.04.02. / В.И. Аксенов, Н.Г. Антонова, П.В. Шарыгин [и др.] : заявитель Ефремовский завод синтетического каучука.
114. Патент RU2285024 С1 Российская Федерация, МПК С08L95/00, С04В26/26. Битумно-каучуковая мастика : № 2005125179/04 : заявл. 08.08.05 : опубл. 10.10.06 / Т.Ф. Ганиева, А.Ф. Кемалов, Р.З. Фахрутдинов, Р.А. [и др.] : заявитель НПЦ Инвента.
115. Бутадиен-нитрильные каучуки / В.Н. Папков, Ю.К. Гусев, Э.М. Ривин, Е.В. Блинов. – Воронеж: ФГБОУ ВПО "ВГУИТ", 2014. – 218 с. – ISBN 978-5-00032-0677-9.
116. Резниченко, С.В. Каучуки и ингредиенты: большой справочник резинщика / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозов. ч. 1 – М.: ООО Издательский центр «Техинформ» МАИ, 2012. – 744 с.
117. Никулин, С.С. Композиционные материалы на основе наполненных бутадиен-стирольных каучуков / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, О.Н. Черных – Москва: Академия естествознания, 2008. – 145 с.
118. Свойства пленкообразователей на основе отходов производства синтетического каучука / С.С. Никулин, Ю.А. Сергеев, Г.В. Тертышник [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1988. – № 4. – С. 60-64.

119. Сергеев, Ю.А. Использование олигомеров бутадиена в лакокрасочной промышленности / Ю.А. Сергеев, С.С. Никулин, В.С. Шеин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1986. – № 4. – С. 15-19.
120. Стабилизация формоустойчивости древесноволокнистых плит сополимерами на основе кубовых остатков нефтехимии / С.С. Глазков, С.С. Никулин, И.А. Тарасова, Б.Ф. Маликов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1996. – № 2. – С. 58-60.
121. Клёсов, А.А. Древесно-полимерные композиты / А.А. Клёсов. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
122. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии / М.Л. Кербер, М.Л. Виноградов, М.Л. Головкин и др. – Санкт-Петербург: Профессия, 2009. – 560 с.
123. Николаев, А.Ф. Технология полимерных материалов / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов [и др.] – Санкт-Петербург: Профессия, 2008. – 544 с.
124. Дмитренко, А.И. Свойства древесины обработанной раствором модифицированной нефтеполимерной смолы / А.И. Дмитренко, О.Н. Филимонова, С.С. Никулин // Лесотехнический журнал. – 2011. – № 4 (4). – С. 7-10.
125. Защитная обработка древесины пропиточными составами из отходов нефтехимии / Т.В. Маслакова, О.Н. Филимонов, С.С. Никулин, Н.С. Никулина // Вестник ВГУИТ. – 2015. – Т.1. – № 63. – С. 170-174.
126. Никулина, Н.С. Защитная обработка древесины низкомолекулярными сополимерами из отходов производства полибутадиена с пониженным содержанием стирола / Н.С. Никулина, О.Н. Филимонова, С.С. Никулин // Производство и использование эластомеров. – 2005. – № 3. – С. 16-19.
127. Вострикова, Г.Ю. Перспективы применения олигомера из побочных продуктов нефтехимии, модифицированного вторичным пенополистиролом для защиты древесных материалов / Г.Ю. Вострикова, Н.С. Никулина, С.С. Никулин //

Вестник Белгородского технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2019. – № 4. – С.132-137. doi: 10.34031/article_5cb1e65a974873.72542352

128. Никулина, Н.С. Стиролсодержащие олигомерные модификаторы из побочных продуктов производства бутадиенового каучука в полимерных композициях: дис. ... канд. техн. наук / Н.С. Никулина. – Саратов, 2009. – 178 с.

129. Черная, А.Н. Модификация нефтеполимерной смолы из фракции C_9 вторичным пенополистиролом и ее применение для защитной обработки древесины / А.Н. Черная, С.С. Никулин // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 4. – С. 28–33.

130. Нефтеполимерная смола на основе фракции C_9 – модификатор древесноволокнистых плит / Н.С. Никулина, Г.Ю. Вострикова, А.И. Дмитренко и др. // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2016. – № 5. – С. 167–176. doi: 10.17238/issn0536-1036.2016.5.167

131. Патент RU99128018 А Российская Федерация, МПК $C08L27/20$; $C08K13/02$; $C08L27/20$; $C08L23/06$. Резиновая смесь : № 99128018/04 : заявл. 31.12.99 : опубл. 10.09.01 / В.И. Гольфарб, Е. Деев, И.К. Бильдинов и [др.] : заявитель ЗАО БАСАЙРИ.

132. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на основе смесей и резин. Часть 2. Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / В.Д. Ворончихин, К.А. Дубков, С.В. Семиколонов, Д.П. Иванов, И.Л. Ильин // Каучук и резина. – 2011. – № 1 – С. 4-7.

133. Применение функциональных олигодиенов для модификации композиций на основе 1,4-*цис*-изопренового каучука СКИ-5 / Н.А. Шабунина, В.Д. Ворончихин, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова // Вестник ВГУИТ. – 2013. – №4 – С. 160-164.

134. Твердов, А.И. Промышленное производство диеновых олигомеров в Российской Федерации / А.И. Твердов, В.Д. Ворончихин // Известия Санкт-Петербургского технологического института (технического университета). – 2013. – № 22 (48). – С. 36-39.

135. Лакеев, С.Н. Основы производства пластификаторов / С.Н. Лакеев, И.О. Майданова, О.В. Ишалина. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015 – 162 с.

136. Технология полимерных материалов: учебное пособие для студ. вузов / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов [и др.] – Санкт-Петербург: Профессия, 2008. – 544 с

137. Исследование совместимости пластифицирующих добавок на основе вторичного нефтехимического сырья с эластомерной матрицей / А.В. Лешкевич, Ж.С. Шашок, Н.Р. Прокопчук [и др.] // Вестник ВГУИТ. – 2019. – Т. 81. – № 4. – С. 190–195. doi:10.20914/2310-1202-2019-4-190-195

138. Павлов, А.В. Основные направления использования низкомолекулярного полиэтилена и его влияние на свойства нефтепродуктов / А.В. Павлов, А.А. Ермак // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В: Прикладные науки. Промышленность. – 2008. – №2. – С. 123-127.

139. Шийчук, А.В. Окисленный низкомолекулярный полиэтилен как смазочно-охлаждающий состав / А.В. Шийчук, Д.В. Колесникова // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – № 7. – С. 5-6.

140. Патент RU2255944 С1 Российская Федерация, МПК С08К5/05; С08К5/09; С08К5/10; С08L21/00. Пластификатор для резин на основе полярных каучуков : № 2004113705 : заявл. 5.05.04 : опубл. 10.07.05, Бюл. № 19 / Ю.Ф. Шутин, О.И. Гребенникова, В.А. Данковцева, И.А. Осошник : заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежская государственная технологическая академия».

141. Скачков, А.М. Создание эластомерных композиций с регулируемыми свойствами с использованием расчетно-экспериментальных методов: дис. ... к.т.н. / А.М. Скачков. – Воронеж, 2022. – 224 с.

142. Патент RU2622128 С1 Российская Федерация, МПК С08L9/00; С08L91/00; С08J3/18; С08С19/08. Способ получения деструктированного полибу-

тадиена в масле : № 2016103280 : заявл. 01.02.2016 : опубл. 13.06.2017 / А.В. Контуров, О.Ю. Зобнева, Г.К. Мурабашкина и [др.] : заявитель ОАО Казанский завод синтетического каучука.

143. Шабунина, Н.А. Разработка полимер-олигомерных композиций для эксплуатации в углеводородных средах / Н.А. Шабунина, В.Д. Ворончихин, Н.Ф. Ушмарин / Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2015. – №7. – С. 111-114.

144. Влияние добавки низкомолекулярных каучуков на свойства смесей и резин. Часть 2. Модификация композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / В.Д. Ворончихин, К.А. Дубков, С.В. Семиколенов и др. // Каучук и резина. – 2011. – №1. – С. 4-6.

145. Оскорбин, Н.М. Теоретические и эмпирические модели процессов и их приложения / Н.М. Оскорбин, С.И. Суханов // Известия Алтайского государственного университета. – 2017. – № 1 (93). – С. 110-114. DOI: 10.14258/izvasu(2017)1-21

146. Degradation kinetics of polymers in solution: Dynamics of molecular weight distributions / Benjamin J. VcCoy, Giridhar Madras // ALChE Journal. - 1997. – Volume 43, Issue 3, pp.802-810. DOI: 10.1002/aic.690430325

147. Simha R. Kinetics of degradation and size distribution of long chain polymers // J.Appl. Phys. – 1941. – V. 12. – №7. P.569

148. Continuous kinetics for thermal degradation of polymer in solution / Ming Wang, J. M. Smith, Ben J. McCoy //ALChE JOURNAL. – 1995. - Volume 41, - Issue 6. – P.1521-1533

149. Madras, G. Thermal Degradation of Poly(α -Methylstyrene) in Solution / Madras, G., J. M. Smith, and B. J. McCoy // Poly. Degradation Stab. – 1996. – Volume 52. – С. 349. doi.org/10.1016/0141-3910(95)00242-1

150. Madras, G. Degradation of Poly(Methyl Methacrylate) in Solution / Madras, G., J. M. Smith, and B. J. McCoy // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. – Volume 35. – С. 1795.

151. Budrugaes, P. Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Volume 89. – Issue 2. – P. 265-273. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.014
152. Thermal degradation of poly (ϵ -caprolactone) / Sivalingam, G., Madras, G. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – 80(1). – P. 11–16. doi:10.1016/s0141-3910(02)00376-2
153. Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели / И. В. Долбин, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков. — Москва : Акад. Естествознания, 2007. — 328 с. : ил., табл. : 20 см.; ISBN 978-5-91327-007-8.
154. Fractal models of fractional differentiation for the process of thermooxidative destruction of heat resistant polymers with stabilization by a non-chain inhibitor / Ibrahim A. Habibov, Oleg A. Dishin, Sevda A. Agammedova, Sevinc M. Abasova // *Processes of petrochemistry and oil-refining*, 2022. – V.23. –№2 – P.322-337.
155. Thermal Degradation of Poly(vinyl acetate) and Poly(ϵ caprolactone) and Their Mixtures in Solution / G. Sivalingam, G. Madras // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – V.43. – P. 1561-1567.
156. Модель деструкции биорезорбируемых полимеров в водных средах / П.И. Боровиков, Е.Н. Антонов, А.Г. Дунаев и [др.] // *Материаловедение*. – 2017. – №12. – С.3-9.
157. Kim, Young-Chul. Degradation Kinetics Enhancement of Polystyrene by Peroxide Addition / Young-Chul Kim, Benjamin J. McCoy // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000. – V.39. – P. 2811-2816.
158. Аристов, В.М. Моделирование долговечности конструкций из полимерных материалах в химически активных средах / В.М. Аристов, Е.П. Аристова // *Химическая промышленность сегодня*. – 2010. – № 11. – С.22-25
159. Оценка средней молекулярной массы и глубины деструкции в процессах синтеза полимеров в растворе / С.Г. Тихомиров, И.А. Хаустов, Р.А. Романов //

Вестник Тамбовского государственного университета. – 2023. – Т.29. - №4. – С.554-561. doi:10.17277/vestnik.2023.04.pp.554-561

160. Синтез Марковской модели термохимической деструкции полимера в растворе / В.К. Битюков, А.А. Хвостов, С.Г. Тихомиров и [др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2017. – Т.79(3). – С.57 – 64. doi:10.20914/2310-1202-2017-3-57-64

161. Матрично-графовая модель процесса деструкции полимерных материалов / А.А. Хвостов, С.Г. Тихомиров, И.А. Хаустов и [др.] // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т.80 №3. – С.50-55. doi:10.20914/2310-1202-2018-3-50-55

162. Кинетика процесса термоокислительной деструкции полимеров: получение аналитической зависимости / С.Г. Тихомиров, И.А. Хаустов, А.П. Попов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 10-2 (17). – С. 95-96.

163. Методика расчета фракционного состава растворов полимера на основе интерполирования интегральной функции молекулярно-массового распределения / Б.К. Битюков, С.Г. Тихомиров, И.А. Хаустов и [др.] // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Информационные технологии в строительных, социальных и экономических системах. – 2013. – № 1 (1). – С. 124-127.

164. Monitoring and estimation of basis quality parameters of polymers during the degradadation process in grout / S.G. Tikhomirov, I.A. Khaustov, A.A. Khvostov, [et all] // Advances in Environmental Biology. – 2014. – Т. 8. – № 10. – С. 283-289.

165. Оценка параметров термоокислительной деструкции полимеров в растворе / Тихомиров С.Г., Хаустов И.А., Попов А.П., Шехавцова Т.Н. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2014. – № 4 (54). – С. 107-111.

166. Дискретное математическое описание процесса термоокислительной деструкции полимеров в растворе / Б.К. Битюков, С.Г. Тихомиров, И.А. Хаустов, А.А. Хвостов, О.В. Карманова, А.П. Попов // Каучук и резина. 2014. № 6. С. 44-47.

167. Попов, А.П. Системный анализ, моделирование и управление периодическим процессом термоокислительной деструкции полимеров в растворе: дис. ... к.т.н / А.П. Попов. – Воронеж, 2015. – 242 с.
168. Контроль и прогнозирование параметров качества полимеров в процессе их деструкции в растворе / С.Г. Тихомиров, М.Е. Семенов, И.А. Хаустов и [др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2018. – Т. 52. – № 4. – С. 466-472.
169. Кузнецов, В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям: учебное пособие / В.А. Кузнецов. – Воронеж: Издательский дом ВГУ, 2014. – 166 с. – ISBN 978-5-9273-2141-4.
170. Осовская, И. И. Технология полимеров. Функциональные группы синтетических и растительных полимеров: учебное пособие / И. И. Осовская, Т. Ю. Кирилэ. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022 – 52 с.
171. Анализ конденсированных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе. – Москва: Химия, 1984. – 296 с.
172. Расев, А.И. Технология и оборудование защитной обработки древесины / А.И. Расев, А.А. Косарин, Л.П. Красухина – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2010. – 171 с.
173. Пат. SU1200169 А1, МПК G01N11/00. Способ определения усадочных свойств резиновых смесей : ФРГ № 2822775 : заявл. 18.04.84 : опубл. 23.12.85, Бюль. № 47 / М.Л. Тржецяк, М.Д. Ойхберг.
174. Технологические свойства полимерных материалов: лаб. практикум / С. И. Левченко, В. Д. Ворончихин, Д. В. Ершов, М. А. Худoley; – Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – 2023. – 76 с.
175. ГОСТ Р ИСО 289-1 Каучуки и резиновые смеси. Испытания на роторном дисковом вискозиметре. Часть 1. Определение вязкости по Муни». – М.: Изд-во стандартиформ, 2017. – 19 с.
176. ГОСТ 14924 Каучуки синтетические *цис*-бутадиеновые. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартиформ, – 2019. – 32 с.

177. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении [Текст]. – Взамен ГОСТ 270-64; Введ. 1978.01.01. – Москва: Изд-во стандартов, 2018. – 11 с.

178. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

179. Пат. 2785544 С1 РФ, МПК С08С19/08; С08С19/04; С08F36/06; С08F36/08. Способ термоокислительной деструкции диенсодержащих каучуков / В.Н. Папков, Г.В. Шаталов, Т.Н. Шехавцова; заявитель и патентообладатель ФГУП «НИИСК» им. академика С.В. Лебедева; заяв. № 2022114967А; 01.06.2022; опубл. 08.12.2022.

180. Беллами, Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. – Москва: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с.

181. Получение низкомолекулярных функционализированных полимеров термоокислительной деструкцией стереорегулярного полибутадиена / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, А.С. Шестаков [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т.18, №3. – С. 414-421.

182. Васильев, В.А. Отечественные промышленные стереорегулярные каучуки. Исследования и разработки. / В.А. Васильев, И.Ш. Насыров – Уфа: Башк. Энцикл., 2018 – 288 с.

183. Термоокислительная деструкция как способ получения низкомолекулярных полидиеновых полимеров / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, А.С. Шестаков, В.Н. Папков // Каучук и резина. – 2018. – Т.77, №6. – С. 358-361.

184. Шехавцова, Т.Н. Термоокислительная деструкция бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 СНТ / Т.Н. Шехавцова, А.А. Лихацкий, П.О. Кущев // Материалы VIII Всероссийской (заочной) научной конференции. Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров. – Уфа, 2022. – С. 115. doi: 10.33184/teipsmpp-2022-06-01.55.

185. Термоокислительная деструкция бутадиен-нитрильных каучуков и отходов производства / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, О.В. Карманова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2021. – Т.83, №4 (90). – С. 308-314. doi: 10.20914/2310-1202-2021-4-308-314.

186. Получение низкомолекулярных бутадиен-нитрильных полимеров методом термоокислительной деструкции / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, А.С. Паневин // Сб. тез. «Материалы XXI Международной научно-практической конференции НТЦ “НИИШП” XXI Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии». – Москва, 2016. – С. 30-31.

187. Термоокислительная деструкция бутадиен-нитрильных полимеров / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, А.С. Паневин // Сб. тез. «Материалы Юбилейной XX Международной научно-практической конференции НТЦ “НИИШП” XX Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии». – Москва, 2015. – С. 166-168.

188. Функционализированные бутадиен-нитрильные полимеры / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, А.С. Шестаков // Сб. тез. «Материалы XXII Международной научно-практической конференции НТЦ “НИИШП” XXII Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии». – Москва, 2017. – С. 47-48.

189. Функционализация бутадиен-нитрильных полимеров методом термоокислительной деструкции / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, А.С. Шестаков [и др.] // Материалы VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017» (13-17 июня 2017 г.). – Москва, 2017.

190. Деструктивное окисление каучуков СКД-НД в растворе под давлением / Т.Н. Шехавцова, А.С. Шестаков, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков [и др.] // Материалы VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017» (13-17 июня 2017 г.). – Москва, 2017.

191. Хаустов, И.А. Управление синтезом полимеров периодическим способом на основе дробной подачи компонентов реакции / И.А. Хаустов, // Вестник ТГТУ, 2014. – Т.20, №4. – С. 787-792.

192. Хаустов, И.А. Управление процессом деструкции полимеров в растворе на основе дробной загрузки инициатора / А.И. Хаустов // Вестник ВГУИТ, 2014. – №4. – С.86-91.

193. Получение низкомолекулярных полимеров путем регулируемой деструкции каучуков СКД-Л, СКДИ-15, СКИ / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, А.С. Паневин // Материалы IX международной научно-практической конференции – Нижнекамск: ПАО «Нижнекамснефтехим», 2016. – С. 119-120.

194. Шехавцова Т.Н., Термоокислительная деструкция полидиеновых полимеров в растворе / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков // Конференция-конкурс «Polymer material contest-2018» Всероссийский этап VI Международной конференции-конкурса «Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений» «РМС-2018» (14-16 мая 2018 г.). – Воронеж: Научная книга, 2018. – С. 83-85.

195. Термоокислительная деструкция промышленного цис-1,4 полибутадиена в растворе / Т.Н. Шехавцова, В.Н. Папков, А.С. Паневин, Г.В. Шаталов // Материалы VII Всероссийской конференции. Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «Фагран-2015». (10-13 ноября 2015 г.). – Воронеж: Научная книга, 2015. – С. 582-583.

196. Шехавцова, Т.Н. Оптимизация термоокислительной деструкцией отходов промышленных каучуков / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков // Сб. тез «Материалы XXVII Международной научно-практической конференции НТЦ "НИИШП" XXVII Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии». - Москва, 2022. – С.152-153.

197. Получение низкомолекулярных каучуков с функциональными группами методом термоокислительной деструкции / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, Г.А. Гадебский // Сб. тез. II Всероссийской научной конференции. Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров. (15-18 октября 2014 г.). – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 132-133.

198. Синтез и свойства функционализированных низкомолекулярных каучуков, получаемых методом термоокислительной деструкции / Т.Н. Шехавцова, И.А. Хаустов, Ю.К. Гусев [и др.] // Материалы VI-ой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014». (27-31 января 2014 г.) – Москва, 2014. – С. 346.

199. Математическое моделирование процесса термоокислительной деструкции полибутадиена в растворе / С.Г. Тихомиров, О.В. Карманова, И.А. Хаустов, [и др.] // Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2018. – №8. – С. 10-13.

200. Программное обеспечение для научных исследований процессов термоокислительной деструкции полимеров в растворе / В.К. Битюков, С.Г. Тихомиров, И.А. Хаустов [и др.] // Естественные и технические науки. №5(83), 2015. – С. 116-123.

201. Программный комплекс для решения задач анализа и синтеза сетевых систем управления / В.К. Битюков, С.Г. Тихомиров, Д.В. Арапов, С.С. Савин // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2015. - №3 (65). – С.79-84

202. Применение продуктов деструкции отходов каучука СКД-НД в качестве технологической добавки в резиновые смеси на основе каучука СКД-НД / Т.Н. Шехавцова, В.Н. Папков, Т.И. Игуменова [и др.] // Сб. тез «Материалы XXVIII Международной научно-практической конференции НТЦ “НИИШП” XXVIII Резиновая промышленность: сырье. Материалы. Технологии. – Москва, 2023. – С.144-146.

203. Применение низкомолекулярных полимеров термоокислительной деструкции полидиенового каучука СКД-НД в качестве влагозащитного продукта для древесины / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, С.С. Никулин // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022». (13-14 октября 2022 г.) – Воронеж: ВГУИТ, 2022. – С. 312-315.

204. Продукты термоокислительной деструкции полибутадиена – стабилизаторы натуральной древесины / Т.Н. Шехавцова, Н.С. Никулина, А.И. Дмитренко

[и др.] // Материалы Международной научной конференции ученых и студентов. «Разработка энергосберегающих и экологически безопасных технологий лесопромышленного комплекса». (28 сентября 2022 г.). – Воронеж: Вор. гос. лесотехн. ун-т, 2022. – С.126-130. – ISBN: 978-5-7994-1020-9

205. Сидняев, Н. И. Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных. / Н.И. Сидняева. – Москва: Изд-во Юрайт, 2012. – 399 с.

206. Сополимеры на основе кубовых остатков ректификации стирола – модификаторы древесины / С.С. Никулин, И.А. Сахокия, А.И. Дмитренко и др. // Изв. вузов. Лесной журнал. – 2002. – № 2. – С. 78–85.

207. Применение продуктов термоокислительной деструкции отходов производства полибутадиенового каучука в качестве стабилизатора натуральной древесины / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, С.С. Никулин [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2023. – №2. – С. 90-98.

208. Применение продуктов термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильного полимера в качестве стабилизатора натуральной древесины / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков, С.С. Никулин // Материалы Всероссийской междисциплинарной научной конференции. Наука и практика-2022. (10-15 октября 2022 г.). – Астрахань: Астрах. гос. техн. ун-т, 2022. – С. 336-338.

209. Применение продуктов термоокислительной деструкции бутадиен-нитрильного каучука как модификатора натуральной древесины / Т.Н. Шехавцова, Н.С. Никулина, Г.В. Шаталов [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – 2024. - №2 (62) – С.170-176. doi: 10.18324/2077-5415-2024-2-170-176.

210. Деструкция отходов производства бутадиен-нитрильных каучуков в растворе органического растворителя в присутствии радикального инициатора / Т.Н. Шехавцова, Г.В. Шаталов, В.Н. Папков // Сб. тез «Материалы XXIX Международной научно-практической конференции НТЦ "НИИШП" XXVII Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (27-31 мая). - Москва, 2024. – С. – 147-150.



УТВЕРЖДАЮ

Директор

Воронежского филиала

ФГБУ «НИИСК»

Игуменова Т.И.

«10» февраля 2025 г.



**Б-1 Лабораторный регламент
проведения термоокислительной деструкции**

1. Назначение установки термоокислительной деструкции

Установка предназначена для проведения жидкофазной термоокислительной деструкции как товарных, так и некондиционных диеновых каучуков, а также полимерных отложений, образующихся на полимеризационном оборудовании.

2. Характеристика сырья, материалов, полупродуктов

1. Растворители: толуол, соответствующий ГОСТ 14700-78. с изм. 1, 2; или ксилол, соответствующий ГОСТ 9410-78 с изм. 1, 2, 3; метилэтилкетон по ГОСТ 2280-43;
2. Азодиизобутиронитрил ($C_8H_{12}N_4$, динитрил азобисизомааслянной кислоты) - органическое вещество класса азосоединений и нитрилов. Применяется как инициатор радикальной полимеризации. $T_{пл} = 102-104^{\circ}C$, молекулярный вес – 164,21;
3. Циклические амиды: капролактамы ($C_6H_{11}NO$) в соответствии с ГОС 77850-86 с изм. 1, 2, 3 или N-метилпирролидон (C_5H_9NO) в соответствии с ТУ 6-02-1049-79 или α -пирролидон (C_4H_7NO) в соответствии с ТУ 2418-040-05807999;
4. Антиоксидант Агидол-2 ((2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)), соответствует ГОСТ Р 55065—2012;
5. Ингибитор ИПОН-11011, выпускаемый по ТУ 2415-025-05842324 с изм. 1-5;
6. Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104;
7. Колба трехгорлая КГУ-3-1-1000 шлиф 29/32-14/23-14/23 по ГОСТ 25336-82;
8. Верхнеприводная лопастная мешалка;
9. Стакан химический В-1-100-ТС по ГОСТ 25336-82

3. Описание технологического процесса

В трехгорлую колбу, емкостью 1000 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром, насадкой для барботирования атмосферного воздуха, помещают 400 г ксилола (толуола), затем добавляют 100 г измельченного каучука.

Колба помещена в водяной термостат, с помощью которого устанавливают необходимую температуру реакции.

В колбу вводят инициатор деструкции, приготовленный в соответствии со следующей прописью:

В стеклянном стакане приготавливают 10%-ный раствор карбонилсодержащего соединения (α -пирролидон или N-метилпирролидон или капролактама), затем подают необходимое количество азоизобутиронитрила (АИБН), из расчета 1 масс.ч. АИБН на 3 масс.ч карбонилсодержащего продукта. Также возможно использование иницирующей системы АИБН с метилэтилкетонем (МЭК), из расчета 1 масс.ч. АИБН на 7 масс.ч МЭК. Включают перемешивание механической мешалкой до полного растворения инициатора АИБН.

Количество подаваемого в реактор инициатора варьируют в зависимости от глубины деструкции. При этом инициатор может вводиться в реактор как разово (до начала деструкции), так и дробно, по ходу процесса, с целью поддержания необходимого количества генерируемых им свободных радикалов. Момент подачи АИБН считают за начало деструкции. Одновременно с подачей инициатора включают барботирование воздуха через реактор.

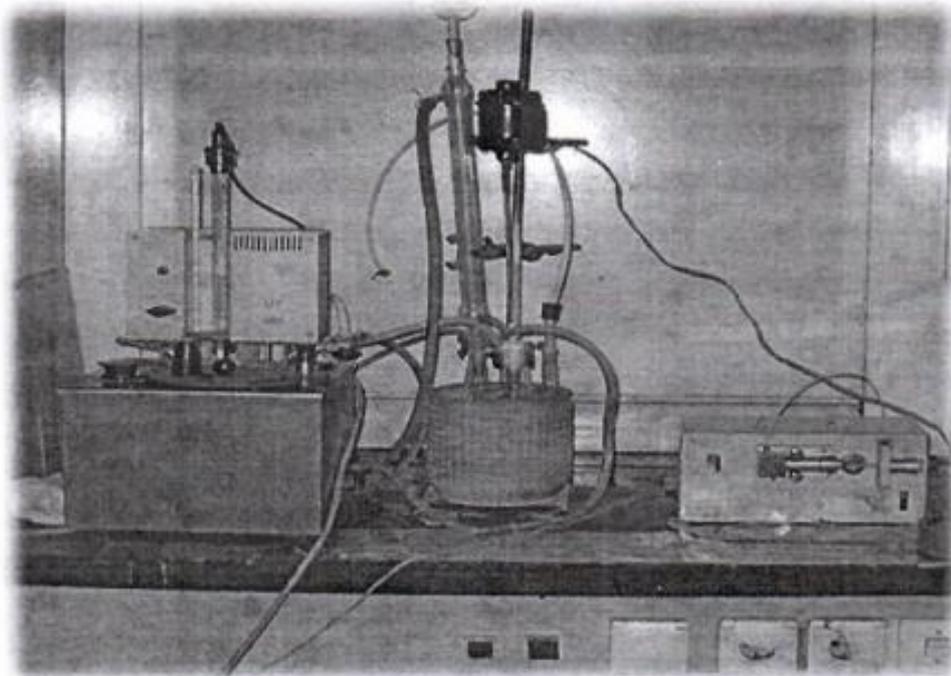


Рис.1. Лабораторная установка процесса термоокислительной деструкции

По ходу процесса деструкции производят отбор проб на анализ для определения сухого остатка, характеристической вязкости и молекулярно-массового распределения методом эксклюзионной хроматографии.

При достижении полимером заданной характеристической вязкости (молекулярной массы) реакцию считают законченной. На рисунке 1 приведена фотография лабораторной установки термоокислительной деструкции.

Отключают обогрев и перемешивание, и раствор деструктированного полимера сливают в колбу для отгонки растворителя.

Растворитель (ксилол или толуол) отгоняют в вакууме водоструйного насоса до содержания легколетучих продуктов не более 2,0% (давление 30÷40 мм. рт.ст, T=60÷80 °C). Затем подключают масляный вакуумный насос (типа РВН) и отгоняют легколетучие продукты до содержания не более 0,5%.

4. Аналитический контроль

Аналитический контроль осуществляется по величине сухого остатка, характеристической вязкости и молекулярно-массового распределения.

5. Основные правила безопасного проведения термоокислительной деструкции каучука

При проведении синтеза методом термоокислительной деструкции необходимо руководствоваться общими правилами техники безопасности в лаборатории, в частности, относящиеся к работе с органическими растворителями и сжатыми газами, а также обязательными инструкциями ВФ ФГУП «НИИСК»:

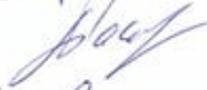
- «Инструкцией по охране труда при работе в лабораторных подразделениях ВФ ФГУП НИИСК»;
- «Требования безопасности при эксплуатации лабораторных установок»

СОГЛАСОВАНО:

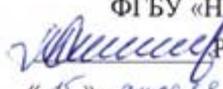
Заведующий лаборатории
эмульсионной полимеризации, к.х.н.

Советник директора по научной работе, к.т.н.

Начальник отдела ОТиТБ


А.Н. Юрьев
В.Н. Папков
Н.В. Казьмина

СОГЛАСОВАНО
 Главный инженер
 Воронежского филиала
 ФГБУ «НИИСК»

 Репников М.А.
 «15» апреля 2015 г.

УТВЕРЖДАЮ
 Директор
 Воронежского филиала
 ФГБУ «НИИСК»

 Игуменова Т.И.
 «15» апреля 2015 г.



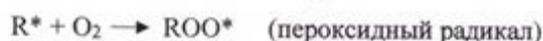
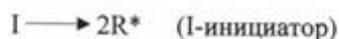
**Б-2 Регламент проведения термоокислительной деструкции
 на пилотной установке**

1. Назначение установки термоокислительной деструкции

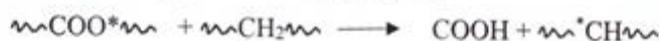
Установка предназначена для проведения жидкофазной термоокислительной деструкции как товарных, так и некондиционных диеновых каучуков, а также полимерных отложений, образующихся на полимеризационном оборудовании.

2. Химизм процесса

Термоокислительная деструкция под действием тепла, окислителей в виде кислорода воздуха и иницирующей системы протекает по радикально-цепному механизму, который в общем виде описывается следующими схемами:



Далее идет развитие цепи по аналогичной схеме:



Далее идет разрыв макромолекул с образованием функциональных низкомолекулярных соединений (стадия обрыва цепи может идти по типу рекомбинации и диспропорционирования).

3. Характеристика сырья, материалов, полупродуктов

1. Растворители: толуол, соответствующий ГОСТ 14700-78. с изм. 1, 2; или ксилол, соответствующий ГОСТ 9410-78 с изм. 1, 2, 3; метилэтилкетон по ГОСТ 2280-43;

2. Азодиизобутиронитрил ($C_8H_{12}N_4$, динитрил азобисизомасляной кислоты) - органическое вещество класса азосоединений и нитрилов. Применяется как инициатор радикальной полимеризации. $T_{пл.}=102-104\text{ }^{\circ}C$, молекулярный вес – 164,21;
3. Циклические амиды: капролактам - ($C_6H_{11}NO$) в соответствии с ГОС 77850-86 с изм. 1, 2, 3 или N-метилпирролидон (C_5H_9NO) в соответствии с ТУ 6-02-1049-79 или α -пирролидон (C_4H_7NO) в соответствии с ТУ 2418-040-05807999;
4. Антиоксидант Агидол-2 ((2,2-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол)), соответствует ГОСТ Р 55065—2012;
5. Ингибитор ИПОН-11011, выпускаемый по ТУ 2415-025-05842324 с изм. 1-5;
6. Аппарат с мешалкой для иницирующего комплекса (апп.737);
7. Аппарат с мешалкой, снабженный вакуумной отгонной системой и конденсаторами (апп.738);
8. Аппарат с мешалкой для приготовления стоппера и антиоксиданта;
9. Емкости для накопления и усреднения товарного продукта.

4. Характеристика производимой продукции

Полибутадиен ПБН-Д должен соответствовать следующим требованиям, указанным в таблице 1:

Таблица 1.

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Внешний вид	Жидкость светлого или темного цвета
2	Чистота	Отсутствие включений
3	Характеристическая вязкость, дл/г	0,09±0,2
4	Молекулярная масса	$10^3 \div 25^3$
5	Содержание карбоксильных групп, %	0,5±1,5
6	Содержание гидроксильных групп, %	0,5±1,0
7	Потери массы при сушке, % не более	0,5
8	Массовая доля антиоксиданта Агидола-1, %	0,25±0,5
9	Содержания легколетучих, % не более	0,5

5. Описание технологического процесса

В ёмкости (4) готовят раствор инициатора, подавая расчетное количество N-метилпирролидона/(МЭК), азодиизобутиронитрил и толуол/(ксилол). В реактор для деструкции (11) (рисунок 1), рассчитанный на рабочее давление до 0,6 МПа (6,0 кгс/см²), снабженный рубашкой для обогрева горячим рассолом, механической мешалкой, дозёром,

соединенным с компрессором для подачи воздуха (9а), контролируемым расходомером (9) с нужным давлением, пробоотборником, штуцером для подачи азота и подключения вакуума, загружают 9 кг толуола (ксилола), который подается по шлангу на вакуум. Затем через загрузочный люк и дозатор (10) загружают 1 кг каучука и необходимое количество инициатора через дозатор (8) из ёмкости (4). Аппарат герметизируют, создают в нем давление воздухом, подаваемым компрессором, 0,2 МПа (2,0 кгс/см²), включают обогрев подачей горячего рассола и перемешивание (якорная мешалка, 100 об/мин). Процесс ведут при температуре 70 ± 2 °С и давлении $2,0 \pm 0,1$ кгс/см². Каждый час осуществляют отбор проб на анализ (определяют сухой остаток и характеристическую вязкость).

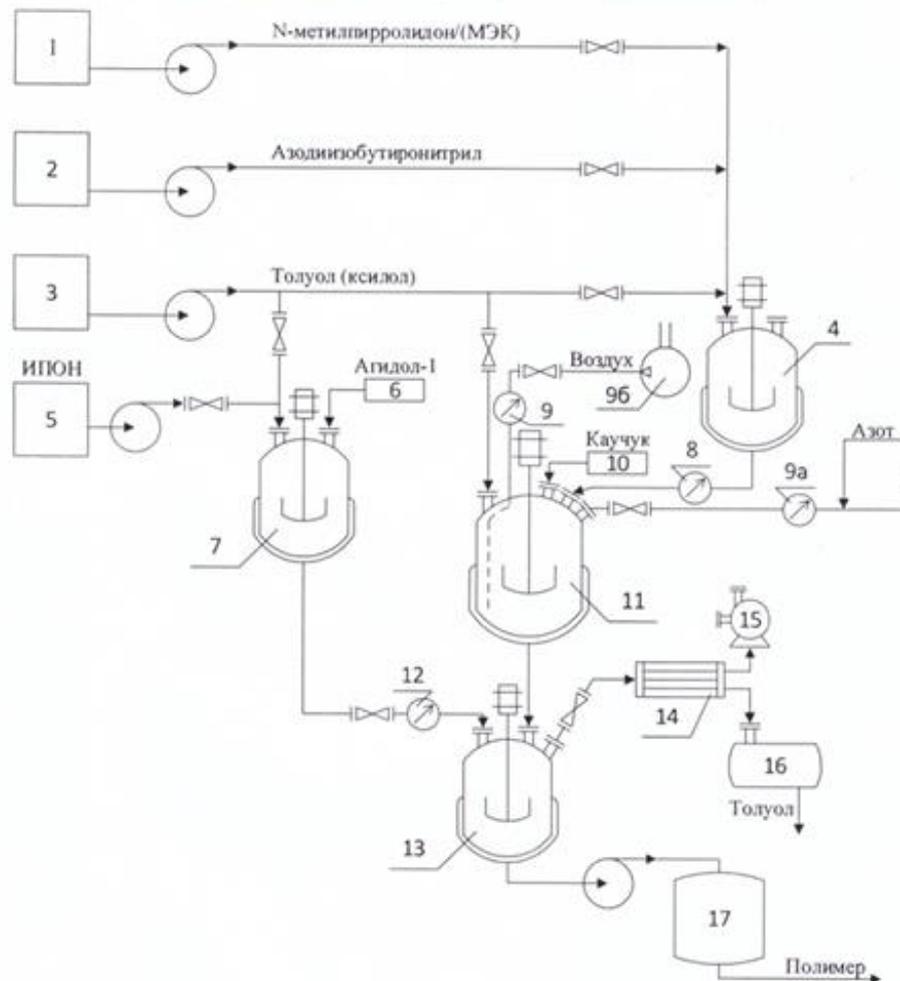


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема получения, деструктированного каучука: 1 – мерник для N-метилпирролидона/(МЭК); 2 – мерник для азодиизобутиронитрила; 3 – мерник для толуола; 4 – емкость для приготовления инициатора; 5 – мерник ингибитора; 6 – дозатор (весы) для агидола; 7 – аппарат для раствора стопера; 8 – расходомер для подачи инициатора; 9 – расходомер для подачи воздуха; 9а – анализатор воздушной смеси; 9б – компрессор для подачи воздуха; 10 –

дозатор (весы) для каучука; 11 – реактор для деструкции; 12 – расходомер для подачи стопера; 13 – реактор для стоппериования и концентрирования деструктата; 14 – конденсатор; 15 – вакуумный насос; 16 – ёмкость для сбора толуола; 17 – усреднительная ёмкость для низкомолекулярного полимера.

По достижении заданной величины характеристической вязкости соответственно молекулярной массе отключают обогрев, аппарат охлаждают до температуры 20 ± 25 °С. Воздух из аппарата стравливают, разбавляя его в потоке азотом через анализатор воздушной смеси (9а) в атмосферу до достижения взрывобезопасной концентрации кислородсодержащих соединений.

Раствор полимера из аппарата для деструкции (11) перекачивают азотом в реактор для стоппериования и концентрирования деструктата (13). В аппарате (7) готовят раствор стоппера, подавая через мерник (5) толуольный раствор стоппера (ИПОН) в количестве 0,1 % масс. на раствор и через дозатор антиоксидант (Агидол-1) в количестве $0,4 \pm 0,5$ % масс.. Концентрация дезактивирующего раствора составляет 8÷10 %. Реакционную смесь перемешивают в среде азота четыре часа при температуре 70 ± 80 °С для разрушение перекисных соединений. Включают барботаж азота, обогрев и вакуумную систему и производят отгонку толуола/(ксилола), собирая его через конденсатор (14) в накопительную ёмкость (16) для возвращения в рецикл до содержания легколетучих не более 0,5 %.

После отгонки растворителя жидкий каучук перекачивают в ёмкость для усреднения (17) и анализируют его для определения сухого остатка, характеристической вязкости, содержание золы. Отогнанный растворитель, толуол (ксилол) подвергают ректификации перед возвратом в рецикл.

6. Аналитический контроль

Аналитический контроль осуществляется по величине сухого остатка, характеристической вязкости и молекулярно-массового распределения.

7. Основные правила безопасного проведения термоокислительной деструкции каучука

При проведении синтеза методом термоокислительной деструкции необходимо руководствоваться общими правилами техники безопасности, действующими в цехе 31^а нормами технологического регламента и безопасных методов работы.

8. Охрана окружающей среды

Процесс термоокислительной деструкции не связан с загрязнением окружающей среды в связи с проведением процессов в герметичных аппаратах. Все продукты, не

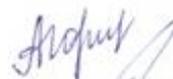
вступающие в реакцию, очищаются и используются вторично. Состав воздушных выбросов и сточных вод по основному загрязняющему компоненту – толуолу не превышает нормативов ПДК ($0,6 \text{ мг/м}^3$ – по сточной воде).

Начальник цеха
пилотных установок



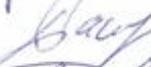
О.А. Малофеева

Заведующий лаборатории
эмульсионной полимеризации, к.х.н.



А.Н. Юрьев

Советник директора по научной работе, к.т.н.



В.Н. Папков

Начальник технического отдела



И.В. Глазунов

Начальник отдела ОТиТБ

Н.В. Казьмина

УТВЕРЖДАЮ
 Директор
 Воронежского филиала
 ФГБУ «НИИСК»
 Игуменова Т.И.
 « 25 » _____ 2025 г.



АКТ

выпуска опытно-промышленной партии образцов деструктурированных каучуков

г. Воронеж

В производственных условиях цеха пилотных установок ВФ ФГБУ «НИИСК» были выпущены опытно-промышленные партии деструктурированных каучуков марок СКД-НД, СКДИ и СКДИ-Л с различной степенью деструкции методом термоокислительной деструкции (по 500 г каждый):

ПБН-Д1 – получен термоокислительной деструкцией каучука, отобранного в цехе ДК-2 ОАО «Воронежсинтезкаучук». Он представлял собой полимерное отложение, образующееся при синтезе каучука СКД-НД на стенках полимеризатора. Коагулюм не растворялся в толуоле (ксилоле), его ориентировочная молекулярная масса более 2 млн. (M_n).

ПБН-Д2,

ПБН-Д3 – получены термоокислительной деструкцией кондиционного каучука СКД-НД - ОАО «Воронежсинтезкаучук» при разовой подаче и дробном введении иницилирующей системы.

ПБН-Д4 - получен термоокислительной деструкцией некондиционных сополимеров бутадиен-изопреновых каучуков (СКДИ-Л, СКДИ).

Заведующий лаборатории
 эмульсионной полимеризации, к.х.н.

Начальник цеха
 пилотных установок

Главный инженер В.ф. ФГБУ «НИИСК»

Советник директора по научной работе, к.т.н.

Аспирант

 А.Н. Юрьев

 О.А. Малофеева

 Репников М.А.

 В.Н. Папков

 Т.Н. Шехавцова

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Воронежского филиала

ФГБУ «НИИСК»

Игуменова Т.И.

« 19 » авг 2025 г.

АКТ

использования результатов диссертационного исследования при выпуске
опытно-промышленных партий деструктурированных каучуков

В производственных условиях цеха пилотных установок ВФ ФГБУ «НИИСК» была выпущена опытно-промышленная партия деструктурированных некондиционных каучуков марки СКД-НД методом термоокислительной деструкции по технологии разработанной группой исследователей ВФ ФГБУ «НИИСК» под руководством к.т.н. Папкова В.Н. при участии аспиранта ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный Университет» Шехавцовой Т.Н. (научный руководитель д.х.н., проф. Шаталов Г.В.) в количестве 1,5 кг.

Установлено, что целенаправленный синтез низкомолекулярных полимеров термоокислительной деструкции промышленных каучуков с использованием доступного сырья и безопасного способа позволяет получать продукты с заданной молекулярной массой и функциональными группами в производственных условиях. Благодаря этому возможна переработка некондиционных каучуков и отходов производства в материалы для изготовления лакокрасочных покрытий. Изученная термоокислительная деструкция каучуков позволяет решать экологические задачи, связанные с загрязнением окружающей среды отходами производства.

Акт подписали:

Заведующий лаборатории
эмульсионной полимеризации, к.х.н.



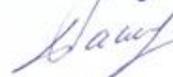
А.Н. Юрьев

Главный инженер В.ф. ФГБУ «НИИСК»



Репников М.А.

Советник директора по научной работе, к.т.н.



В.Н. Папков

Аспирант



Т.Н. Шехавцова



АКТ

испытаний низкомолекулярных продуктов деструкции отходов производства диеновых каучуков в качестве влагозащитного покрытия для древесины

Мы, ниже подписавшиеся, представители малого инновационного предприятия ООО «Модификация» в лице главного инженера Медведева Ильи Николаевича, инженера – технолога Паринова Дмитрия Александровича, составили настоящий акт о том, что в период с сентября по декабрь 2017 г. проведены испытания низкомолекулярных продуктов деструкции отходов производства бутадиеновых каучуков марок СКД-НД и СКН-18 СНТ в качестве влагозащитного продукта для натуральной древесины, изготовленных в производственных условиях ВФ ФГУП «НИИСК» при участии аспиранта ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный Университет» Шехавцовой Т.Н. (научный руководитель д.х.н., проф. Шаталов Г.В.).

Установлено, что величина водопоглощения древесины, на примере осины, обработанной низкомолекулярным продуктом деструкции цис-1,4-полибутадиенового каучука снижается на 50% по сравнению с необработанным образцом.

В случае использования низкомолекулярного продукта деструкции каучука СКН-18, на примере березы, установлено, что стойкость модифицированной древесины к водопоглощению увеличивается на 60%, к разбуханию в радиальном направлении на 40% и на 30% в тангенсальном в отличие от натуральной древесины.

Использование испытуемых модифицирующих компонентов, состоящего из продукта деструкции отходов каучуков направлено на рациональное использование отходов химической промышленности и получение качественных древесно-полимерных композитов с пониженным водопоглощением и разбуханием.

Научный руководитель д.х.н., проф.		Г.В. Шаталов
Аспирант ФГБОУ ВО «ВГУ»		Т.Н. Шехавцова
Главный инженер ООО «Модификация»		Медведев И.Н.
Инженер – технолог ООО «Модификация»		Паринов Д.А.