УДК 678.065.004

О.И.Тужиков, Т.В.Хохлова, О.О.Тужиков,
Л.Г.Лазебная, А.Ю.Самойленко

Волгоградский технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ И ОЗОНИРОВАНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ РЕЗИНЫ

Исследована модификация измельченной резины изношенных покрышек под действием пероксифосфорной кислоты и озоновоздушной смеси. Получены продукты с фосфорно-кислыми, карбоксильными и карбонильными группами в структуре. Полная статическая обменная емкость фосфорилированной крошки достигает 2,88 мг-экв/г, озонированной – 0,58 мг-экв/г, привитых на озонированную крошку сополимеров – 4,8 мг-экв/г.

The modification of the crushed rubber of the worn out tire covers by action of peroxy phosphoric acid and ozone-air mix was investigating. The products with phosphate, carboxyl and carbonyl groups in structure are obtaining. Complete static exchange container of a phosphorylated chip achieves 2,88 mg-eq/g, ozonized – 0,58 mg-eq/g, graft copolymers on an ozonized chip till 4,8 mg-eq/g.

Изношенные шины представляют собой источник ценного полимерного сырья. Создание технологий, позволяющих эффективно использовать этот многотоннажный отход, является актуальной экологической и экономической задачей.

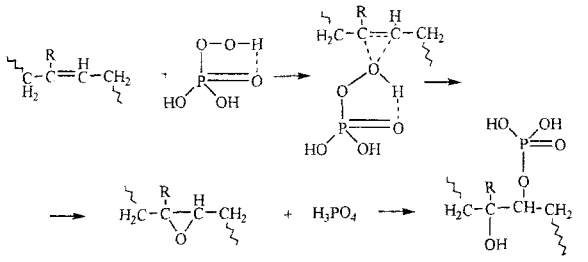
В продолжение исследований по модификации резиновой крошки нами изучено ее фосфорилирование пероксифосфорной кислотой и озонирование озоновоздушной смесью с целью получения сорбентов для органических и неорганических продуктов [2].

Показано, что продуктами реакции взаимодействия пероксифосфорной кислоты с мономерными и олигомерными ненасыщенными соединениями являются эфиры ортофосфорной кислоты, а в случае стерически затрудненных олефинов – циклические окиси [4]. Исследовалась возможность распространения этих реакций на вулканизованные ненасыщенные диеновые каучуки, составляющие основу протекторной резины. Резиновая крошка Волжского регенератного шиноремонтного завода подвергалась фракционированию; для фосфорилирования использовалась фракция диаметром 0,2-0,5 мм как наиболее представительная. Пероксифосфорную кислоту синтезировали взаимодействием оксида фосфора (V) с пероксидом водорода в соответствии со схемой

$$P_4O_{10} + 4H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 4H_3PO_5.$$

Фосфорилирование проводили в интервале температур 25-30 °С в течение 2-3 ч.

Процесс фосфорилирования контролировался по изменению содержания активного кислорода в модифицирующем растворе, привесу крошки и содержанию в ней фосфора и кислотных групп. Взаимодействие диеновых каучуков, входящих в структуру резины, с пероксифосфорной кислотой может быть представлено следующей схемой:



где R = H·CH_3.

При взаимодействии ненасыщенных соединений с пероксифосфорной кислотой на первой стадии происходит эпоксидирование олефина, а затем раскрытие окисного цикла фосфорной кислотой с образованием монозамещенного эфира фосфорной кислоты. На стадии эпоксидирования важное значение имеет образование внутримолекулярной водородной связи в надкислоте, обеспечивающей ее активацию в этой реакции. Проведение реакции в разных растворителях, отличающихся полярностью, показало значительное влияние этого параметра на скорость эпоксидирования. Чем более полярный растворитель, тем более он склонен к образованию межмолекулярной водородной связи и тем скорость эпоксидирования и выход продукта окисления ниже. Изучено влияние концентрации пероксифосфорной кислоты на процесс фосфорилирования резиновой крошки. Снижение концентрации окислителя в модифицирующем растворе с 45 до 25 % приводило к уменьшению количества введенного фосфора с 4,5 до 0,9 % .

Образцы фосфорилированной крошки с различным содержанием фосфора были использованы для извлечения ионов металлов и анилина из разбавленных водных растворов (см. таблицу).

Из таблицы видно, что фосфорилированная крошка с содержанием фосфора 4,5 % извлекает анилин из растворов на уровне промышленного катионита КБ-4.

Сопоставление сорбционных свойств фосфорилированной резиновой крошки и промышленного катионита КБ-4

Хемосорбент	Содержание фосфора, %	ПСОЕ*, мг-экв./г	Сорбционная емкость по анилину	
			мг-экв./г	по массе
Фосфорилированная резиновая крошка	4,5	2,88	2,42	22,4
	3,2	2,03	1,80	16,7
	2,2	1,40	1,15	10,6
	1,9	1,21	1,04	9,6
	0,9	0,55	0,49	4,6
Катионит КБ-4	–	6,8	2,4	22,3

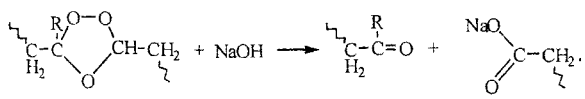
*ПСОЕ – полная статистическая обменная емкость.

Введение слабокислотных группировок на поверхность резиновой крошки проводилось также ее озонированием в гетерогенных условиях озоновоздушной смесью. Озонирование ненасыщенных каучуков позволяет ввести в структуру не только карбоксильные, но и карбонильные группы и фрагменты озонидов. Карбонильные и карбоксильные группы на поверхности резиновой крошки способны придать ей сорбционные свойства относительно тяжелых металлов, органических аминов. С другой стороны, введение в структуру крошки озонидов, являющихся органическими пероксидами, открывает широкие возможности последующей сополимеризации с функциональными виниловыми мономерами. Варьируя природу и количество прививаемого полимера, можно в широком диапазоне изменять селективность и сорбционную емкость получаемого продукта.

Озонировали фракции резиновой крошки с размером частиц 0,2-0,5 и 0,63-1,6 мм. Концентрацию озона в подаваемом и уходящем из реактора газовом потоке определяли иодометрически и ИК-спектральным методом. Озоновоздушную смесь, содержащую 1-1,5 % озона по объему, подавали со скоростью 15 л/ч. Озонирование вели при температуре 25-60 °С в течение 1-12 ч. Процесс озонирования контролировали определением содержания активного кислорода, кислотного числа и ПСОЕ крошки. В зависимости от условий озонирования на поверх-

ность крошки вводили 0,12-0,17 % активного кислорода, кислотное число крошки изменялось в диапазоне 13-23,2 мгNaOH/г. Уменьшение размера частиц с 0,63-1,6 до 0,20-0,5 мм значительно увеличивало эффективность озонирования. Содержание активного кислорода возрастало 0,25 до 0,75 % по массе. Сопоставление кислотных чисел образцов озонированной крошки с содержанием в них активного кислорода показало, что при определении кислотности на нейтрализацию расходуется больше щелочи, чем это необходимо для реакции с озонидами, содержащимися на поверхности крошки. Это позволяет сделать вывод о том, что часть озонидных фрагментов разрушается уже в процессе озонирования, образуя карбонильные и карбоксильные группы. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования озонирования каучуков СКН и СКД [1].

Таким образом, известные из литературы сведения об озонировании ненасыщенных невулканизованных каучуков и полученные нами данные по озонированию вулканизатов позволяют утверждать, что озонидные структуры, карбонильные и карбоксильные группы образуются в соответствии с традиционным механизмом [3]. Молозонид, образующийся в результате присоединения озона по -C = C- связям полимера, быстро распадается на карбонильное соединение и биполярный ион, которые далее взаимодействуют друг с другом, образуя изоозониды. Деструкция полимерной цепи происходит в ходе реакции, при которой биполярный ион изомеризуется в кислоту, стабилизируя концы цепи. При обработке озонированной резиновой крошки раствором щелочи с высокой скоростью происходит распад озонидных фрагментов с образованием карбонильных и карбоксильных групп в солевой форме:



Для озонированной крошки была определена ПСОЕ по гидроксиду натрия, которая в зависимости от степени озонирования составила 0,33-0,58 мг-экв/г. Для увеличения этого показателя произведена прививка на озонированную крошку акриловой кислоты и акролеина. Установлено, что количество привитых полимеров зависит от содержания активного кислорода и составляет 27-40 % от массы крошки. Полученные сополимеры содержат в структуре кислотные и карбонильные группы с ПСОЕ 1,8-4,8 мг-экв/г, позволяющие извлекать анилин из водных растворов.

Исследовалось влияние предварительной обработки резиновой крошки кислотой и щелочью с целью извлечения из крошки оксидов металлов (цинка, кальция и др.) и ароматических аминов. Полученные результаты показали незначительные различия в количестве функциональных групп, образовавшихся на резиновой крошке.

Таким образом, доказана возможность модификации резиновой крошки методами фосфорилирования и озонирования с получением слабокислотных сорбентов с полной обменной емкостью фосфорсодержащих образцов до 2,88 мг-экв/г, озонированной резиновой крошки до 0,58 мг-экв/г и привитых на озонированную крошку сополимеров до 4,80 мг-экв/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорьев Е.И.* Использование озона в химии и технологии синтетического каучука / Е.И.Григорьев, В.В.Береснев // Каучук и резина. 1999. № 6.

2. Исследование процесса сульфидирования и гидросульфидирования резиновой крошки / О.И.Тужиков, Т.В.Хохлова, Л.Г.Лазебная, Г.Р.Гаджиев, А.Ю.Самойленко, О.О.Тужиков // Записки Горного института. СПб, 2001. Т.149.

3. *Разумовский Е.Д.* Озон и его реакции с органическими соединениями / Е.Д.Разумовский, Г.Е.Заиков. М.: Наука, 1974.

4. *Yoshiro Ogata,Kohtaro Tomirava, Toshiguki Ikeda.* Oxidation of trans-Stilbene with Peroxymonophosphoric Acid // J. Org. Chem. 1979. Vol.4. № 14.