

Л. Х. Махмутова, Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

Ключевые слова: гранулы, ускорители вулканизации, диаграммы состояния, эвтектические смеси.

Проведены исследования сублимации и летучести органических ускорителей серной вулканизации шинных резин. Показано, что сублимация существенно уменьшается при использовании ускорителей в виде эвтектических систем.

Keywords: granules, vulcanization accelerators, state diagram, the eutectic mixture.

There is studied of sublimation and the volatility of organic sulfur vulcanization accelerators tire rubber. It is shown that the sublimation is substantially reduced by using accelerators as eutectic systems.

Органические ускорители серной вулканизации каучуков представляют собой молекулярные кристаллы и при их смешении и нагревании образуют эвтектические смеси или твердые растворы замещения с более низкой температурой плавления, чем исходные компоненты бинарной смеси. Значительный интерес представляет способность бинарных эвтектик к гранулированию в состоянии расплава с образованием легкоплавких, прочных и непылящих гранул, соответствующая принципу экологизации технологий подготовительного производства эластомерных композиции (ЭК).

Применяемые в настоящее время гранулированные ускорители серной вулканизации не соответствуют принципам экологизации технологий по следующим причинам:

- гранулы имеют более высокую температуру плавления, чем температура приготовления эластомерных композиций. В результате они недостаточно диспергируются и неразрушенные кристаллические частицы могут стать центрами возникновения механических напряжений при эксплуатации ЭК;

- гранулы ускорителей на подготовительных процессах выделяют довольно много пыли, особенно в тех случаях, когда механическая прочность их невысокая;

- в составе последних в ЭК попадает связующее вещество, которое испаряется при повышенных температурах приготовления ЭК и вулканизации изделий.

Значительный интерес представляет сублимация и летучесть ускорителей вулканизации каучуков, поскольку они являются одним из главных компонентов в производстве ЭК.

По результатам проведенных исследований в течении 3 недель, было выявлено, что особенно низкое значение летучести ($=0,03\%$) характерно для бинарной смеси 2-меркаптобензтиазол (МБТ) – дибензтиазолилдисульфид (ДБТД) в соотношении 1:1. По-видимому, компоненты обладают взаимной растворимостью в твердом состоянии благодаря наличию геометрического подобия молекул и близости их химического строения, что обеспечивает образование при смешении МБТ с ДБТД и последующем нагревании твердого раствора замещения. Следует отметить сравнительно низкие значения сублимации

и летучести бинарного расплава тетраметилтиурам-дисульфид (ТМТД) – МБТ ($=0,035\%$), что обусловлено образованием в эвтектическом расплаве нового химического соединения, устойчивого в присутствии исходных компонентов.

Анализируя результаты ранее проведенных исследований [1], можно отметить, что возможно составление оптимальных соотношений бинарных композиций ускорителей для уменьшения сублимации и летучести исходных компонентов более чем на порядок, что повысит тем самым экологическую безопасность при производстве и эксплуатации РТИ.

Одним из путей экологизации технологий подготовительного производства ЭК является получение бинарных эвтектических смесей ускорителей, имеющих невысокую температуру плавления и способных к гранулированию без введения связующих с образованием прочных и непылящих гранул. В этой связи проводилось исследование бинарных систем ускорителей с целью выявления условий образования эвтектических смесей и твердых растворов замещения.

Диаграмма состояния бинарной системы N-циклогексилбензотиазол (ЦБС) – ТМТД. Для бинарной системы ЦБС-ТМТД характерно образование простой эвтектики. Компоненты этой системы значительно отличаются друг от друга как по химическому строению, так и по параметрам кристаллических решеток и геометрических форм молекул [2].

Такие различия характерны для эвтектических смесей с полной взаимной нерастворимостью компонентов в твердом состоянии. Эвтектическая точка плавления обычно тем ниже и тем ближе к середине диаграммы, чем меньше различаются температуры плавления обоих компонентов. Чем больше различие температур плавления, тем сильнее она сдвигается в сторону низкоплавкого компонента. При плохой растворимости одного из компонентов эвтектическая точка плавления располагается в непосредственной близости от другого компонента. Образование последней наблюдается при 80°C , именно поэтому гранулирование проводилась при данной температуре.

Для бинарной системы МБТ-ДБТД характерна диаграмма, соответствующей твердым растворам замещения. Температуры плавления обоих

компонентов понижаются по мере прибавления другого компонента (табл. 1). При этом смешанные кристаллы обладают тем же составом, что и находящаяся в равновесии с ними жидкая фаза (расплав). Компоненты обладают взаимной растворимостью в твердом состоянии благодаря наличию геометрического подобия молекул и близости их химического строения, что обеспечивает образование при смешении ускорителей МБТ с ДБТД и последующем нагревании твердого раствора замещения. Гранулирование проводилось при температуре полного взаимного растворения двух компонентов (135 °С).

Таблица 1 – Результаты расчета энергии активации сублимации ускорителей вулканизации резиновых смесей

Компонент	Температура плавления, °С	Летучесть L, %	Энергия активации E, кДж/моль
ТМТД	155	0,1198	63,51
ЦБС	103	0,1799	82,62
ДБТД	150	0,3494	63,51
МБТ	179	0,1500	70,60
СтЦ	121	1,9145	97,00

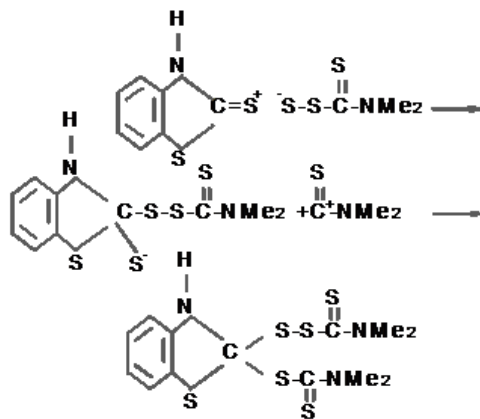
Диаграмма состояния ТМТД-ДБТД. Нуклеофильным компонентом является ТМТД, в молекуле которого избыточный отрицательный заряд сосредоточен на атомах серы и имеет значение -0,618 [2], и по последним уточненным расчетам, величина отрицательного заряда равна -0,343. Электрофильные центры в данной системе находятся в молекуле ДБТД, при этом избыточный положительный заряд, равный 0,15, сосредоточен на атоме С2 бензотиазолильного фрагмента [3], что подтверждается последними уточненными расчетами (0,155).

Диаграмма состояния бинарной системы ТМТД – ДБТД имеет эвтектическую точку плавления при 108°С (мольное соотношение компонентов 0,4:0,6) и перитектическую точку при 112°С (мольное соотношение компонентов 0,8:0,2), обусловленную образованием в смеси неустойчивого молекулярного комплекса за счет взаимодействия нуклеофильных центров ТМТД и электрофильных центров ДБТД. Гранулирование проводилось при температуре образования молекулярного комплекса (110°С).

Диаграмма состояния ТМТД - МБТ. Для бинарной системы ТМТД - МБТ характерно наличие двух эвтектических температур плавления, соответствующих 106°С и 101°С при массовом соотношении компонентов 0,8:0,2 и 0,5:0,5 соответственно.

Следовательно, наибольшее проявление способности к гранулированию этой системы ускорителей в резиновых смесях можно ожидать при их соотношениях, соответствующих интервалу между двумя эвтектическими температурами плавления, что подтверждается литературными данными [4].

Выпуклый характер интервала с максимумом при 111°С свидетельствует об образовании в эвтектическом расплаве нового химического соединения, устойчивого в присутствии исходных компонентов. По мнению авторов [5], образование нового соединения обусловлено гетеролитическим распадом ТМТД при температурах 100-110°С и последующим взаимодействием продуктов распада с тионной формой МБТ:



Гранулирование проводилось при температуре образования нового соединения (110°С).

В таблице 2 представлены основные характеристики гранул, полученных из расплавов бинарных смесей ускорителей. Видно, что построение фазовых диаграмм позволяет определить температуру плавления эвтектической смеси при схожих соотношениях компонентов. Следует также отметить то обстоятельство, что из расплавов получают более плотные прочные и непьющие гранулы, но с более низкой температурой, чем у исходных компонентов.

Таблица 2 – Основные характеристики гранул, полученных из расплавов бинарных смесей ускорителей

Бинарные смеси	Соотношение компонентов	Температура плавления смеси, °С	Прочность гранул, МПа	Сублимация, %
ТМТД - ЦБС	0,5 : 0,5	92	0,35	0,0396
	0,4 : 0,6	81	0,35	0,0398
МБТ – ДБТД	0,5 : 0,5	136	0,4	0,0309
ТМТД – ДБТД	0,5 : 0,5	107	0,38	0,0682
МБТ - ТМТД	0,5 : 0,5	104	0,37	0,0359

С учетом экологизации технологий улучшения качества гранул при их получении из эвтектических расплавов обусловлено тем, что они образуются по принципу наиболее плотной упаковки молекул в кристаллах, то есть по принципу межмолекулярного взаимодействия в мелких кристаллах эвтектической смеси. При формировании последней в зависимости от соотношения компонентов плот-

ная упаковка сохраняется, к тому же мелкие кристаллы объединяются в гранулы с небольшой поверхностью, в которых отсутствует связующее вещество, разрыхляющее гранулы, в результате приводящее к истиранию и пылеобразованию.

Проведенные исследования сублимации ускорителей вулканизации резиновых смесей позволяют предложить следующие способы уменьшения их эмиссии при хранении и транспортировке:

- приготовление легкоплавких и прочных гранул, полученных из эвтектических расплавов бинарных смесей ингредиентов;
- транспортировка и хранение последних в герметичной таре.

Гранулирование эвтектических смесей приводит к резкому уменьшению эмиссии ускорителей, благодаря тому, что любой органический кристалл формируется по принципу плотной упаковки молекул [6] и в них отсутствует связующее вещество. После гранулирования такого расплава сублимация происходит только с поверхности гранул, тогда как до расплавления сублимация происходила с поверхности мелких частиц ускорителя. В результате сублимация, а также летучесть уменьшаются более чем на порядок.

Поскольку транспортировка и хранение токсичных ускорителей происходит во времени, то герметичность тары для их хранения имеет большое значение для уменьшения негативного воздействия

на человека в производственных помещениях. Немаловажным является выбор тары в соответствии с давлением насыщенных паров ускорителей.

Как видно из результатов проведенных исследований, вышеприведенные способы уменьшения сублимации позволяют значительно сократить вышеперечисленные нежелательные явления, приводящие к загрязнению окружающей среды за счет эмиссии высокотоксичных ускорителей серной вулканизации каучуков.

Литература

- 1 Л.Х. Каримова. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Казанский Государственный Технологический ун-т, Казань, 2010. 15 с.
- 2 Ф.А. Махлис, *Терминологический справочник по резине*. Химия, Москва, 1989. 400 с.
- 3 Б.Н. Горбунов, А.Н. Белкин, Н.Н. Козова, В кн. *Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее*. Мир, Москва, 2011. С. 83-84.
- 4 Л. Х. Каримова, Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов. *Вестник Казанского Технологического Университета*, 12, 12, 37-42 (2006).
- 5 Л. Х. Каримова, Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов. *Вестник Казанского Технологического Университета*, 8, 12, 45-48 (2009).
- 6 М. М. Донская, Ю. А. Хазанова, В. Г. Фроликова, С. М. Канун. *Химия в интересах устойчивого развития*, 1, 6, 207-211 (1993).

© Л. Х. Махмутова – асп. каф. инженерной экологии КНИТУ, liliya2707@yandex.ru; Э. А. Мухутдинов – д.х.н., проф. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ; А. А. Мухутдинов – д.х.н., проф. каф. инженерной экологии КНИТУ.