

О. А. Сольяшинова, И. С. Баязитова, А. А. Мухутдинов,
Э. А. Мухутдинов

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБЛИМАЦИИ И ЛЕТУЧЕСТИ УСКОРИТЕЛЕЙ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Ключевые слова: Сублимация, шинные смеси, экологизация технологий.

Проведены исследования сублимации и летучести ингредиентов шинных резиновых смесей. Показано, что заметное загрязнение атмосферы шинного предприятия происходит за счет сублимации.

Keywords: sublimation, tire rubber compounds, greening technologies.

There is investigated the sublimation and the volatility of the ingredients of tire rubber compounds in this article. It is shown that significant air pollution of industrial enterprise producing tire rubber is due to sublimation.

В атмосферу предприятий по производству эластомерных композиций поступает значительное количество взвешенных загрязняющих веществ, что делает актуальной проблему экологизации технологий подготовительного производства РТИ и шин. При этом не учитывается сублимация, летучесть, диффузия и миграция ингредиентов серной вулканизации эластомерных композиций. Для восполнения данного пробела впервые количественно определена эмиссия ускорителей, подробно рассмотрена далее.

Проведены исследования сублимации и летучести широко применяемых ускорителей серной вулканизации эластомерных композиций: тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), N-циклогексил, 2-бензтиазолилсульфенамид (ЦБС), дибензтиазолилдисульфид (ДБТД) и меркаптобензтиазол (МБТ), – индивидуально и их смесей с оксидом цинка в соотношении 1:1, а так же предварительно расплавленных и гранулированных бинарных смесей названных ингредиентов.

Летучесть является термодинамической величиной, которая служит для описания свойств реальных газовых смесей, называемой фугитивностью [1].

Сублимация представляет собой процесс отрыва молекул с поверхности кристаллического вещества с последующим улетучиванием в окружающую атмосферу. Такой отрыв происходит вследствие возникновения градиента концентраций между кристаллическим веществом и окружающим его воздухом даже без нагревания.

Различают следующие факторы, влияющие на вышеуказанный процесс: мольный объем, молекулярная масса, межмолекулярные взаимодействия, полярность молекулы, степень кристалличности, дефектность кристаллов, агрегатное и фазовое состояние вещества и др. [2].

Кроме того, на улетучивание компонентов оказывают влияние внешние условия, такие как: температура, давление, добавление или присутствие другого компонента, влажность воздуха и другие. Однако, наибольшее влияние оказывает мольный объем ингредиента [3].

Проведенными расчетами найдено, что минимальное значение мольного объема характерно для МБТ - $111,50 \text{ см}^3/\text{моль}$, максимальное значение -

для комплексообразователя стеарата цинка (СтЦ) - $573,64 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Проведены исследования кинетики летучести исходных ускорителей серной вулканизации в порошкообразном состоянии. По величине мольных объемов ингредиенты располагаются в ряд: ДБТД > ЦБС > ТМТД > МБТ > ZnO.

Наибольшей способностью к выделению и отрыву молекул с поверхности вещества обладает ДБТД ($\approx 0,35 \%$), наименьшей - ТМТД ($\approx 0,12 \%$), а ЦБС ($\approx 0,18 \%$) и МБТ ($\approx 0,15 \%$) занимают среднее положение. Если принять за относительную летучесть значение для ТМТД, равным единице, то значения для СтЦ, ЦБС, ДБТД, МБТ будут следующие соответственно: 15,8; 2,9; 1,5; 1,25.

Полученные результаты показывают, что чем больше мольный объем, тем больше летучесть. Данное обстоятельство объясняется большим значением поверхности для сублимации молекул, что хорошо согласуется с расчетными значениями мольных объемов ускорителей серной вулканизации.

Последние в процессах приготовления эластомерных композиций подвергаются воздействию высоких температур, достигающих 200°C и более. Для исследования качественных и количественных превращений в физико-химических процессах, протекающих в системах, применяются методы дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов.

В процессе исследования образцов исходных компонентов было установлено, что кривые ТГА ДБТД, МБТ до температуры 220°C характеризуется лишь наличием эндотермических эффектов плавления. Процессы деструкции, сопровождающиеся выделением летучих и соответственным изменением кривых ТГА, наблюдаются при температурах 250°C и выше. Максимальное значение потери массы для МБТ при данной температуре не превышает 5% , а для ДБТД – 1% . В отличие от них на ДТА-зависимостях ЦБС и ТМТД после плавления кристаллической фазы образцов появляются эндо- и экзоэффекты разложения и окисления образующихся продуктов. По изменению зависимостей ТГА видно (рис. 1), что при температуре 160°C потеря массы для ЦБС составляет 5% от исходной. С повышением

температуры до 200°C потеря массы увеличивается лишь до 6 % от исходной, что объясняется образованием в процессе его распада соединений, устойчивых к действию температуры.

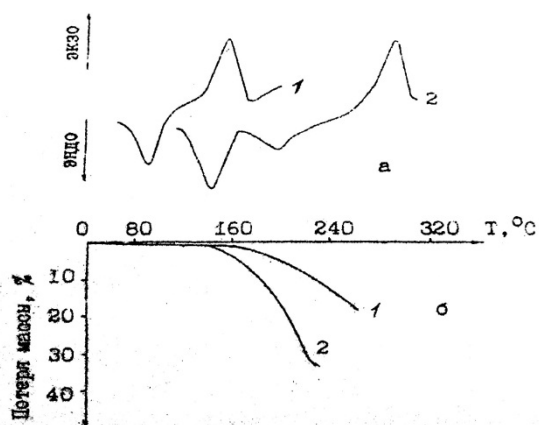


Рис. 1 – Зависимости ДТА (а) и ТГА (б) кристаллических ускорителей серной вулканизации (1 – ЦБС, 2 – ТМТД)

В случае ТМТД сопоставление эндо- и экзотермических эффектов на кривых изменения значений ДТА с изменением массы в зависимости от температуры свидетельствует о начале разложения названного ускорителя сразу после плавления при 150°C с интенсивным выделением летучих продуктов.

Уменьшение массы ТМТД при нагревании обусловлено выделением сероуглерода, серы, тиомочевины и тетраметилтиурамполисульфидов [4]. Отсюда следует, что уменьшение массы ТМТД при нагревании обусловлено выделением сероуглерода, представляющим экологическую опасность на предприятии (сероуглерод токсичен, поражает нервную и сердечно-сосудистую системы; ПДК в воздухе рабочей зоны 1 мг/м³, в атмосферном воздухе 0,005 мг/м³, пожароопасен [5]). При более высоких температурах происходит замедление уменьшения массы образца, обусловленное накоплением нелетучих продуктов разложения и их окислением кислородом воздуха, что подтверждается появлением экзотермического эффекта с максимумом в области 300°C.

Рассмотрим рисунок 2, где представлены зависимости изменения летучести механических смесей ускорителей с ZnO в соотношении 1:1. Большей способностью к выделению в окружающую среду обладает механическая смесь МБТ и ZnO, наименьшей – ЦБС с ZnO.

По всей видимости, при механическом смешении исходных ускорителей с оксидом цинка происходит их взаимодействие, приводящее к разрыхлению и образованию составов, затрудняющих выделение молекул из системы. Следовательно, при соответствующей корректировке рецептуры эластомерных композиций можно использовать в качестве ускорителя композиции различных компонентов с оксидом цинка в массовом соотношении 1:1.

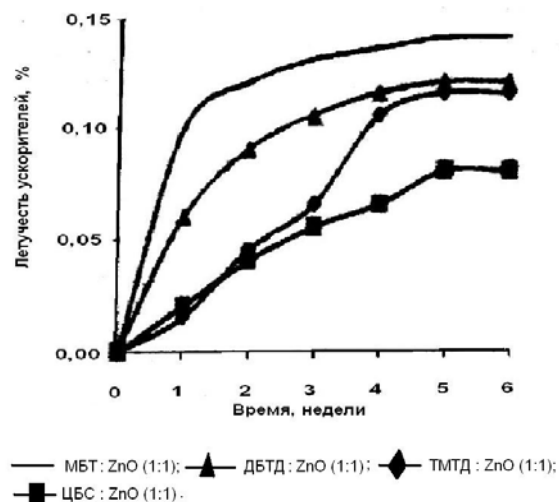


Рис. 2 — Кривые изменения летучести механических смесей ускорителей с оксидом цинка в соотношении 1:1

Так, летучесть ЦБС составляет $\approx 0,18\%$, тогда как в смеси с ZnO (1:1) данный показатель уменьшается до 0,08%. Предположительно, уменьшение последней обусловлено адсорбцией их молекул на поверхности частиц оксида цинка.

Анализируя результаты проведенных исследований, отмечено, что существенное влияние на вышеуказанный процесс оказывает мольный объем. По представленным данным уменьшение летучести ускорителей может быть достигнуто при их смешении с ZnO. Получение таких композиций в промышленных условиях не представляет трудностей. Данный факт позволяет уменьшить эмиссию исходных компонентов, снижая тем самым экологическую опасность производства эластомерных композиций.

Знание давления насыщенных паров позволяет создать условия транспортировки и хранения ускорителей с достижением минимального выделения их молекул в окружающую среду, что имеет большую значимость с точки зрения улучшения экологической ситуации в производстве эластомерных композиций.

С применением эмпирической формулы:

$$L = 16 \cdot M \cdot P / (273 + T), \text{ мг/см}^3 \quad (1)$$

где L – летучесть компонента из единицы объема, мг/см³; M – молекулярная масса вещества, г/моль; P – давление насыщенных паров, мм.рт.ст; T – температура исследования образца, °C, проведены расчеты давления насыщенных паров ускорителей (табл. 1).

При этом бралось значение летучести, определенное экспериментально, и по ним рассчитывалось давление насыщенных паров исходных компонентов.

Ход расчета более подробно показан на примере ТМТД в исходном состоянии, потеря масс которого составила 0,0024 г ($\approx 0,12\%$). Полученную величину переводим в мг/см³:

$$L = (m_{\text{исх}} - m_{\text{кон}}) \cdot p \cdot 10^6 / m_{\text{исх}} \cdot 10^3, \quad (2)$$

где: $m_{исх}$ - масса исходного образца, г; $m_{кон}$ - масса образца после проведения эксперимента, г; ρ - плотность, г/см³.

В результате расчета по формуле (2) получено значение летучести, равное 1,8334 мг/см³. Подставляя экспериментальные значения из формулы (2) в формулу (1), определяем давление насыщенных паров:

$$P = (273+T) \cdot L / (16 \cdot M), \text{ мм.рт.ст.} \quad (3)$$

получим:

$$P = (273+20) \cdot 1,8334 / (16 \cdot 240,44) = 0,1396 \text{ мм.рт.ст.}$$

Аналогично расчет проводится для остальных компонентов. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты расчета давления насыщенных паров компонентов серных вулканизирующих систем

Ингредиенты	M, г/моль	ρ , г/см ³	L, %	L, мг/см ³	P, мм.рт.ст
ТМТД	240,44	1,53	0,1198	1,8334	0,1396
ЦБС	264,42	1,50	0,1799	2,6986	0,1868
ДБТД	332,5	1,80	0,3494	6,2896	0,3464
МБТ	167,26	1,501	0,1500	2,2497	0,2463
СтЦ	631	1,10	1,9145	21,0597	0,6112
ZnO	81,37	5,64	0,1050	5,9211	1,3326

В табл. 1: M - молекулярная масса вещества, г/моль; ρ - плотность, г/см³; L - летучесть компонента, %; L - летучесть компонента из единицы объема, мг/см³; P - давление насыщенных паров, мм.рт.ст.

Оказалось, что наименьшее давление насыщенных паров характерно для ТМТД. Значимость приведенного расчета заключается в том, что при этом учитывается молекулярная масса компонентов. Наблюдается некоторая зависимость между вышеуказанной величиной, молекулярной массой и летучестью компонентов. Чем больше молекулярная масса, тем меньше давление насыщенных паров, и, наоборот, чем больше потеря массы компонента, тем данная величина больше.

Значение давления насыщенных паров ускорителя свидетельствует о том, что выделение его молекул из кристаллического порошка будет продолжаться до тех пор, пока давление над веществом не достигнет значений, представленных в таблице 1. Следовательно, для уменьшения эмиссии ускорителей необходимо их хранение в плотных полиэтиленовых мешках.

Также проведены расчеты плотности насыщенных паров ускорителей, предполагая, что в газообразном состоянии один моль ускорителя будет занимать объем 22,4 л при 273 °С и 24,2 л при 298°С. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод, что пары исследуемых ускорителей вулканизации значительно превышают плотность воздуха. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что при отсутствии соответствующей вытяжной вентиляции в процессах хранения ингредиентов на складах могут образоваться такие высокие концентрации их паров, которые будут более опасны, чем ПДК пыли в рабочей зоне [6]. Пыль ускорителей может быть уловлена с применением рукавных фильтров, тогда как сублимировавшие молекулы в составе вентиляционных газов попадут в окружающую среду в виде поллютанта атмосферы. Исходя из того факта, что частицы пыли ускорителей являются источниками сублимации его молекул, можно предположить вторичное загрязнение атмосферы за счет перехода твердого вещества в газообразное, более опасное для человека состояние. Поэтому ингредиенты должны храниться в герметичной таре и хорошо вентилируемых помещениях.

Таблица 2 - Плотности насыщенных паров компонентов серных вулканизирующих систем по отношению к воздуху

Ингредиенты	M, г/моль	ρ , г/л	ρ_v	L, %	L, мг/см ³
воздух	29	1,197 0	1	-	-
ТМТД	240,44	9,9244	8,2911	0,1198	1,8334
ЦБС	264,42	10,9142	9,1179	0,1799	2,6986
ДБТД	332,50	13,7242	11,4655	0,3494	6,2896
МБТ	167,26	6,9038	5,7676	0,1500	2,2497
СтЦ	631	26,0451	21,7586	1,9145	21,0597
ZnO	81,37	3,3586	2,8059	0,1050	5,9211

В табл. 2: молекулярная масса вещества, г/моль; ρ - плотность в газообразном состоянии, г/л; ρ_v - плотность по отношению к воздуху; L - летучесть компонента, %; L - летучесть компонента из единицы объема, мг/см³.

Проведенные исследования сублимации и летучести веществ позволяют заключить, что существующие нормативы ПДКр.з. для рассмотренных ускорителей, разработанные для пылевидных выбросов, не учитывают их молекулярное состояние. Поэтому появляется необходимость в корректировке нормативов ПДКр.з для ускорителей серной вулканизации каучуков.

Литература

1. Л. Х. Каримова, Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов. Вестник Казанского Технологического Университета, 6, 37-42 (2006).
2. Д. Р. Шагиева, О. А. Сольяшинова, А. А. Мухутдинов. Вестник Казанского Технологического Университета, 15, 13, 102-105 (2012).
3. А. А. Мухутдинов, А. А. Нелюбин, Р. С. Ильясов, Г. М. Ищенко, В. Н. Зеленова, В. кн. «Экологические

- аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин». Фэн, Казань, 1999. С. 60-72.
4. А. А. Мухутдинов, Э. А. Мухутдинов, Л. Х. Каримова, О. А. Сольяшинова. *Вестник Казанского Технологического Университета*, 9, 7-16 (2011).
5. *Вредные вещества в химической промышленности. Органические вещества: новые данные с 1974 по 1984 гг.* Химия, Ленинград, 1985. С. 235-237;
6. B. Spiegelhalder, R. Preussmann, *Carcinogenesis*, 4, 9, 1147-1152 (1983).

© **О. А. Сольяшинова** – к.х.н., доц., каф. инженерной экологии КНИТУ; **И. С. Баязитова** – асп. той же кафедры, irinabayazitova@mail.ru; **Э. А. Мухутдинов** – д.х.н., проф. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, wtiger@mail.ru, **А. А. Мухутдинов** - д.х.н., проф. каф. инженерной экологии КНИТУ.