ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ НОВОГО ОЛИГОЭФИРАМИДА

Вохмянин М.А., лаборант,
Веснин Р.Л., кандидат технических наук,
Вятский государственный университет

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90115

Аннотация: *в работе исследовано влияние кислорода воздуха и нескольких катализаторов на процесс аминолитической деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов (моноэтаноламина и триэтаноламина) при атмосферном давлении и конвективном нагреве. Полученный в результате деструкции ПЭТ диамид терефталевой кислоты использован в качестве мономера в реакции гомофункциональной поликонденсации. Получен новый олигоэфирамида, содержащий в своём строении ароматическое кольцо, две амидные и гидроксильные группы. Определена его молекулярная масса вискозиметрическим способом. Предложено использование полученного олигоэфирамида в качестве пластификатора в полярных эластомерных композициях на основе смеси бутадиен-нитрильных каучуков БНКС-40 и БНКС-28. Продемонстрировано влияние на кинетику серной вулканизации, вязкость сырых резиновых смесей. Выявлено ускорение процесса вулканизации, а также снижение вязкости резиновых смесей, что способствует снижение энергетических затрат на переработки и формование изделий. Обосновано изменение упругопрочностных показателей вулканизованных резин. Проведено сравнение резиновых смесей с олигоэфирамидом и пластификаторами дибутилфталат, диоктилфаталат и дибутилсебацинат. При введение олигоэфирамида терефталевой кислоты увеличивается относительное удлинение при разрыве на 50-70 процентов. Применение полученного олигоэфирамида в качестве пластификатора имеет преимущество, относительно выбранных пластификаторов сравнения, а именно, отсутствие «выпотевания» на поверхность изделий при хранении ввиду более высокой молекулярной массы олигоэфирамида.*

Ключевые слова: *аминолиз полиэтилентерефталата, отходы полиэтилентерефталата, полярные эластомерные композиции, пластификатор*

ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON BUTADIENE-NITRILE RUBBERS WITH THE ADDITION OF A NEW OLIGOESTERAMIDE

Vokhmyanin M.A., Laboratory Assistant,
Vesnin R.L., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Vyatka State University

Abstract: *the effect of air oxygen and several catalysts on the process of aminolytic destruction of polyethylene terephthalate by a mixture of amino alcohols (monoethanolamine and triethanolamine) at atmospheric pressure and convective heating is investigated. The terephthalic acid diamide obtained as a result of PET degradation is used as a monomer in the homofunctional polycondensation reaction. A new oligoesteramide containing an aromatic ring, two amide and hydroxyl groups in its structure was obtained. Its molecular weight was determined by a viscometric method. The use of the obtained oligoesteramide as a plasticizer in polar elastomeric compositions based on a mixture of butadiene-nitrile rubbers BNKS-40 and BNKS-28 is proposed. The effect on the kinetics of sulfur vulcanization and the viscosity of raw rubber mixtures is demonstrated. The acceleration of the vulcanization process has been revealed, as well as a decrease in the viscosity of rubber compounds, which contributes to a reduction in energy costs for processing and molding products. The change of elastic-strength parameters of vulcanized rubbers is substantiated. Comparison of rubber mixtures with oligoesteramide and plasticizers dibutyl phthalate, dioctyl phatalate and dibutylsebacinate was carried out. With the introduction of terephthalic acid oligoesteramide, the elongation at break increases by 50-70 percent. The use of the obtained oligoesteramide as a plasticizer has an advantage relative to the selected comparison plasticizers, namely, the absence of "sweating" on the surface of the products during storage due to the higher molecular weight of oligoesteramide.*

Keywords*: aminolysis of polyethylene terephthalate, polyethylene terephthalate waste, polar elastomeric compositions, plasticizer*

Введение

Полимерная упаковка являются одними из самых распространенных отходов производства и потребления. Количество полимерных отходов растет с каждым годом и исчисляется миллионами тон. Одним из самых широко используемых полимеров в качестве упаковочного материала является полиэтилентерефталат (ПЭТ, ПЭТФ). Его распространенность обусловлена отличными барьерными свойствами, что особенно важно для хранения газированных напитков [1-3].

Последние десятилетия активно развиваются направления разработки и улучшения технологий утилизации и рециклинга твердых бытовых и промышленных отходов термопластов. Основным упором в таких исследованиях является рассмотрение твердых бытовых отходов в качестве потенциально ценных источников сырья для различных отраслей промышленности, в частности полимерной отрасли [3, 4]. Таким образом, можно сказать, что сейчас существует и нарастает тренд на создание разного рода технологий переработки отходов, который обусловлен загрязнением окружающей среды, а также потенциальным рассмотрением в качестве источников сырья отходов производства и потребления, в частности отходов пластмасс [5, 6].

Имеются исследования, направленные на переработку отходов полиэтилентерефталата при помощи смеси аминов или аминоспиртов – аминолиз, результатом которого является низкомолекулярное соединение, в строении которого имеется ароматическое ядро, две амидные и гидроксильные группы (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамид) [7, 8]. Ввиду указанного строения полученный диамид терефталевой кислоты может выступать в качестве мономера в реакции гомофунк-

циональной поликонденсации с получением олигоэфирамида [5].

Указанное направление утилизации пластиковых отходов позволяет снижать загрязнение окружающей среды, так и расширить ингредиентную базу полимерных композиционных материалов [9, 10].

Оценка влияния нового полученного олигоэфирамида на основе диамида терефталевой кислоты проводилась в резиновых смесях на основе каучуков БНКС-40 и БНКС-28 в сравнении с пластификаторами ДБФ, ДОФ и ДОС. Вклад в физико-механические и физико-химические свойства вулканизатов, может быть обусловлен строением полученного олигоэфирамида [11-15].

Материалы и методы исследования

Исходными компонентами при получении N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида выступали: ПЭТ-флекс, с размером частиц не более 5 миллиметров, моноэтаноламин и триэтаноламин (технические), производства «Казаньоргсинтез». Аминолитическое разложение ПЭТ частиц проводилось с различными катализаторами, в инертной среде и в присутствии кислорода, при двух различных температурах.

Олигоэфирамид был получен по основным принципам получения полиэфиров реакцией поликонденсации, где в качестве побочного продукта выступал моноэтаноламин. Остаточное давление составляло 20-30 миллиметров ртутного столба, время 20 минут. Во время реакции осуществлялся ступенчатый нагрев от 180 до 220 градусов Цельсия.

Для изготовления резиновых смесей были использованы бутадиен-нитрильные каучуки двух марок БНКС-40 АМН и БНКС-28АМНпроизводства компании ОАО «Красноярский завод синтетического каучука» (ТУ 38.30314-2006). Рецептура смеси сравнения представлена в табл. 1.

Таблица 1

Рецептура смеси сравнения

Ингредиенты	Масс. ч. на 100 масс.ч. каучука, масс. ч.
БНКС-40АМН	25
БНКС-28АМН	75
Белила цинковые	4
Канифоль	2
П-803	20
П-324	21,1
Ацетонанил Р	2
ДБФ	5,8
Сульфенамид Ц	0,7
Сера	2,12
Итого	157,72

Резиновые смеси с добавлением олигоэфирамида, а также смесь сравнения, изготовлены в лабораторном микросмесителе с объёмом загрузочной камеры 100 мл, производства ООО "Полимермаш Групп", с последующей развальцовкой на вальцах. Изготовление сырых резиновых смесей производилось в идентичных режимах. Суммарное время смешения 17-20 минут.

Исследование кинетики вулканизации осуществлялось на реометре Moving Die Rheometer, производства "Prescott Instruments Ltd". Температурно-временной режим 160°C, 30 минут.

Изучение упруго-прочностных характеристик, полученных вулканизатов проводилось на разрывной машине AG-X 5 kN, производства "Shimadzu".

Результаты и обсуждения

Аминолитическая деструкция полиэтилентерефталата

На основании ранее полученных данных [7] и обзора литературных источников проводилось сравнение активности катализаторов при аминолитической деструкции ПЭТ (рис. 1). Выбор катализаторов обусловлен их распространенностью, ценой и упоминаниями в литературе по данной тематике. Выбранные катализаторы являются одними из самых распространенных при проведении процесса аминолиза ПЭТ в случае использования индивидуальных аминов и аминоспиртов.

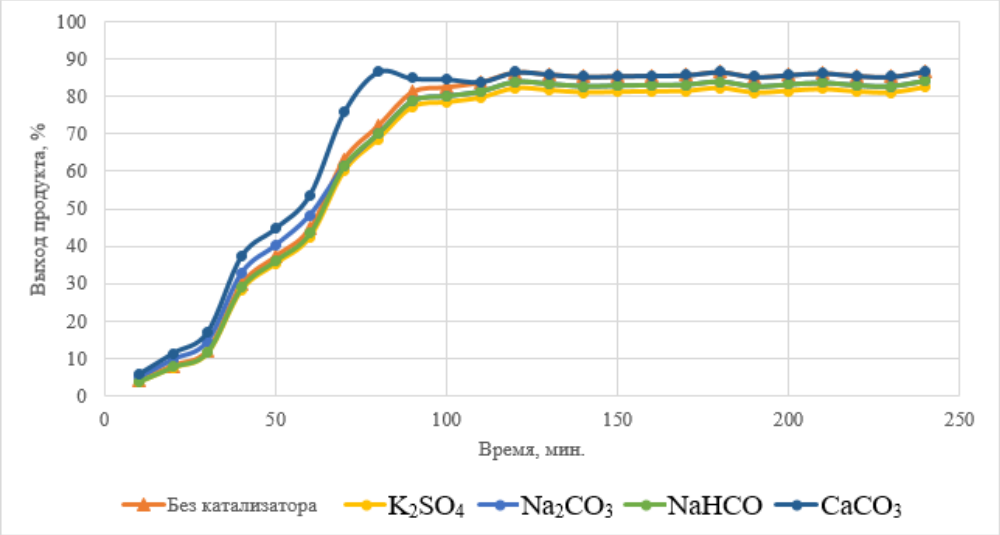

Рис. 1. Сравнение активности катализаторов в процессе аминолитической деструкции ПЭТ

Анализируя данные по изучению эффективности катализаторов можно сказать, что наибольший ускоряющих эффект вызывает применение карбоната кальция. Сульфат калия, карбонат и гидрокарбонат натрия продемонстрировали незначительное ускорение процесса, в диапазоне погрешности эксперимента.

Проводилось сравнение скорости деструкции частиц ПЭТ при наличии и отсутствии кислорода воздуха (рис. 2). В качестве инертной среды использовался азот.

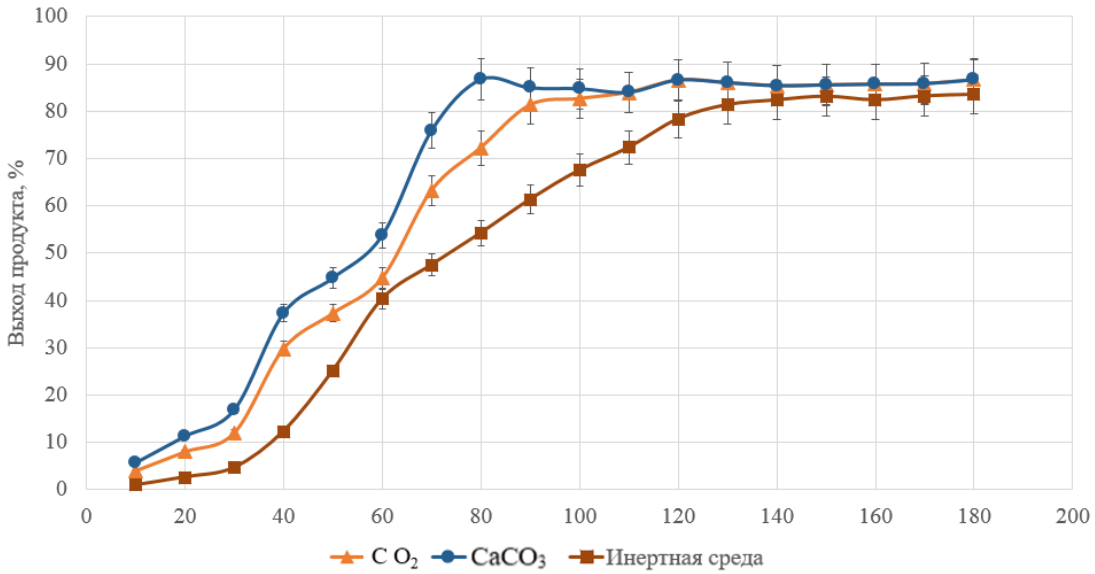

Рис. 2. Кинетика деструкции полиэтилентерефталата в присутствии кислорода воздуха, в инертной среде, с применением наиболее активного катализатор

При наличии в реакционной массе кислорода воздуха процесс ускоряется, относительно инертной среды. Предположительное это связано с частичным окислением частиц ПЭТ и первичной деструкции, что в дальнейшем способствует ускорению диффузии аминоспиртов в частицы полиэтилентерефталата.

Получение олигоэфирамида

После изучения химической структуры N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида, а именно из-за наличия двух концевых гидроксильных групп, выдвинуто предположение о возможности его использования в качестве мономера в реакции поликонденсации. Используя основные подходы и принципы проведения реакций поликонденсаций с получением сложных олиго- и полиэфиров проведена реакция с использованием полученного диамида терефталевой кислоты.

При проведении процесса поликонденсации получено новое олигомерное соединение. Наблюдалась повышенная вязкость расплава, изменение цвета расплава в ходе протекания реакции от полупрозрачного до светло-коричневого, а также конденсация паров побочного продукта в отводной трубке. Визуально продукт представлял собой вязкую смолу, которая кристаллизуется при комнатной температуре.

При исследовании растворимости полученного олигоэфирамида выявлена растворимость только в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, с прохождением через стадию набухания. Плавление полученного олигоэфирамида наблюдалось в диапазоне температур от 80 до 90 градусов Цельсия. Такой температурный диапазон плавления позволяет изготавливать резиновые смеси с добавлением олигоэфирамида при стандартных температурах смешения.

Эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука

Олигоэфирамид вводился в качестве частичной, либо полной замены пластификаторов ДБФ, ДОФ и ДОС в эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука (табл. 2).

Таблица 2

Эластомерные композиции с добавлением олигоэфирамида

Ингредиенты	Масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, масс. ч.				
	1	2	3	4	5
БНКС-40АМН	25	25	25	25	25
БНКС-28АМН	75	75	75	75	75
Белила цинковые	4	4	4	4	4
Канифоль	2	2	2	2	2
П-803	20	20	20	20	20
П-234	51,1	51,1	51,1	51,1	51,1
Ацетонанил Р	2	2	2	2	2
ДБФ	2,9	-	5,8	-	-
ДОФ	-	-	-	2,9	-
ДОС	-	-	-	-	2,9
Сульфенамид Ц	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Сера	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
оЭА	2,9	5,8	-	2,9	2,9
Итого	187,72	187,72	187,72	187,72	187,72

Кинетика вулканизации резиновых смесей

Изучение кинетики вуканизации проходило в одинаковых условиях, с целью выявления влияния введенного олигоэфирамида. Кроме этого, оценивались минимальный и максимальный крутящего момент ротора. В табл. 3 приведены основные характеристики кинетики серной вулканизации.

Таблица 3

Вулканизационные характеристики исследуемых резин

Смесь	$T_{10\%}$, сек	$T_{50\%}$, сек	$T_{90\%}$, сек	M_L, дН·м	M_H, дН·м
Смесь сравнения	154	254	1485	0,88	17,00
1	123	231	1321	1,04	20,49
2	101	213	1204	1,00	20,16
3	145	234	1495	0,75	15,50
4	124	214	1351	0,80	15,61
5	125	217	1324	0,60	14,76

Кинетика вулканизации приготовленных смесей имеет схожий характер, а именно, малым индукционным периодом, близкими оптимумами вулканизации и отсутствие реверсии [8, 9].

При введении олигоэфирамида в резиновую смесь в количестве 5,8 массовых частей наблюдалось сокращение параметра T_{90}, что говорит о том, что процесс вулканизации ускорился. При чем аналогичная картина наблюдалась и при меньших дозировках олигоэфирамида.

Подводя промежуточные итоги, по влиянию нового компонента на технологические свойства эластомерных композиций можно сказать, что олигоэфирамид может частично выступать в качестве ускорителя серной вулканизации малой активности. Такое поведение обусловлено, как строение олигоэфирамида, так и остаточным количеством моноэтаноламина в продукте поликонденсации.

Упруго-прочностные свойства резин

При рассмотрении влияния олигоэфирамида на эксплуатационные свойства, а именно на упруго-прочностные, можно отметить увеличение относительного удлинения при разрыве, который становится соизмерим со смесями с распространенными пластификаторами (диоктилфталат и диоктилсебацинат), что говорит о том, что олигоэфирамид оказывает пластифицирующее действие в резиновых смесях. Кроме этого, пластифицирующее действие подтверждается и данными из табл. 4, а именно изменением разницы между максимальным и минимальным крутящим моментов, что говорит о снижении вязкости сырых резиновых смесей.

Таблица 4

Упруго-прочностные характеристики вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков

Смесь	Смесь сравнения	1	2	3	4	5
Условная прочность, МПа	15,7	15,2	14,5	15,3	14,2	13,9
Относительное удлинение при разрыве, %	280	320	360	310	330	320

Уменьшение показателя условной прочности при разрыве может быть обусловлено недостаточно равномерным распределением олигоэфирамида в матрице полимера, что приводит к наличию дефектов в объеме материала. Указанный недостаток может быть устранен путем изменения режимов приготовления эластомерных композиций, а именно температурно-временных режимов.

Заключение

В работе удалось провести оценку влияния некоторых видов катализаторов на процесс аминолитической деструкции полиэтилентерефталата. Оценить влияние кислорода воздуха на кинетику деструкции. Выявлено, что в инертной среде, без доступа кислорода воздуха, процесс аминолиза полиэтилентерефталата идет медленнее.

Синтезирован новый олигоэфирамид на основе продукта аминолитической деструкции ПЭТ (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида) и показана его эффективность при использовании в эластомерных композициях на основе полярных каучуков с целью регулирования технологических и эксплуатационных характеристик.

Олигоэфирамида в полярных эластомерных композициях может выступать в качестве олигомерного пластификатора, что приводит к снижению вязкости сырых резиновых смесей, а также увеличению относительного удлинения при разрыве. Кроме этого, стоит отметить преимущество использования олигомерных пластификаторов, а именно то, что скорость диффузии на поверхность эластомерных изделий в таком случае будет значительно ниже, относительно низкомолекулярных пластификаторов – дибутилфталат, диоктилфталат и диоктилсебацинат.

Литература

1. Teotia M., Tarannum N., Soni R.K. Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: Their characterization and DFT study // Journal of Applied Polymer Science. 2017. № 31. P. 45153.

2. Guo Z., Lindqvist K., Mottedela H. An efficient recycling process of glycolysis of PET in the presence of a sustainable nanocatalyst // Journal of Applied Polymer Science. 2018. № 32. P. 46285.

3. Bäckström E., Odelius K., Hakkarainen M. Ultrafast microwave assisted recycling of PET to a family of functional precursors and materials // European Polymer Journal. 2021. № 151. P. 110441.

4. George N., Kurian T. Sodium carbonate catalyzed aminolytic degradation of PET // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. 2016. № 3. P. 153 – 168.

5. Yun X., Xin-Yi Y., Dun-Hong G. et al. Preparation and characterization of waterborne alkyd-amino baking coatings based on waste polyethylene terephthalate // Royal Society open science. 2020. Vol. 7. № 1. P. 191447.

6. Fukushima K., Jones G.O., Horn H.W. et al.Formation of bis-benzimidazole and bis-benzoxazole through organocatalytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) and its mechanism // Polymer Chemistry. 2020. Vol. 11. № 30. P. 4904 – 4913.

7. Веснин Р.Л., Алалыкин А.А., Вохмянин М.А. Технология утилизации отходов полиэтилентерефталата с получением амида терефталевой кислоты // Известия высших учебных заведений. Серия: «Химия и химическая технология». 2020. № 2. С. 99 – 104.

8. Sreeram A., Leng Z., Padhan R.K., Qu X. Eco-friendly paving materials using waste PET and reclaimed asphalt pavement // HKIE Transactions. 2018. Vol. 25. № 4. P. 237 – 247.

9. Шыхалиев К.Ф. Получение резины на основе бутадиен-нитрильного каучука, поливинилхлорида и их модификацией с деревянным камнем // Вестник науки и образования. 2017. № 9. С. 10 – 14.

10. Лившиц А.Б., Мингазов А.Ш., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Егоров Е.Н., Старухин Л.П. Маслобензостойкая морозостойкая резиновая смесь // Патент России № 2633892C1. 2017. Бюл. № 29.

11. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Технологические добавки для маслобензостойких резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 6. С. 41 – 46.

12. Шилов И.Б., Веснин Р.Л., Широкова Е.С., Козулин Д.А. Исследование резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Advanced science. 2017. № 4. С. 10.

13. Дулина О.А., Тарасенко А.Д., Буканов А.М., Ильин А.А. Влияние способа выделения каучука из латекса на свойства эластомерных материалов на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Тонкие химические технологии. 2017. № 4. С. 85 – 90.

14. Бочкарев Е.С., Сидоренко Н.В., Буравов Б.А., Медников С.В., Тужиков О.О. Влияние типа вулканизующей группы на свойства вулканизатов на основе бутадиенитрильного каучука // Известия волгоградского государственного технического университета. 2019. № 5. С. 113 – 118.

15. Усс Е.П., Шашок Ж.С., Касперович А.В., Карманова О.В. Влияние модифицирования эластомерных композиций в среде полиэтиленоксидов на их стойкость к действию минеральных масел // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2017. № 1. С. 242 – 247.

References

1. Teotia M., Tarannum N., Soni R.K. Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: Their characterization and DFT study. Journal of Applied Polymer Science. 2017. № 31. P. 45153.

2. Guo Z., Lindqvist K., Mottedela H. An efficient recycling process of glycolysis of PET in the presence of a sustainable nanocatalyst. Journal of Applied Polymer Science. 2018. № 32. P. 46285.

3. Bäckström E., Odelius K., Hakkarainen M. Ultrafast microwave assisted recycling of PET to a family of functional precursors and materials. European Polymer Journal. 2021. № 151. P. 110441.

4. George N., Kurian T. Sodium carbonate catalyzed aminolytic degradation of PET. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. 2016. № 3. P. 153 – 168.

5. Yun X., Xin-Yi Y., Dun-Hong G. et al. Preparation and characterization of waterborne alkyd-amino baking coatings based on waste polyethylene terephthalate. Royal Society open science. 2020. Vol. 7. № 1. P. 191447.

6. Fukushima K., Jones G.O., Horn H.W. et al.Formation of bis-benzimidazole and bis-benzoxazole through organocatalytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) and its mechanism. Polymer Chemistry. 2020. Vol. 11. № 30. P. 4904 – 4913.

7. Vesnin R.L., Alalykin A.A., Vohmjanin M.A. Tehnologija utilizacii othodov polijetilentereftalata s poluchenie amida tereftalevoj kisloty. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Serija: «Himija i himicheskaja tehnologija». 2020. № 2. S. 99 – 104.

8. Sreeram A., Leng Z., Padhan R.K., Qu X. Eco-friendly paving materials using waste PET and reclaimed asphalt pavement. HKIE Transactions. 2018. Vol. 25. № 4. P. 237 – 247.

9. Shyhaliev K.F. Poluchenie reziny na osnove butadien-nitril'nogo kauchuka, polivinilhlorida i ih modifikaciej s derevjannym kamnem. Vestnik nauki i obrazovanija. 2017. № 9. S. 10 – 14.

10. Livshic A.B., Mingazov A.Sh., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Egorov E.N., Staruhin L.P. Maslobenzostojkaja morozostojkaja rezinovaja smes'. Patent Rossii № 2633892S1. 2017. Bjul. № 29.

11. Egorov E.N., Ushmarin N.F., Kol'cov N.I. Tehnologicheskie dobavki dlja maslobenzostojkih rezin na osnove butadien-nitril'nyh kauchukov. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Himija i himicheskaja tehnologija. 2021. T. 64. № 6. S. 41 – 46.

12. Shilov I.B., Vesnin R.L., Shirokova E.S., Kozulin D.A. Issledovanie rezin na osnove butadi-en-nitril'nyh kauchukov. Advanced science. 2017. № 4. C. 10.

13. Dulina O.A., Tarasenko A.D., Bukanov A.M., Il'in A.A. Vlijanie sposoba vydelenija kauchuka iz lateksa na svojstva jelastomernyh materialov na osnove butadien-nitril'nyh kauchukov. Tonkie himicheskie tehnologii. 2017. № 4. S. 85 – 90.

14. Bochkarev E.S., Sidorenko N.V., Buravov B.A., Mednikov S.V., Tuzhikov O.O. Vlijanie tipa vul-kanizujushhej gruppy na svojstva vulkanizatov na osnove butadienitril'nogo kauchuka. Izvestija volgogradskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta. 2019. № 5. S. 113 – 118.

15. Uss E.P., Shashok Zh.S., Kasperovich A.V., Karmanova O.V. Vlijanie modificirovanija jelasto-mernyh kompozicij v srede polijetilenoksidov na ih stojkost' k dejstviju mineral'nyh masel. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernyh tehnologij. 2017. № 1. S. 242 – 247.