

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ЕПОКСИДУВАННЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКУ НАДМУРАШИНОЮ КИСЛОТОЮ *IN SITU*

Шаповалов Д. О., Ведь В. В., Зибайло С. М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

shapovalov.d.o@gmail.com

Епоксидування відходів натурального каучуку є перспективним методом отримання полімерів з покращеними фізико-механічними властивостями і потребує детального дослідження кінетики процесу.

Відомо, що епоксидування складається з двох стадій, є реакцією другого порядку і не залежить від гідродинаміки в реакційному апараті. Було досліджено епоксидування відходів натурального каучуку в присутності надмурашиної кислоти в якості епоксидуючого агента. Надмурашина кислота отримувалась *in situ* із суміші водних розчинів перекису водню та мурашиної кислоти. Каучуковий скрап розчинявся у нафтовому ксилолі. Процес проводили за рахунок барботування епоксидуючого агента при кипінні суміші вода-ксилол (91–96 °С) через розчин натурального каучуку.

Експериментально отримано залежність зменшення ненасиченості з часом за різних температур (рис. 1). Встановлено, що реакція проходить у кінетичній області, оскільки константа реакції  $k$  зростає експоненціально з температурою.

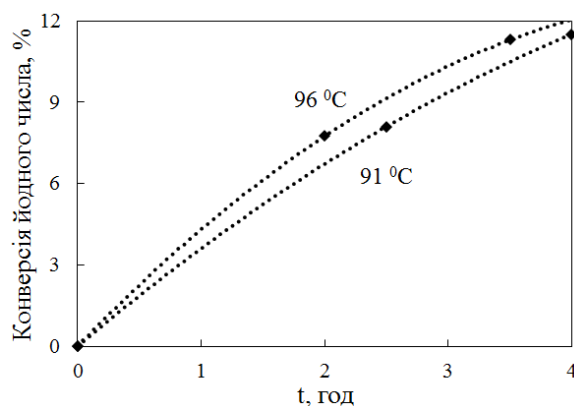


Рис. 1. Кінетика епоксидування з часом за температур 91 °С та 96 °С

Отримано кінетичне рівняння на основі наступних припущень: стадія формування надкислоти є лімітуючою; концентрація кислоти є постійною, оскільки кислота регенерується в ході другого етапу реакції; константа дисоціації не враховувалась через незначну величину.

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{O}]) \cdot [\text{НСООН}]_0,$$

де  $[\text{O}]$  – концентрація епоксидних груп, моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  – вихідна концентрація перекису водню, моль/л;  $[\text{НСООН}]_0$  – початкова концентрація мурашиної кислоти, моль/л;  $k$  – константа реакції другого порядку, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

З отриманих залежностей зменшення ненасиченості еластомера з часом та кінетичного рівняння розраховано константи швидкості реакції: при 91 °С –  $12,23 \cdot 10^{-5}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>; при 96 °С –  $13,68 \cdot 10^{-5}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, енергія активації – 5,98 ккал/моль. Розраховані при 96 °С ентальпія активації – 5,25 ккал/моль, ентропія активації – 59,59 кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, вільна енергія активації – 22 ккал/моль.