### Химическая технология

## **Chemical Technology**

**DOI**: http://doi.org/10.20914/2310-1202-2020-2-161-168 УЛК 678 
 Оригинальная статья/Research article

 Open Access
 Available online at vestnik-vsuet.ru

# Использование диамида терефталевой кислоты в резинах на основе СКН-40

Михаил А. Вохмянин	1	Vmisha7@gmail.com	0000-0003-3127-1543			
Роман Л. Веснин	1	vesninroman@mail.ru	0000-0002-8359-7871			
Вера В. Пятина	1	verapyatina@gmail.com	0000-0003-2589-5368			
Валерий A. Седых <sup>2</sup> cdxva@mail.ru						
1 Вятский Государственный университет, ул. Московская, 36, г. Киров, 610020, Россия.						

2 Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Аннотация. В представленной работе исследована кинетика аминолитической деструкции полиэтилентерефталата смесью аминоспиртов (моноэтаноламин и триэтаноламин) с получением диамида терефталевой кислоты (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамид). Реакция деструкции проводилась при атмосферном давлении и периодическом перемешивании реакционной массы с последующей очисткой продукта с помощью перекристаллизации. Выявлена зависимость выхода целевого продукта (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида) от времени и температуры реакции, а также от соотношения компонентов. Рассмотрена возможность использования диамида в качестве одного из компонентов резин для расширения ингредиентной базы в резиновой промышленности. Изучено влияние полученного диамида на кинетику вулканизации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука (СКН-40), рассмотрены физико-химические и физико-механические характеристики полученных вулканизатов. Аналогичным способом исследовано влияние олигомера, полученного поликонденсацией данного диамида терефталевой кислоты. Выбор в качестве основе каучука СКН-40 обусловлен высокой полярностью каучука и его хорошей совместимостью с полученным полярным диамидом терефталевой кислоты и олигомером на его основе. Выявлено ускоряющее действие диамида терефталевой кислоты в комбинации с 2-меркаптобензтиазолом (Каптакс) на серную вулканизацию резин на основе СКН-40 – время достижения оптимума вулканизации сокращается на 4 мин. В случае использования только диамида терефталевой кислоты, без введение 2мертаптобензтиазола, точка оптимума вулканизации смещается в сторону большего времени. Введение диамида терефталевой кислоты или его олигомера приводит к изменению физико-механических свойств резин - прочности при разрыве и удлинению при разрыве. Изучена кинетика набухания полученных резин в толуоле и бензине в течение четырехсот часов. Замечено снижение степени набухания вулканизатов в бензине при введении диамида терефталевой кислоты вместо активатора вулканизации оксида цинка. Рассмотрены возможные варианты дальнейшего применения и использования полученного диамида терефталевой кислоты и его олигомера.

Ключевые слова: диамид терефталевой кислоты, полиэтилентерефталат, аминолиз, бутадиен-нитрильный каучук, кинетика вулканизации, кинетика набухания

# The use of terephthalic acid diamide in rubbers based on NBR-40

Mikhail A. Vokhmyan	in 1	Vmisha7@gmail.com	0000-0003-3127-1543
Roman L. Vesnin	1	vesninroman@mail.ru	0000-0002-8359-7871
Vera V. Pyatina	1	verapyatina@gmail.com	0000-0003-2589-5368
Valery A. Sedykh	2	cdxva@mail.ru	

1 Vyatka State University, Moscow st., 36, Kirov, 610020, Russia

2 Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia

Abstract. In the present work, the kinetics of aminolytic degradation of polyethylene terephthalate with a mixture of amino alcohols (monoethanolamine and triethanolamine) was studied to obtain terephthalic acid diamide (N, N'-bis (2-hydroxyethyl) terephthalamide). The degradation reaction was carried out at atmospheric pressure and periodically stirring the reaction mass, followed by purification of the product by recrystallization. The dependence of the yield of the target product (N, N'-bis (2-hydroxyethyl) terephthalamide) on the reaction time and temperature, as well as on the ratio of the components, was revealed. The possibility of using diamide as one of the components of rubbers to expand the ingredient base in the rubber industry is considered. The effect of the obtained diamide on the kinetics of vulcanization of rubbers based on nitrile butadiene rubber (NBR-40) was studied, and the physicochemical and physicomechanical properties of the obtained vulcanizates were examined. In a similar way, the effect of an oligomer obtained by polycondensation of this terephthalic acid diamide was studied. The choice of SKN-40 rubber as the basis is due to the high polarity of the rubber and its good compatibility with the obtained terephthalic acid diamide and its oligomer. The accelerating effect of terephthalic acid diamide in combination with 2-mercaptobenzothiazole (MBT) on sulfur vulcanization of rubbers based on NBR-40 was revealed. The time to reach the optimum vulcanization is reduced by 4 min. In the case of using only terephthalic acid diamide, without the use of common accelerators, the optimum point of vulcanization shifts toward a longer time. In the case of using only terephthalic acid diamide, without the use of common accelerators, the optimum point of vulcanization shifts toward a longer time. Introduction diamide of terephthalic acid or its oligomer results in a change of physical and mechanical properties of the rubber - strength at break and elongation at break. The kinetics of the swelling of the resulting rubbers in toluene and gasoline was studied for four hundred hours. A decrease in the degree of swelling of vulcanizates in gasoline was observed with the introduction of terephthalic acid diamide instead of the zinc oxide vulcanization activator. Possible options for further application and use of the obtained terephthalic acid amide and its oligomer are considered.

Keywords: diamide of terephthalic acid, polyethylene terephthalate, aminolysis, butadiene-nitrile rubber, the vulcanization kinetics, the swelling kinetics

	J	Для цитиро	эвания				For citation
Вохмянин	M.A.,	Веснин	Р.Л.,	Пятина	B.B.,	Седых В.А.	Vokhmyanin M.A., Vesnin R.L., Pyatina V.V., Sedykh V.A. The use of
Использова	ние диа	мида тереф	талево	й кислоты	в резин	нах на основе	terephthalic acid diamide in rubbers based on NBR-40. Vestnik VGUIT
СКН-40 //	Вестни	к ВГУИТ	. 202	0. T. 82.	№ 2.	C. 161–168.	[Proceedings of VSUET]. 2020. vol. 82. no. 2. pp. 161–168.
doi:10.2091	4/2310-1	202-2020-2	2-161-1	68			(in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2020-2-161-168

© 2020, Вохмянин М.А. и др. / Vokhmyanin M.A. et al.

### Введение

В настоящее время большое внимание уделяется процессам химического рециклинга твердых бытовых отходов с целью получения полезных и ценных соединений, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности, в том числе в полимерной промышленности. Одним из таких направлений является рециклинг твердых бытовых отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) с получением исходных компонентов для повторного синтеза ПЭТ [1, 2], либо с получением новых соединений, в особенности низкомолекулярных, пригодных для использования в химической промышленности [3–6].

Существует метод утилизаци отходов ПЭТ с помощью аминоспиртов – аминолиз, в результате которого получается низкомолекулярный продукт, содержащий бензольное кольцо, амидные группы и концевые гидроксильные группы (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамид) [4]. Ввиду наличия таких функциональных групп, данное соединение может быть использовано в качестве нового ингредиента, влияющего на физико-химические и физико-механические характеристики резин.

Для исследования влияния данного диамида на некоторые свойства вулканизатов, изучались резиновые смеси на основе полярного каучука СКН-40, с введением в смесь очищенного порошка N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида и его олигомера. Значительный вклад в изменение свойств полимерных композиций могут вносить соединения, имеющие функциональные группы [7].

### Материалы и методы

В качестве исходных компонентов для получения диамида терефталевой кислоты (проведение реакции аминолитической деструкции) использовались измельченные отходы ПЭТ с размером частиц 5х5 мм. В качестве смеси аминоспиртов использовались моноэтаноламин (МЭА) технический и триэтаноламин (ТЭА) технический, производства группы компаний «Химпэк». Реакция деструкции проводилась при атмосферном давлении и температурах 150 и 160 °С.

Получение олигомера на основе N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида осуществлялось реакцией поликонденсации при вакуумировании и остаточном давлении 20–30 мм. рт. ст. в колбе Вюрца. Температура реакции 210–215 °C, продолжительность реакции 20 мин.

В качестве основы резиновой смеси использовался бутадиен-нитрильный каучук СКН-4045 производства компании ОАО «Красноярский завод синтетического каучука» (ТУ 38.30314–2006). Рецептура модельной резиновой смеси представлена в таблице 1. Таблица 1.

post@vestnik-vsuet.ru

Рецептура модельной резиновой смеси

Table 1.

Μ	Model rubber compounding					
Ингредиенты Ingredients	Массовые части на 100 массовых частей каучука, масс. ч. Mass parts per 100 mass parts of rubber, mass.p.	Maccoвые проценты, % Mass percent, %	Macca навески, г Weight of sample, g			
CKH-40 NBR-40	100	62,5	50			
Cepa Sulfur	2	1,25	1			
Каптакс Captax	1,5	0,94	0,75			
Оксид цинка Zinc oxide	5	3,12	2,5			
Стеариновая кислота Stearic acid	1,5	0,94	0,75			
Технический углерод (П 803) Carbon black (P 803)	50	31,25	25			
Итого Total	160	100	80			

Резиновые смеси с добавлением продукта деструкции ПЭТ и олигомера на его основе, а так же модельная резиновая смесь, были приготовлены в лабораторном микросмесителе с объёмом загрузочной камеры 0,1 л, производства ООО «Полимермаш Групп». Приготовление всех резиновых смесей осуществлялось в одинаковых режимах смешения (таблица 2). Итоговое время смешения 13–14 мин.

Таблица 2.

Режим смешения резиновых смесей при температуре 90 °С

Table 2.

Rubberblend mode at a temperature 90 °C

	Время смешения,
Операция	скорость вращения
Procedure	роторов
	Mixing time, rotor speed
Загрузка каучука	2 мин; 40 об/мин
Loading of rubber	2 min; 40 rpm
Загрузка продукта деструкции	
ПЭТ/олигомера на его основе	5 мин; 40 об/мин
Loading a PET/oligomer	5 min; 40 rpm
degradation product based on it	
Загрузка сажи и стеариновой	
кислоты	3 мин; 40 об/мин
Loading of black carbon and	3 min; 40 rpm
stearic acid	
Загрузка окиси цинка	2 мин; 40 об/мин
Loading of zinc oxide	2 min; 40 rpm
Загрузка каптакса	
Loading the captax	1 мин; 60 об/мин
Загрузка серы	1 min; 60 rpm
Loading sulfur	

Снятие кривых вулканизации осуществлялось на peometpe Moving Die Rheometer, компании «Prescott Instruments Ltd». Снятие кривых вулканизации производилось при температуре 160 °C в течение 30 мин.

Исследование прочностных свойств полученных резин, осуществлялось на разрывной машине AG-X 5 kN, компании «Shimadzu». Испытаний проводились согласно ГОСТ ISO 37–2013 – скорость перемещения траверсы 500 мм/мин.

Для исследования кинетики набухания полученных резин использовался толуол ч.д.а. (ГОСТ 5789–78), производства компании «ЭКОС-1» и бензин марки АИ-92 производства компании «ЛУКОЙЛ».

### Результаты

# Кинетика аминолитической деструкции полиэтилентерефталата

Изучение кинетики деструкции ПЭТ проводилось при двух соотношениях исходных компонентов 1:4:5 и 1:3:4 соответственно для ПЭТ, моноэтаноламина и триэтаноламина. На рисунках 1 и 2 представлены зависимости выхода продукта реакции (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида) от соотношения компонентов, времени реакции и температуры реакции.

В результате деструкции ПЭТ получается белое кристаллическое низкомолекулярное соединения N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида, которое очищалось от остатков аминоспиртов двух- или трехкратной перекристаллизацией из воды. В дальнейшем высушивалось при температуре 90 °C в течение 3 ч.



Рисунок 1. Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов 1:4:5 (1 – температура реакции 140 °C; 2 – температура реакции 150 °C; 3 – температура реакции 160 °C)

Figure 1. Kinetics of PET degradation at a component ratio of 1:4:5 (1 – reaction temperature 140 °C; 2 – reaction temperature 150 °C; 3 – reaction temperature 160 °C)



Рисунок 2. Кинетика деструкции ПЭТ при соотношении компонентов 1:3:4 (1 – температура реакции 140 °C; 2 – температура реакции 150 °C; 3 – температура реакции 160 °C)

Figure 2. Kinetics of PET degradation at a component ratio of 1:3:4 (1 – reaction temperature 140 °C; 2 – reaction temperature 150 °C; 3 – reaction temperature 160 °C)

### Получение олигомера на основе N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида.

В результате проведение процесса поликонденсации N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида было получено смолообразное вещество, кристаллизующееся при остывании, цвета от светло-желтого до карамельного с запахом аминоспиртов. Растворимость полученного соединения наблюдалась только в диметилсульфоксиде и диметилформамиде ввиду высокой полярности данных растворителей.

### Приготовление резиновых смесей с введением N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида

Приготовление резиновых смесей осуществлялось в соответствии с режимом, приведенным в таблице 2. Помимо модельной смеси (таблица 1) было приготовлено 5 смесей: с добавлением N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида в количестве 5, 10 и 20 массовых частей на 100 массовых частей каучука, а также 5 и 10 массовых частей на 100 массовых частей каучука для олигомера на основе продукта деструкции ПЭТ. В таблице 3 приведены рецептуры приготовленных резиновых смесей [8,9].

В резиновой смеси 3 оксид цинка была заменена продуктом деструкции ПЭТ, исходя из ранее полученных данных по кинетике вулканизации смесей 1 и 2.

### Таблица 3.

Рецептуры резиновых смесей

```
Table 3.
```

Rubber compounding

	Резиновая смесь,						
<b>U</b> UED ATHAUTU	масс. части						
Ingradiants	Т	he rub	ber co	mpoun	d		
lingredients		of the	masse	s. part			
	1	2	3	4	5		
СКН-40	100	100	100	100	100		
NBR-40							
Сера	2	2	2	2	2		
Sulfur	_	_	_	_			
Каптакс	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
Captax	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		
Оксид цинка	5	5	_	5	5		
Zink oxide	5	5		5	5		
Стеариновая кислота	15	15	15	15	15		
Stearic acid	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5		
Технический							
углерод (П 803)	40	30	50	45	40		
Carbon black (P 803)							
Продукт							
деструкции ПЭТ	10	20	5				
The product	10	20	5	_	_		
of degradation of PET							
Олигомер							
на основе продукта							
деструкции ПЭТ				5	10		
The oligomer	_	-	_	5	10		
on the basis of product							
degradation PET							
Итого	160	160	160	160	160		
Total	100	100	100	100	100		

### Кинетика вулканизации резиновых смесей

В случае каждой резиновой смеси изучалась кинетика вулканизации полученных резиновых смесей.

На рисунке 3 приведены кривые вулканизации приготовленных резиновых смесей.

В таблице 4 представлены степени вулканизации на разных отрезках времени для приготовленных резиновых смесей.



Рисунок 3. Кинетика вулканизации приготовленных резиновых смесей (1 – смесь  $\mathbb{N} \ 1; 2$  – смесь  $\mathbb{N} \ 2; 3$  – смесь  $\mathbb{N} \ 3; 4$  – смесь  $\mathbb{N} \ 4; 5$  – смесь  $\mathbb{N} \ 5; 6$  – модельная смесь)

Figure3. The vulcanization kinetics of prepared rubber compounds (1 – mixture No. 1; 2 – mixture No. 2; 3 – mixture No. 3; 4 – mixture No. 5; 5 – mixture No. 5; 6 – model mixture)

### Таблица 4.

Продолжительность периодов вулканизации резиновых смесей

Table 4.

### The duration of the periods of vulcanization of rubber compounds

	Смесь   Compound						
	Модельная   Modeling	1	2	3	4	5	
T <sub>10%</sub> , мин   T <sub>10%</sub> , min	0,47	0,42	0,45	1,48	0,51	1,03	
Т <sub>50%</sub> , мин   Т <sub>50%</sub> , min	2,14	1,60	2,01	7,02	4,10	4,27	
Т <sub>90%</sub> , мин   Т <sub>90%</sub> , min	17,22	13,37	15,21	21,23	17,50	18,58	

### Упруго-прочностные свойства полученных резин

Приготовленные резиновые смеси были вулканизованы при оптимальных условиях, исходя из полученных данных кинетики вулканизации каждой смеси: температура 160 °С, время Т<sub>90%</sub>+5 мин. В таблице 5 представлены некоторые упруго-прочностные свойства полученных резин.

Таблица 5.

Упруго-прочностные свойства полученных резин

Table 5.

The elastic-strength	characteristics	of the	obtained	ruhhei
The clashe-suchgun	characteristics	or the	obtaineu	TUDDEI

	Смесь   Compound					
	Модельная   Modeling	1	2	3	4	5
Условная прочность, Мпа   Conditional strength, MPa	22,4	16,6	14,6	16,7	18,5	18,8
Относительное удлинение при разрыве, % Elongation at break, %	282	310	333	264	355	377

164

### Вохмянин М.А. и др.Вестник ВГУИП, 2020, П. 82, №. 2, С. 161-168

### post@vestnik-vsuet.ru

### Кинетика набухания резин в толуоле и бензине

Для исследования вулканизационной сетки исследовалось набухание полученных резин в толуоле и бензине (рисунок 4 и 5) [10-12].



Рисунок 4. Кинетика набухания резин в толуоле (1 – смесь 1; 2 – смесь 2; 3 – смесь 3; 4 – смесь 4; 5 – смесь 5; 6 – модельная смесь)

Figure 4. The kinetics of swelling of the rubber in toluene (1 - a mixture of 1; 2 - a mixture of 2; 3 - a mixture of 3; 4 - a mixture of 4; 5 - a mixture of 5; 6 - model mixture)



Рисунок 5. Кинетика набухания резин в бензине (1 – смесь 1; 2 – смесь 2; 3 – смесь 3; 4 – смесь 4; 5 – смесь 5; 6 – модельная смесь)

Figure 5. Kinetics of rubber swelling in gasoline (1 - a mixture of 1; 2 - a mixture of 2; 3 - a mixture of 3; 4 - a mixture of 4; 5 - a mixture of 5; 6 - model mixture)

### Обсуждение

# Кинетика аминолитической деструкции полиэтилентерефталата

В ходе протекания процесса аминолитичесой деструкции ПЭТ оптимальным временем проведения реакций, для соотношения компонентов 1:4:5 (рисунок 1) при всех трех исследуемых температурах, является время от 60 до 100 минут, когда выход продукта составляет 78–82%. При более длительном времени реакции выход продукта незначительно изменяется в пределах 3–5%, что нецелесообразно ввиду энергетических затрат на нагрев и поддержание заданной температуры реакционной массы.

Стоит обратить внимание на реакцию, проводимую при 160 °С: можно заметить, что при длительном времени реакции выход продукта начинает снижаться. Это может быть связано с тем, что температура кипения МЭА (170 °С) близка к температуре реакции, что приводит к его частичному испарению и удалению из реакционной массы.

При протекании процесса деструкции ПЭТ при соотношении компонентов 1:3:4 (рисунок 2) наблюдается большая разница выхода продукта от параметров реакции, в особенности от температуры. В первую очередь это связано с малым количеством смеси аминоспиртов относительно массы частиц ПЭТ, в особенности малым количеством МЭА, который выступает непосредственно агентом разложение макромолекул ПЭТ.

Отчетливо наблюдается разница между проведением реакции при 140 °C и 160 °C: в первом случае выход продукта больше, но и время реакции, для достижения максимального выхода продукта, больше (150 и 60 минут для 140 °C и 160 °C соответственно). Такое явление объясняется скоростью диффузии молекул МЭА в частицы ПЭТ: чем выше температура реакции, тем скорость проникновения молекул МЭА в частицы ПЭТ больше, но процесс осложняется тем, что при данной температуре МЭА начинает сильно испаряться, что видно по снижению выхода продукта по сравнению с более низкими температурами реакции (140 °C и 150 °C).

### Кинетика вулканизации резиновых смесей

Кривые вулканизации всех приготовленных резиновых смесей, включая модельную смесь, имеют схожий вид: во всех случаях отсутствует реверсия при вулканизации и очень маленький индукционный период при заданных режимах испытаний [13-15].

### Vokhmyanin M.A. et al. Proceedings of VSVET, 2020, vol. 82, no. 2, pp. 161-168

Стоит обратить внимание на смеси 1 и 2 в сравнении с модельной смесью: при добавлении продукта деструкции ПЭТ время Т<sub>90%</sub> сокращается на 21,6 и 11,6% соответственно. Приготовление и испытание смеси 3 полностью обусловлено ускоряющим действием продукта деструкции ПЭТ. Но, как видно из рисунка 3, сравнивая кривые 3 и 6, а так же взяв в расчет данные из таблицы 4, применение продукта деструкции ПЭТ в качестве индивидуального ингредиента (активатора вулканизации), при замене им оксида цинка, не дает положительных результатов.

На основании полученных данных кинетики вулканизации смеси 3, можно заключить, что продукт деструкции ПЭТ обладает ускоряющим действием на процесс серной вулканизации в комбинации с другими веществами, в частности с 2-меркаптобензтиазолом (Каптакс).

Рассматривая кривые вулканизации 4 и 5 (рисунок 3), а так же данные таблицы 4 по смесям 4 и 5, можно заметить, что использование добавки олигомера продукта деструкции ПЭТ незначительно замедляет процесс вулканизации. Такие результаты могут являться следствие стерического фактора, в особенности, если принять во внимание высокую полярность вводимого олигомера. Кроме этого, полученный олигомер может выполнять функцию полярного пластификатора, чем обуславливается такое изменение относительного удлинения при разрыве (таблица 5).

### Упруго-прочностные свойства полученных резин

Сравнивая данные из таблицы 5, можно заметить, что условная прочность полученных резин ниже, чем у модельной смеси, однако, относительное удлинение при разрыве больше и при добавлении продукта деструкции ПЭТ и олигомера на его основе. Наиболее выраженный рост относительного удлинения при разрыве наблюдается в случае смеси 5. В данном случае стоит обратить внимание на строение получаемого олигомера из продуктов деструкции ПЭТ – в его строении имеется остаток терефталевой кислоты, который в свою очередь часто встречается в эфирах терефталевой кислоты, применяемых в качестве пластификаторов для резин. Такое увеличение значения относительного удлинения при разрыве может быть обусловлено определенный пластифицирующим действием олигомерного компонента данных смесей (смесь 4 и 5).

Стоит отметить, что возрастание данного показателя, удлинения при разрыве, наблюдается и при добавлении низкомолекулярного продукта деструкции ПЭТ, но в меньшей степени.

### post@vestnik-vsuet.ru

Снижение условной прочности у смесей 1 и 2 в сравнении с модельной смесью, может быть связано с плохой совместимостью компонентов, либо указывает на необходимость корректировки режимов смешения (температуры и времени смешения на отдельных стадиях), для более равномерного распределения порошка продукта деструкции ПЭТ в резиновой смеси.

### Кинетика набухания резин в толуоле и бензине

Набухание полученных резин, с добавлением продукта деструкции ПЭТ и его олигомера, в толуоле имеет одинаковый характер для всех 6 смесей, включая модельную смесь (рисунок 4). Однако, количество компонента, который растворился в данном растворителе разное (таблица 6).

Таблица 6.

Количество растворимого в толуоле компонента

Table 6.

### The amount of toluene soluble component

	1
Смесь Com- pound	Количество компонента смеси, раствори- мого в толуоле, масс. % The amount of the component of the mixture that is soluble in toluene, mass. %
Модель- ная Modeling	1,4
1	2,1
2	3,5
3	2,5
4	0,7
5	2,5

Стоит обратить внимание на смесь 4, где наблюдалось наименьшее количество растворенного в толуоле компонента. Такие данные могут указывать на то, что олигомер в смеси может находится в связанном состоянии либо с самими цепями макромолекул полимера, либо с иными компонентами резиновой смеси. Однако, при большем содержании олигомера на основе продуктов деструкции ПЭТ, наблюдается повышенное растворение в толуоле компонентов смеси, даже в сравнении с модельной смесью. Это может объясняться избытком данного компонента в смеси и его неполное связывание, либо с недостатками режима приготовления (смешения) данной смеси.

При набухании резин в бензине (рисунок 5) отчетливо заметно, что набухание смеси 3 значительно отличается от остальных смесей. Из кривой видно, что степень набухания данной смеси меньше степени набухания остальных смесей примерно в 1,5 раза. Такой характер набухания

### Вохмянин М.А. и др.Вестник ВГУИП, 2020, П. 82, №. 2, С. 161-168

# post@vestnik-vsuet.ru

смеси 3 в бензине может быть обусловлен образованием большего количества поперечных связей, что значительно снижает скорость диффузии растворителя внутрь образца. Однако, принимая во внимание упруго-прочностные показатели данной резины, можно сказать о том, что образующиеся дополнительные поперечные связи менее прочные, как это видно из данных таблицы 5 – условная прочность смеси 3 меньше, чем у модельной.

Стоит так же обратить внимание на кривую набухания модельной смеси в бензине (кривая 6, рисунок 5). Можно заметить на данной кривой характерный «горб», который указывает на то, что в процессе набухания часть компонентов резиновой смеси растворилась в бензине. Однако, последующее поведение образца соответствует его дальнейшему медленному набуханию. В случае всех остальных образцов такого явления не наблюдалось – все образцы набухали постепенно с небольшим ускорением диффузии растворителя в образец в области 90–100 ч.

Проводится детальный анализ полученных данных в сопоставлении с данными литературы, что служит обоснованием выводов и заключений авторов.

### Заключение

В результате проведенного исследования был определен оптимальный температурный и временной режим разложение отходов ПЭТ при двух соотношениях необходимых компонентов. Выявлены некоторые особенности данного процесса при длительном времени реакции деструкции ПЭТ.

Кроме этого, показано, что введение продукта аминолитической деструкции ПЭТ (N, N'-бис (2-гидроксиэтил) терефталамида) и его олигомера приводит к некоторым изменениям физико-механических и физико-химических характеристик резин, а также выявлено действие данных компонента на продолжительность периодов вулканизации.

В дальнейшем планируется более подробное изучение влияния данных ингредиентов на технологические и эксплуатационные характеристики резин и термопластов.

В перспективе возможно применение данных компонентов в резинах на основе полярных каучуков и их комбинации, а также введение данных добавок в термопласты и термоэластопласты для изменения их химических, физических или механических характеристик.

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

4 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.

5 Padhan R.K., Sreeram A. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Combined Chemolysis Methods // Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. 2019. P. 135-147.

6 Ohmura S.D. et al. Depolymerization of Waste PET with Phosphoric Acid–Modified Silica Gel Under Microwave Irradiation // Journal of Polymers and the Environment. 2017. V. 25. № 2. P. 250-257.

7 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.

8 Пат. № 2633892, RU, C08L 9/00, 9/02, 9/06, 3/04, 3/06, 3/22, 5/09, 5/10, 5/3417, 5/40, 5/47. Маслобензостойкая морозостойкая резиновая смесь / Лившиц А.Б., Мингазов А.Ш., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И. и др. № 2016145972; Заявл. 22.11.2016; Опубл. 19.10.2017, Бюл. № 29.

9 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.

10 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 ВГУИТ. 2017. № 1. С. 242–247.

11 Castagnet S. et al. Swelling measurement during sorption and decompression in a NBR exposed to high-pressure hydrogen // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 30. P. 19359-19366.

12 Blivernitz A., Förster T., Eibl S. Simultaneous and time resolved investigation of diffusion processes of individual model fuel components in acrylonitrile-butadiene-rubber in the light of swelling phenomena // Polymer Testing. 2018. V. 70. P. 47-56.

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. и др. Влияние типа вулканизующей группы на свойства вулканизатов на основе бутадиенитрильного каучука // Известия волгоградского государственного технического университета. 2019. № 5. С. 113–118.

15 Razavizadeh M., Jamshidi M. Effects of methylene diphenyl diisocyanate on the physical, mechanical, and vulcanization properties of nitrile rubber // Journal of Applied Polymer Science. 2017. V. 134. № 33. P. 45200.

### 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. no. 31. pp. 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. no. 32. pp. 46285.

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

4 Vesnin R.L., Alalykin A.A., Vokhmyanin M.A. Technology for the disposal of polyethylene terephthalate waste to produce terephthalic acid amide. News of higher educational institutions. Series "Chemistry and Chemical Technology". 2020. no. 2. pp. 99–104. (in Russian).

5 Padhan R.K., Sreeram A. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Combined Chemolysis Methods. Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. 2019. pp. 135-147.

6 Ohmura S.D. et al. Depolymerization of Waste PET with Phosphoric Acid–Modified Silica Gel Under Microwave Irradiation. Journal of Polymers and the Environment. 2017. vol. 25. no. 2. pp. 250-257.

7 Shikhaliev K.F. Obtaining rubber based on nitrile butadiene rubber, polyvinyl chloride and their modification with a wooden stone. Bulletin of science and education. 2017. no. 9. pp. 10–14 (in Russian).

8 Livshits A.B., Mingazov A.Sh., Ushmarin N.F., Sandalov S.I. et al. Oil and petrol resistant frost resistant rubber mixture. Patent RF, no. 2633892, 2017.

9 Shilov I.B., Vesnin R.L., Shirokova E.S., Kozulin D.A. The study of rubbers based on nitrile butadiene rubbers. Advanced science. 2017. no. 4. pp. 10. (in Russian).

10 Uss E.P., Shashok J.S., Kasperovich A.V., Karmanova O.V. The effect of modifying elastomeric compositions in the environment of polyethylene oxides on their resistance to the action of mineral oils. Proceedings of VSUET. 2017. no. 1. pp. 242–247. (in Russian).

11 Castagnet S. et al. Swelling measurement during sorption and decompression in a NBR exposed to high-pressure hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy. 2017. vol. 42. no. 30. pp. 19359-19366.

12 Blivernitz A., Förster T., Eibl S. Simultaneous and time resolved investigation of diffusion processes of individual model fuel components in acrylonitrile-butadiene-rubber in the light of swelling phenomena. Polymer Testing. 2018. vol. 70. pp. 47-56.

13 Dulina O.A., Tarasenko A.D., Bukanov A.M., Ilyin A.A. The influence of the method of rubber isolation from latex on the properties of elastomeric materials based on nitrile butadiene rubbers. Thin chemical technology. 2017. no. 4. pp. 85–90. (in Russian).

14 Bochkarev E.S., Sidorenko N.V., Buravov B.A., Mednikov S.V., Tuzhikov O.O. The effect of the type of vulcanizing group on the properties of vulcanizates based on butadiene rubber. Bulletin of the Volgograd State Technical University. 2019.

no. 5. pp. 113–118. (in Russian).

15 Razavizadeh M., Jamshidi M. Effects of methylene diphenyl diisocyanate on the physical, mechanical, and vulcanization properties of nitrile rubber. Journal of Applied Polymer Science. 2017. vol. 134. no. 33. pp. 45200.

#### Сведения об авторах

**Михаил А. Вохмянин** аспирант, кафедра химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, г. Киров, 610020, Россия, Vmisha7@gmail.com

<sup>D</sup>https://orcid.org/0000-0003-3127-1543

Роман Л. Веснин к.т.н., зав. кафедрой, кафедра химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, г. Киров, 610020, Россия, vesninroman@mail.ru

<sup>1</sup>//orcid.org/0000-0002-8359-7871

Вера В. Пятина магистрант, центр компетенций «Полимерные материалы», инженер, Вятский государственный университет, ул. Московская, 36, г. Киров, 610020, Россия, verapyatina@gmail.com

<sup>©</sup>https://orcid.org/0000-0003-2589-5368

Валерий А. Седых к.т.н., доцент, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, cdxva@mail.ru

#### Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Information about authors

**Mikhail A. Vokhmyanin** graduate student, chemistry and technology of polymer processing department, Vyatka State University, Moscow str., 36. Kirov, 610020, Russia, Vmisha7@gmail.com

<sup>©</sup>https://orcid.org/0000-0003-3127-1543

**Roman L. Vesnin** Cand. Sci. (Engin.), head of department, chemistry and technology of polymer processing department, Vyatka State University, Moscow str., 36. Kirov, 610020, Russia, vesninroman@mail.ru

<sup>©</sup>https://orcid.org/0000-0002-8359-7871

Vera V. Pyatina matser student, competence center "Polymer Materials", Vyatka State University, Moscow str., 36. Kirov, 610020, Russia, verapyatina@gmail.com <a href="mailto:bhttps://orcid.org/0000-0003-2589-5368">bhttps://orcid.org/0000-0003-2589-5368</a>

\_\_\_\_\_\_

Valery A. Sedykh Cand. Sci. (Engin.), chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia, cdxva@mail.ru

### Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

### Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 28/04/2020	После редакции 07/05/2020	Принята в печать 18/05/2020
Received 28/04/2020	Accepted in revised 07/05/2020	Accepted 18/05/2020