УДК 678.762.2

СОЗДАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лаптиева В.С., Пугачева И.Н.

Воронежский государственный университет инженерных технологий. Воронеж, e-mail: victoriya.laptieva@yandex.ru

В работе предложено одно из перспективных направлений переработки и применения вторичных полимерных материалов, представляющих собой побочные продукты и отходы нефтехимической и легкой промышленности. Разработана методика изготовления добавок на основе малеинизированного низкомолекулярного сополимера и волокнистых материалов. Проведена оценка влияния полученных добавок на процесс создания эластомерных композиций и их свойства. Выявлено, что введение данных добавок в каучук на стадии выделения его из латекса приводит к снижению расхода коагулирующего агента и уменьшению потерь каучука в виде мелкодисперсной крошки, что приводит к понижению загрязненности сточных вод и как следствие снижению экологической нагрузки на окружающую среду. Установлено, что добавки способствую повышению некоторых физико-механических показателей получаемых композитов. Показано, что добавки являются многофункциональными и не только улучшают свойства получаемых композиций, но и повышают технико-экономическую эффективность и экологичность их производства.

Ключевые слова: побочные продукты, нефтехимия, текстильные отходы, добавки, коагуляция, каучуки, эластомерные композиции

CREATION OF PERSPECTIVE ELASTOMER COMPOSITIONS ON THE BASIS OF SECONDARY POLYMER MATERIALS

Laptieva V.S. Pugachev I.N.

Voronezh state university of engineering technologies, Voronezh, e-mail: victoriya.laptieva@yandex.ru

One of the promising directions of processing and application of secondary polymer materials, which are by-products and wastes from the petrochemical and light industry, is proposed in the work. A technique for the manufacture of additives based on a maleized low molecular weight copolymer and fibrous materials has been developed. The effect of the additives on the process of creating elastomeric compositions and their properties was evaluated. It was found that the introduction of these additives into the rubber at the stage of its isolation from latex leads to a reduction in the consumption of the coagulating agent and a decrease in rubber losses in the form of finely divided crumbs, which leads to a decrease in the contamination of waste water and, as a consequence, a reduction in the environmental load on the environment. It is established that the additives contribute to the increase of some physicomechanical parameters of the resulting composites. It is shown that additives are multifunctional and not only improve the properties of the compositions obtained, but also increase the technical and economic efficiency and environmental friendliness of their production.

Keywords: by-products, petrochemicals, textile waste, additives, coagulation, rubbers, elastomeric compositions

В настоящее время особое внимание уделяется вопросам, связанным с охраной окружающей среды и рациональным использованием природных ресурсов. В России 2017 год объявлен годом экологии, а это значит, что экологическая нагрузка на окружающую среду приближается к своей критической отметки. Для улучшения экологической обстановки недостаточно только внедрения малоотходных и безотходных технологий в промышленном секторе. Переработка и применение отходов является одним из перспективных путей выравнивания сложившейся экологической ситуации. В тоже время вовлечение отходов в повторный оборот позволяет повысить экономическую эффективность существующих производств.

В настоящее время одними из основных промышленных полимеров для шинной и резинотехнической промышленности остаются каучуки эмульсионной полимеризации, что составляет около половины всего мирового потребления синтетических каучуков. Однако в промышленности синтетического каучука также имеются несовершенства, например, в технологии производства эмульсионных каучуков - это высокий расход коагулятов, значительные потери каучука, повышенная загрязненность сточных вод. Для уменьшения такого негативного воздействия на окружающую среду, а также для повышения технико-экономической эффективности производства целесообразно разработать технологию модификации эластомера на стадии его получения. Например, добавками на основе вторичных полимерных материалов, представляющих собой отходы и побочные продукты нефтехимической и легкой промышленности, не нашедшие до настоящего времени своего применения [2].

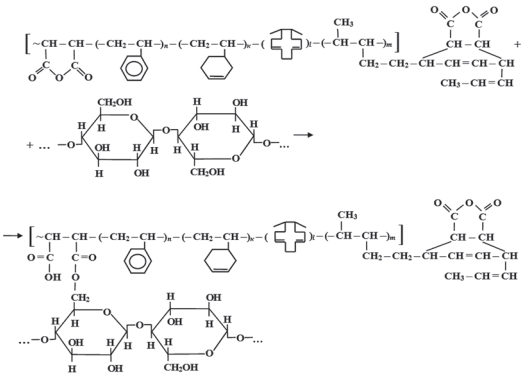
Целью работы является создание перспективных эластомерных композиций с применение добавок из отходов различных производств с целью повышения эффективности и экологичности их производства.

Экспериментальная часть

Для получения волокнистых добавок использовали текстильные отходы, которые подвергали разволокнению и измельчали общеизвестными способами (резальные машины, состоящие из режущего механизма гильотинного или роторного типа) до размера 5-15 мм и фактором формы 200-500. С целью получения добавки из низкомолекулярного полимерного материала использовали сополимер содержащий стирол, полученный из побочных продуктов производства полибутадиена [3] и выпускаемый в промышленных масштабах для производства лакокрасочных материалов (полидиеновая олифа ТУ 38.303027-89). Данный полимерный материал подвергался модификации путем высокотемпературной обработки (160-170 оС в течение 3-5 часов) малеиновым ангидридом, вводимыми в количестве 3-5 % на полимер [5], с целью получения малеинизированного низкомолекулярного сополимера (МНС).

В случае применение волокнистой добавки и МНС для модификации эмульсионных каучуков выявлены следующие особенности: применение волокна приводит к уменьшению потерь каучука в виде мелкодисперсной крошки в процессе коагуляции, однако оно не оказывает существенного влияния на свойства получаемых композитов; применение МНС практически не оказывает существенно влияния на процесс выделения каучука из латекса, однако улучшает свойства получаемых композиций. В связи с этим представилось интересным получить на основе волокнистой добавки и МНС многофункциональный модификатор для эмульсионных каучуков.

Для получения многофункционального модификатора хлопковые волокна подвергали высокотемпературной обработке (100-150 оС в течение 3-5 часов) МНС [4]. Данная обработка позволила осуществить прививку МНС на целлюлозу. Анализ показал, что в ИК-спектрах кроме полос характерных для целлюлозы и МНС появляются новые полосы поглощения в области 1207 и 1262 см-1, показывающие на взаимодействие между звеньями малеинового ангидрида МНС и целлюлозы, характерных для эфирных связей С-О-С [1]. Один из возможных вариантов такого взаимодействия может быть представлен в следующем виде:



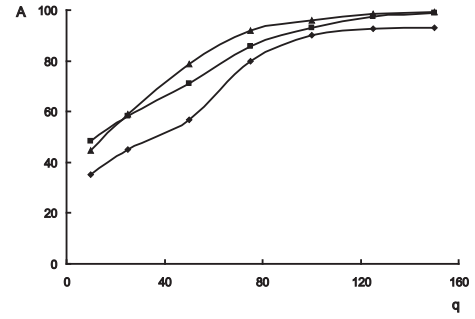
В дальнейшем в полученный композит вводили антиоксидант, используемый в производстве эмульсионных каучуков (агидол-2 или ВТС-150) и систему подвергали гомогенизации. Полученную дисперсию, содержащую раствор МНС, антиоксиданта и волокнистую добавку, подвергали диспергированию в водной фазе, содержащей ПАВ (5-6% канифольного мыла, 0,3-0,5% лейканола). Полученную дисперсию с сухим остатком 30-40% далее направляли на смешение с латексом эмульсионного каучука СКС-30 АРК. Предложенный технологический прием позволяет повысить равномерность распределения многофункционального модификатора в объеме полимера и получить однородный каучуковый композит.

Процесс выделения каучука из латекса изучали на лабораторной установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством, и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. В коагулятор загружали 20 мл латекса (сухой остаток ~ 20,0% мас.), термостатировали при заданной температуре. В качестве коагулирующих агентов использовали растворы хлоридов натрия (24,0% мас.), магния (10,0% мас.) и алюминия (10,0% мас.), а в качестве подкисляющего агента – раствор серной кислоты (1,0-2,0% мас.).

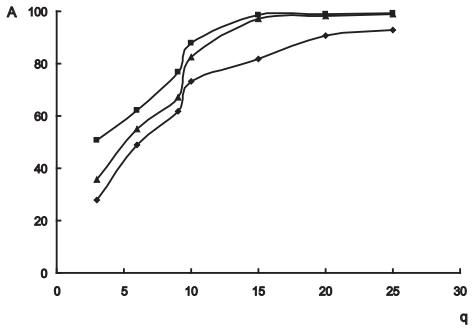
Обсуждение результатов

Из полученных экспериментальных данных (рис. 1) видно, что во всех случаях применения волокнистой добавки в сочетании МНС при получении эмульсионного каучука (СКС-30 АРК) на стадии его выделения из латекса с применением различных коагулирующих агентов наблюдается снижение расхода солевого компонента, необходимого для достижения полного выделения каучу-

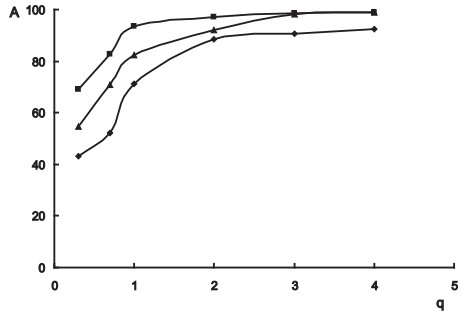
ка из латекса. Снижение расхода коагулянта достигает до 30%. Получаемая композиция имеет равномерное распределение компонентов в объеме полимера, что подтверждается данными по исследованию пленок, изготовленных на основе латекса СКС-30 АРК, содержащего многофункциональный модификатор, и срезов получаемых каучуковых композитов.



а



б



в

Рис. 1 Влияние присутствия многофункционального модификатора и расхода коагулянта (q, кг/т каучука) на выход образующейся крошки каучука (A, %)
Коагулянты: а – хлорид натрия; б – хлорид магния; в – хлорид алюминия.
1 – без добавки; 2 – хлопковое волокно + МНС; 3 – вискозное волокно + МНС.

В случае применения хлорида натрия снижается его расход с 150 кг/т каучука (без добавки) до 120-130 кг/т каучука, в случае применения хлорида магния - с 18-20 кг/т каучука (без добавки) до 14-16 кг/т каучука, а при использовании хлорида алюминия - с 8-9 кг/т каучука (без добавки) до 5-6 кг/т каучука (рис. 1). Наблюдаемый эффект объясняется тем, что введение волокнистых добавок в сочетании МНС и антиоксидантом в латекс эмульсионного каучука СКС-30 АРК с последующим смешением с электролитом (хлорид натрия, магния, алюминия) приводит к перераспределению эмульгирующих компонентов, вследствие чего происходит понижение адсорбционной насыщенности латексных частиц и уменьшение, в связи с этим, их агрегативной устойчивости. Наибольший эффект наблюдается в случаем применения солей многовалентных металлов.

Это объясняется тем, что дисперсия латекса стабилизованная мылом на основе диспропорционированной канифоли в сочетании с волокном и МНС и продукта их взаимодействия несет на себе двойной электрический слой, состоящий из анионов и катионов. Обычно потенциалопределяющим ионом, адсорбированным поверхностью волокнистой добавки служит анион. Тогда добавка, как и дисперсия, будет заряжена отрицательно. Если катионы различны по природе, но одновалентны, то произойдет их частичный обмен, но коагуляция будет проходить без существенного снижения расхода коагулянта, что и наблюдалось в ходе эксперимента. Если вместо иона Me+ ионный слой на поверхности волокна содержит многовалентный катион Me+2 и Me+3, коагуляция протекает с более существенным снижением расхода электролита, т.к. в результате ионного обмена образуется плохо ионизирующее мыло с многовалентным катионом, которое не может служить стабилизатором латекса.

В производстве эмульсионных каучуков одной из основных проблем является снижение потерь дорогостоящих антиоксидантов. Потери антиоксидантов в производстве эмульсионных каучуков достигает 40 %. Ведение антиоксиданта в эмульсионный каучук (СКС-30 АРК) разработанным способом снижает его потери в 1,5-2,0 раза. Уменьшение потерь антиоксиданта происходит за счет адсорбции его поверхностью волокна, модифицированного МНС с образованием водородных связей.

Оценка свойств вулканизатов, полученных на основе наполненных каучуков

Таблица 1

Влияние модификаторов на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Показатель	Вид модификатора (содержание волокна 5 кг/т каучука, МНС 40 кг/т каучука)			
	1	2	3	4
Вязкость по Муни (МБ 1+4 (100 оС)) каучука	54	53	55	55
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13,4	13,3	15,2	15,4
Условная прочность при растяжении, МПа	24,2	23,9	24,1	25,2
Относительное удлинение при разрыве, %	525	520	530	540
Твердость по Шору А, усл. ед.	57	59	65	73
Сопротивление раздиру, кН/м	53	63	74	89
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	72	86	978
Коэффициент теплового старения (100 оС, 72 ч): по прочности по относительному удлинению	 0,44 0,25	 0,52 0,38	 0,65 0,45	 0,79 0,46

Примечание: 1 – без добавки; 2 – модификатор на основе МНС; 3 – модификатор на основе МНС и хлопкового волокна; 4 – модификатор на основе МНС и вискозного волокна.

(табл. 1) выявила, что при сохранении всех основных показателей на требуемом уровне отмечается повышение устойчивости к термоокислительному воздействию, что может быть связано с предложенным способом введения антиоксидантов. Данный способ введения обеспечивает уменьшение потерь антиоксидантов из каучука в процессе его выделения, отмывки, сушки и брекетирования, а также при изготовлении и эксплуатации резиновых изделий.

Выводы

1. Вторичные полимерные материалы, могут быть использованы как ценное сырье для получения многофункциональных модификаторов, применяемых в технологии получения перспективных эластомерных композиций на основе эмульсионных каучуков.

2. Разработанный технологический прием введения многофункциональных модификаторов в эмульсионные каучуки, базирующийся на введении их на стадии коагуляции, позволяет уменьшить расходы коагулянтов и потери антиоксиданта, повысить производительность процесса и термостабильность получаемых эластомерных композиций, что приводит к повышению технико-экономической эффективности и экологичности их производства.

Список литературы

1. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Под ред. И. Деханта. - М.: Химия, 1978. - 472 с.

2. Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков // М.: «Академия Естествознания», 2008. 145 с.

3. Никулин С.С., Филимонова О.Н., Дмитренков А.И., Сахокия И.А. Оптимизация процесса сополимеризации димеров и тримеров бутадиена со стиролом в присутствии гидропероксида трет-бутила // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 9. С. 1565-1567.

4. Пугачева И.Н., Никулина Н.С., Губин А.С., Никулин С.С. Комплексное использование олигомеров из побочных продуктов нефтехимии и отходов текстильной промышленности в производстве синтетических каучуков // Промышленное производство и использование эластомеров. 2015. Вып. 3. С. 35-38.

5. Черных О.Н., Акатова И.Н., Никулин С.С. Кондратьева Н.А., Седых В.А. Олигомерный продукт из отходов производства полибутадиена, модифицированный малеиновым ангидридом, в производстве эмульсионных каучуков // Химическая промышленность. 2004. № 10. Т. 81. - С.504-510.