УДК 678.762.2

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНОВОДНОПОЛИМЕРНО-АНТИОКСИДАНТНОЙ ДИСПЕРСИИ И НАПОЛНЕНИЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ НА СТАДИИ ЛАТЕКСА

Никулин С.С., Акатова И.Н., Черных О.Н.
Воронежская государственная лесотехническая академия

Рассмотрен процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса СКС-30 АРК с использованием в качестве наполнителя волокноводнополимерноантиоксидантной дисперсии. Исследован процесс получения воднополимерной дисперсии на основе полимерного продукта. Проведена оценка влияния волокноводнополимерноантиоксидантной дисперсии на процесс выделения каучука из латекса.

Бутадиен-стирольные каучуки (БСК) являются наиболее распространенным типом каучуков общего назначения, синтез которых осуществляется в эмульсиях по свободнорадикальному механизму. Широкое распространение БСК объясняется высокими техническими свойствами резин на их основе. Кроме того, основными достоинствами данного способа являются: отсутствие пожароопасных и вредных для здоровья человека органических растворителей. Благодаря этому эмульсионные каучуки получили широкое распространение в шинной и резинотехнической промышленности [1-4].

Снижение техногенного воздействия на природу базируется на комплексном подходе использования сырья и материалов, включающее переработку отходов и побочных продуктов нефтехимических и других производств.

В работах [5,6] была показана возможность применения стиролсодержащего низкомолекулярного сополимера (СНС) на основе кубового остатка ректификации толуола (КОРТ) производства полибутадиена, в резинотехнических композициях на основе диеновых каучуков. При этом, практически во всех случаях ввод сополимеров проводился на вальцах в процессе изготовления резиновых смесей. Достичь в данном случае хорошего, равномерного распределения СНС на основе КОРТ во всем объеме резиновой смеси весьма затруднительно. Наилучшее распределение наполнителя в объеме каучука может быть достигнуто при введении его в каучуковый латекс перед стадией коагуляции. Для этого СНС на основе КОРТ целесообразно в начале диспергировать в воде в присутствии эмульгаторов для получения стабильной водной дисперсии, и лишь потом осуществить его смешение с латексом БСК. Смешение двух жидкофазных компонентов позволит получить однородную латексную смесь, а после ее коагуляции - композицию, с хорошим равномерным распределением СНС в каучуковой матрице, что должно в дальнейшем положительно отразиться на свойствах изготовленных резинотехнических изделий.

В работах [7,8] были изучены способы ввода волокнистого наполнителя и его влияние на процесс выделения каучука из латекса. Показано, что дополнительное введение волокнистого наполнителя в латекс перед коагуляцией позволяет достичь не только равномерного распределения волокна в получаемом коагулюме, но и повысить некоторые показатели вулканизатов [9-11].

В предыдущих исследованиях в качестве наполнителей БСК вводили низкомолекулярные полимерные материалы на основе отходов нефтехимии. Поэтому интересно было бы оценить влияние совместного ввода низкомолекулярных полимерных материалов с волокнистыми наполнителями на процесс выделения каучука из латекса, свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов.

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния на процесс выделения каучука из латекса водноволокно-олигомерноантиоксидантной дисперсии на основе стиролсодержащего низкомолекулярного полимерного материала - сополимера на основе кубового остатка ректификации толуола (КОРТ) производства бутадиенового каучука, и волокнистого наполнителя (хлопок, капрон, вискоза).

Первым этапом исследований было определение условий получения стабильной воднополимерной дисперсии, заключающихся в подборе дозировки эмульгирующих компонентов.

Стабильная дисперсия на основе СНС была получена в присутствии эмульгаторов на установке оборудованной высокоскоростной мешалкой.

Предварительные исследования показали, что применение для диспергирования в водной фазе СНС без растворителя не привело к получению стабильной дисперсии. Это связано с тем,

что данные продукты обладали повышенной вязкостью, и для хорошего их диспергирования необходимо было бы применять более специфичное оборудование. Для получения дисперсии обладающей стабильностью в СНС на основе КОРТ вводили 20 % растворителя - толуола.

Диспергирование проводили следующим образом.

В емкость для диспергирования загружали 20 г продукта и вводили 50 г водной фазы, содержащей канифольное мыло и лейканол. Гомогенизацию (диспергирование) проводили при постоянном перемешивании в присутствии эмульгаторов в течение 3-5 часов при температуре 50-60 ^{0}С. Из полученной эмульсии под вакуумом отгоняли растворитель. Сухой остаток по данным гравиметрического анализа составлял 32-39 %.

Установлено, что такая эмульсия с достаточной однородностью и удовлетворительной устойчивостью к расслоению может быть получена при содержании эмульгатора - канифольного мыла ~ 6,0 %, лейканола ~ 0,5 % на дисперсную фазу.

Для дальнейших исследований волокноводнополимерная дисперсия готовилась аналогично воднополимерной (см. выше), только волокнистый наполнитель вводился и дополнительно диспергировался в СНС на основе КОРТ до смешения с водной фазой.

Базируясь на полученных выше положительных результатах, была приготовлена с применением вышеприведенной рецептуры волокноводнополимерноантиоксидантная дисперсия (ВВПАД) с использованием антиоксидантов аминного или фенольного типа. То есть сначала готовилась смесь, состоящая из СНС на основе КОРТ, волокнистого наполнителя (хлопок, капрон, вискоза), растворителя и антиоксиданта, с последующим приготовлением на их основе стабильной ВВПАД и введением в латекс БСК.

Далее приготовленная ВВПАД смешивалась с каучуковым латексом СКС-30 АРК, и полученная смесь подвергалась коагуляции по общепринятой методике [12] с использованием в качестве коагулирующего агента 24 % водного раствора хлорида натрия и подкисляющего агента 1,0-2,0 % водного раствора серной кислоты. Дозировка волокнистого наполнителя (хлопок, капрон и вискоза) выдерживалась 0,5 % на каучук, а длина 2-5 мм. Расход подкисляющего агента выдерживался постоянным – 15 кг/т каучука. Коагуляцию проводили при температуре 60-65 ^{0}С. Образующийся коагулюм отделяли от серума, промывали теплой водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 75-80 ^{0}С до постоянной величины потери массы.

Содержание СНС на основе КОРТ в каучуковой матрице выдерживалось – 2,0; 4,0; 6,0 % на каучук, а антиоксидантов - согласно требованиям ГОСТ 15627-79.

В табл. 1-3 представлены данные по влиянию дозировки ВВПАД и расхода хлорида натрия на массу образующегося коагулюма.

Таблица 1. Влияние добавок на полноту выделения каучука из латекса в присутствии волокнистого наполнителя, при различных расходах хлорида натрия

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход каучука, % мас.				
	1	2	3	4	5
25	15,8	16,4	18,0	20,1	19,0
50	28,8	32,4	34,6	37,5	36,0
75	60,1	64,6	66,0	68,8	67,1
100	84,5	86,2	87,5	90,2	89,2
125	91,2	92,0	93,0	96,0	95,1
150	93,4	94,5	95,4	97,0	96,0

Примечание: 1 - стандартный (без наполнения); 2 - с добавлением воднополимерной дисперсии; 3 - с добавлением воднополимерной дисперсии, содержащей хлопковое волокно; 4 - с добавлением вводнополимерной дисперсии, содержащей капроновое волокно; 5 - с добавлением воднополимерной дисперсии, содержащей вискозное волокно. Дозировка СНС на основе КОРТ – 2 % на каучук.

Анализ экспериментальных данных показал, что дополнительное использование ВВПАД приводит к увеличению выхода коагулюма, что может быть связано как с дополнительным захватом образующейся каучуковой крошкой СНС на основе КОРТ и волокнистого наполнителя, так и за счет уменьшения потерь крошки каучука.

Таблица 2. Влияние добавок на полноту выделения каучука из латекса в присутствии волокнистого наполнителя, при различных расходах хлорида натрия

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход каучука, % мас.				
	1	2	3	4	5
25	15,8	17,3	19,3	21,0	20,3
50	28,8	35,6	36,2	38,2	37,5
75	60,1	35,2	67,5	71,0	69,2
100	84,5	86,2	89,7	90,5	91,0
125	91,2	92,6	94,8	96,0	95,5
150	93,4	94,6	96,0	97,2	96,5

Примечание: см. примечание к табл. 1. Дозировка СНС на основе КОРТ – 4 % на каучук.

Таблица 3. Влияние добавок на полноту выделения каучука из латекса в присутствии волокнистого наполнителя, при различных расходах хлорида натрия

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход каучука, % мас.				
	1	2	3	4	5
25	15,8	18,2	19,8	22,1	21,0
50	28,8	38,6	40,3	42,3	41,6
75	60,1	68,8	71,3	73,6	73,0
100	84,5	86,2	89,6	92,0	91,3
125	91,2	93,2	95,2	96,8	96,3
150	93,4	95,2	96,6	97,5	97,1

Примечание: см. примечание к табл. 1. Дозировка СНС на основе КОРТ – 6 % на каучук.

Волокнистый наполнитель равномерно распределяется в каучуковой матрице, что оценивали по срезам образующегося коагулюма.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что волокнистый наполнитель целесообразно вводить непосредственно в низкомолекулярный продукт, с последующим приготовлением на его основе волокноводнополимерно-антиоксидантной дисперсии, с последующим введением ее в латекс, что положительно отражается на процессе выделения каучука из латекса и должно оказать положительное влияние на свойствах получаемых вулканизатов. Кроме того дополнительное использование в технологии производства эмульсионных каучуков полимерных материалов на основе отходов нефтехимии и волокнистых отходов позволит увеличить производительность процесса и снизить себестоимость продукции, расширить ассортимент выпускаемых образцов.

Список литературы

1. Еркова Л.Н., Чечик О.С. Латексы.- Л.: Химия, 1983.- 224 с.

2. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсион-ная полимеризация и ее применение в промышленности.- М.: Химия, 1976.- 240 с.

3. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука.- Л.: Химия, 1987.- 424 с.

4. Башкатов Т.В., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков.- Л.: Химия, 1987.- 360 с.

5. Никулин С.С., Глазков С.С., Дмитренков А.И. Модификация шинных резин сополимерами на основе отходов производства СК. Четв. симп. «Проблемы шин и резинокордных композитов. Экология и ресурсы сбережения». Тез. докл. - М., 1992. – С. 58-63.

6. Никулин С.С., Глазков С.С., Маликов Б.Ф. Модификация полимерных композиций соолигомерами бутадиена // Производство и использование эластомеров, ЦНИИТЭнефтехим, 1995 - № 2. – С. 3-8.

7. Акатова И.Н., Никулин С.С., Корыстин С.И. Влияние капронового волокна на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса // Производство и использование эластомеров, ЦНИИТЭнефтехим, 2003 -№ 1.-С.7-11.

8. Акатова И.Н., Никулин С.С. Хлопковое волокно в производстве эмульсионных каучуков // Успехи современного естествознания, Москва, № 2.- 2003. - С.31 - 35.

9. Акатова И.Н., Никулин С.С. Применение текстильных отходов в производстве эмульсионных каучуков // Успехи современного естествознания, Москва, № 4.- 2003. - С.83.

10. Акатова И.Н., С.С. Никулин, Н.А. Кондратьева, С.И. Корыстин Влияние капронового волокна на свойства вулканизатов при введении его на стадии латекса. // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технология. X Юб. науч.-практ. конференция. – Москва, 2003. – С. 297-299.

11. Акатова И.Н., Никулин С.С., Кондратьева Н.А. // Производство и использование эластомеров, 2003. - № 3. - С. 6-10.

12. Лазарев С.Я., Рейсхфельд В.О., Еркова Л.Н. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. // Л.: Химия, 1986, 224 с.

Reception fibrwaterecopolemeric dispersion and filling of emylsion rub-ber on stage latex

Nikulin S.S., Akatova I.N., Chernyx O. N.
Voronezh state lesotecnhical academy

Extraction process of butadiene-styrene rubber from SKS-30 ARK latex with fibrwaterecopolemericantioxidante dispersion use as a filler has been examined. The process of reception watercopolymeric dispersion on copolymeric product bases is investigated. It has been estimated fibrwaterecopolemericantioxidante dispersion influence on process extraction rubber of latex.