

УДК 678.762.2

**ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС КОАГУЛЯЦИИ ЛАТЕКСА
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА SKS-30 АРК
ВОДНООЛИГОМЕРНОАНТИОКСИДАНТНОЙ ЭМУЛЬСИИ**

Черных О.Н., Пугачева И.Н., Никулин С.С.

*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Воронеж, e-mail: eco-inna@yandex.ru*

В работе рассматривается возможность получения водноолигомерноантиоксидантной эмульсии на основе стиролсодержащего олигомера, синтезированного из побочных продуктов производства полибутадиена. Показано, что модификация стиролсодержащего олигомера малеиновым ангидридом позволяет исключить применение растворителя и стадию его отгонки в процессе получения эмульсии. В результате эксперимента получена стабильная водноолигомерноантиоксидантная эмульсия на основе немодифицированного и модифицированного стиролсодержащего олигомера. Проведена оценка влияния водноолигомерноантиоксидантной эмульсии на процесс коагуляции латекса бутадиен-стирольного каучука в присутствии различных коагулирующих агентов. Установлено, что применение водноолигомерноантиоксидантной эмульсии на основе немодифицированного и модифицированного малеиновым ангидридом стиролсодержащего олигомера приводит к увеличению массы образующейся крошки каучука. Показано, что введение антиоксидантов в латекс бутадиен-стирольного каучука в составе водноолигомерноантиоксидантной эмульсии позволяет снизить его потери. В то же время переработка отходов и побочных продуктов нефтехимии в наполнители для эмульсионных каучуков позволяет более полно использовать дорогостоящее сырье.

Ключевые слова: отходы и побочные продукты нефтехимии, переработка, наполнение, коагуляция, каучук

**INFLUENCE ON PROCESS OF COAGULATION OF LATEX BUTADIEN-STYRENE
RUBBER SKS-30 APK WATEROLIGOMERNOANTIOXIDANT EMULSION**

Chernykh O.N, Pugacheva I.N., Nikulin S.S.

*FSBEI HPE «The Voronezh State University of Engineering technologies»,
Voronezh, e-mail: eco-inna@yandex.ru*

In work reception possibility wateroligomernoantioxidant emulsion on a basis styrene containing oligomer. the manufacture synthesised from by-products polybutadiene is considered. It is shown that updating styrene containing oligomer maleic anhydride allows to exclude application of solvent and its stage distillation in the course of reception emulsion. As a result of experiment it is received stable wateroligomernoantioxidant emulsion on a basis not modified and modified styrene containing oligomer. The influence estimation wateroligomernoantioxidant emulsion on process of coagulation of latex butadien-styrene rubber in the presence of various coagulating agents is spent. It is established that application wateroligomernoantioxidant emulsion on a basis not modified and modified maleic anhydride styrene containing oligomer, leads to increase in weight of a formed crumb of rubber. It is shown that introduction of antioxidants in latex butadien-styrene rubber in structure wateroligomernoantioxidant emulsion allows to lower its losses. During too time processing of a waste and petrochemistry by-products in fillers for emulsion rubbers allows to use expensive raw materials more full.

Keywords: waste and petrochemistry by-products, processing, filling, coagulation, rubber

Одной из важнейших задач промышленной экологии является решение проблемы утилизации отходов. Это позволит не только уменьшить нагрузку на биосферу, но и получить дополнительный источник продукции или энергии. Угроза загрязнения окружающей среды может быть снижена за счет максимального использования в производственном процессе отходов. Существует определенная группа отходов производства и потребления, которые создают типовые экологические проблемы в каждом регионе России.

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам малоотходных и безотходных технологических процессов, включающих в свой цикл переработку и использование отходов и побочных продуктов химических, нефтехимических производств [1, 2] к которым относят и предприятия, производящие синтетические каучуки.

Опубликованные в центральной печати научные работы посвящены синтезу полимерных материалов в эмульсиях в присутствии радикальных инициаторов. Используемые в процессе (со)полимеризации мономеры должны обладать достаточно высокой степенью чистоты. Поэтому данный способ получения водных дисперсий полимеров мало пригоден в тех случаях, когда в полимеризуемых мономерах присутствуют примеси, ингибирующие процессы как радикальной, так и ионной (со)полимеризации. Он также мало эффективен и при полимеризации непредельных соединений, содержащихся в отходах, в водных эмульсиях, так как не удастся достичь высокой конверсии по мономерам, и увеличиваются затраты на их удаление из получаемого латекса на стадии водной дегазации. Это приводит к усложнению технологического процесса, повышению энергозатрат и уве-

личению себестоимости получаемых полимерных материалов.

В ряде опубликованных работ [3, 4] показано, что на основе отходов и побочных продуктов нефтехимических производств (со)полимеризацией их со стиролом в растворе или массе в присутствии как ионных, так и радикальных инициаторов могут быть получены полимерные материалы с высоким выходом. Следовательно, перспективным направлением может быть получение на основе данных полимерных материалов искусственных водных эмульсий или дисперсий, основанное на тонком механическом диспергировании раствора полимера в водной фазе, содержащей в качестве стабилизаторов поверхностно-активные вещества, с последующей отгонкой растворителя и вводом полученной эмульсии или дисперсии в латекс перед подачей на коагуляцию. Возможность такой модификации была показана в работе [5].

Существенным недостатком процесса, предложенного в работах [4, 5] является то, что для диспергирования используется углеводородный раствор низкомолекулярного полимерного материала с концентрацией 50–70%. Это приводит к появлению новой, дополнительной стадии – отгонки углеводородного растворителя из получаемой водно-полимерной эмульсии. Применение углеводородного растворителя в процессе получения водно-полимерной эмульсии базируется на том, что полимерные материалы, полученные из отходов нефтехимии, представляют собой твердые вещества при обычных условиях. Поэтому перевод их в жидкую фазу включает в себя дополнительный процесс растворения с применением таких углеводородных растворителей, как толуол, ксилол, нефрас и др. Это несколько усложняет процесс и снижает его эффективность. Кроме того, появляется новая проблема, связанная с улавливанием и переработкой данных растворителей. Устранить или снизить содержание углеводородного растворителя в процессе приготовления водно-полимерной эмульсии представляется возможным за счет снижения молекулярной массы полимерных материалов и перевод их из твердого в жидкое, маслообразное состояние. Примером может служить термическое или термоокислительное воздействие на полимерный материал, полученный из отходов и побочных продуктов нефтехимии.

Цель работы: изучить влияние водно-олигомерноантиоксидантной эмульсии, полученной на основе стиролсодержащего

олигомера, синтезированного из побочных продуктов производства полибутадиена, на процесс коагуляции латекса бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК в присутствии различных коагулирующих агентов.

Материалы и методы исследования

Для исследований использовали немодифицированный стиролсодержащий олигомер (ССО) и ССО модифицированный малеиновым ангидридом (МА).

На первом этапе получали водноолигомерно-антиоксидантную эмульсию (ВОАЭ) на основе немодифицированного и модифицированного ССО с применением в качестве эмульгаторов растворов канифольного мыла и лейканола. Отношение водной фазы к углеводородной фазе выдерживали 1,5–2,0:1,0. Дозировка поверхностно-активных веществ составляла: раствора канифольного мыла – 6,0% мас.; лейканола – 0,5% мас. на полимер. Температура 25–30°C.

Предварительные исследования показали, что применение для диспергирования в водной фазе немодифицированного ССО без растворителя не привело к получению стабильной эмульсии. Это связано с тем, что данный продукт обладал повышенной вязкостью, и для хорошего его диспергирования необходимо было бы применить более специфичное оборудование. Для получения эмульсии, обладающей стабильностью, в немодифицированный ССО вводили 20% растворителя – толуола.

Диспергирование в водной фазе ССО, модифицированного МА не требует дополнительного применения углеводородного растворителя. Это связано с тем, что процесс модификации ССО МА протекает при повышенных температурах (150–200°C). При данных температурах протекают две конкурирующие реакции – прививка малеинового ангидрида к макромолекулам и снижение молекулярной массы ССО. Получаемый олигомерный продукт представляет собой маслообразную жидкость, включающую кислородсодержащие функциональные группы, которые повышают его сродство к водной фазе. Эмульсия, полученная на основе модифицированного олигомера, обладала хорошей устойчивостью к расслоению.

Методика и условия получения стабильной ВОАЭ на основе немодифицированного ССО и ССО модифицированного МА представлены в работе [6].

На втором этапе приготовленную ВОАЭ смешивали с каучуковым латексом СКС-30 АРК и полученную смесь подвергали коагуляции по общепринятой методике [3] с использованием в качестве коагулирующих агентов водных растворов хлорида натрия (24% мас.), хлорида кальция (10% мас.) и подкисляющего агента 2,0% мас. – водного раствора серной кислоты. Коагуляцию проводили при температуре 60–65°C. Образующуюся крошку каучука отделяли от серума, промывали теплой водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 75–80°C до постоянной величины потери массы.

Содержание немодифицированного и модифицированного ССО в каучуковой матрице выдерживалось – 2,0; 4,0; 6,0; 8,0% мас. на каучук, а антиоксидантов – согласно общепринятым требованиям.

В табл. 1, 2 представлены данные по влиянию ВОАЭ и расходов коагулирующего агента на массу образующейся крошки каучука.

Таблица 1

Влияние дозировки ВОАЭ и расхода коагулирующего агента на завершенность выделения, %, каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Дозировка ВОАЭ, % мас. на каучук:								
	без добавки	2,0		4,0		6,0		8,0	
		1	2	1	2	1	2	1	2
25	15,8	16,4	18,8	17,3	19,2	18,2	21,6	16,8	19,0
50	28,8	32,4	38,6	35,6	39,5	38,6	42,6	33,3	38,9
75	60,1	64,6	74,6	65,2	76,5	68,8	78,0	64,5	75,0
100	84,5	86,2	89,6	86,2	90,2	86,2	92,2	86,0	89,5
125	91,2	92,0	95,6	92,6	95,6	93,2	96,4	92,0	95,4
150	93,4	94,5	98,0	94,6	98,2	95,2	99,0	94,8	98,0

Примечание: 1 – образец с ВОАЭ на основе ССО; 2 – образец с ВОАЭ на основе ССО модифицированного МА.

Таблица 2

Влияние дозировки ВОАЭ и расхода коагулирующего агента на завершенность выделения, %, каучука из латекса

Расход хлорида кальция, кг/т каучука	Дозировка ВОАЭ, % мас. на каучук:								
	без добавки	2,0		4,0		6,0		8,0	
		1	2	1	2	1	2	1	2
1	21,0	21,2	22,0	22,1	23,0	22,5	24,3	23,6	25,0
5	34,6	32,5	33,2	36,5	38,8	39,0	41,6	38,1	40,9
10	65,3	63,2	68,4	69,5	71,5	70,6	72,9	70,1	73,6
15	80,1	82,1	83,2	85,9	87,6	88,9	90,1	87,5	91,0
20	91,6	92,1	93,6	93,6	95,1	94,6	93,2	92,2	94,8
25	93,0	94,8	95,8	97,6	98,5	98,6	99,1	96,6	98,3

Примечание: 1 – образец с ВОАЭ на основе ССО; 2 – образец с ВОАЭ на основе ССО модифицированного МА.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ экспериментальных данных показал, что дополнительное использование ВОАЭ положительно отражается на процессе выделения каучука из латекса и приводит к увеличению выхода образующейся крошки каучука за счет дополнительного вхождения в ее состав олигомерной добавки.

Наилучшая дозировка ВОАЭ составляет 4,0–6,0 % мас. на каучук. Увеличение дозировки ВОАЭ до 8 % мас. на каучук и более приводит к снижению физико-механических показателей получаемых вулканизатов.

Введение антиоксидантов в каучук в составе получаемой ВОАЭ способствует более однородному распределению антиоксиданта в объеме каучука и проявлению эффекта инкапсуляции антиоксиданта в областях микрогетерогенного сосредоточения олигомера. В результате в массе каучука по-

являются центры «депо» антиоксидантов, постепенно высвобождающиеся и мигрирующие к поверхности образца вулканизата. Это позволяет снизить потери антиоксиданта и более полно и эффективно использовать дорогостоящее сырье.

Выводы

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что немодифицированные и модифицированные стиролсодержащие олигомеры, синтезированные из отходов производства полибутадиена, могут применяться для получения стабильных водноолигомерноантиоксидантных эмульсий, которые могут использоваться в качестве модифицирующих добавок в эмульсионные каучуки, вводимые на стадии латекса.

Работа проводилась в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Список литературы

1. Никулин С.С., Шеин В.С., Золотский С.С. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
2. Перспектива использования кубовых остатков производства винилароматических мономеров / С.С. Никулин и др. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. – 64 с.
3. Практикум по коллоидной химии латексов: учебное пособие / Т.Н. Пояркова и др. / гриф УМО РАЕ. – М.: Издательский Дом «Академия Естествознания», 2011. – 124 с.
4. Модификация бутадиен-стирольного каучука на стадии латекса / О.Н. Филимонова, С.С. Никулин, В.А. Седых, О.Н. Хохлова // Каучук и резина. – 2003. – № 3. – С. 13–16.
5. Перспектива наполнения бутадиен-стирольного каучука сополимером КОРС на стадии латекса / О.Н. Филимонова, С.С. Никулин, В.А. Седых, О.Н. Хохлова // Производство и использование эластомеров. – 2001. – № 1. – С. 3–9.
6. Черных О.Н., Пугачева И.Н., Никулин С.С. Наполнение эмульсионных каучуков модифицированными олигомерами из побочных продуктов нефтехимии // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. – №2. – С. 17–20.

References

1. Nikulin S.S., Sheyin V.S., Zolotsky S.S. Waste and by-products of petrochemical manufactures – raw materials for organic synthesis. M.: Chemistry, 1989. pp. 240.

2. Nikulin S.S. Prospect vat residue the manufacture rests vinylaromatic monomers. – M: TSNITneftchim, 1996. pp. 64.

3. Poyarcova and ot. Practical work on colloidal chemistry of latex. – M: Publishing House «Natural sciences Academy», 2011. pp. 124.

4. Filimonova O.N., Nikulin S.S., Sedykh V.A., Hohlova O.N. Updating butadien-styrene rubber at a latex stage // Rubber and rubber, 2003. no. 3. pp. 13–16.

5. Filimonova O.N., Nikulin S.S., Sedykh V.A., Hohlova O.N. Filling prospect butadien- styrene rubber copolymer KORS at a latex stage // Manufacture and use elastomers, 2001. no. 1. pp. 3–9.

6. Chernych O.N., Pugacheva I.N., Nikulin S.S. Filling emulsion rubbers modified oligomers from petrochemistry by-products // Industrial production and use elastomers, 2012. no. 2. pp. 17–20.

Рецензенты:

Бельчинская Л.И., д.т.н., профессор, профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная лесотехническая академия», г. Воронеж;

Рудаков О.Б., д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии ФГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», г. Воронеж.

Работа поступила в редакцию 03.09.2012.