

УДК 678.21

А. М. Скачков, аспирант (ВГУИТ);**О. В. Карманова**, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);**С. Г. Тихомиров**, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ЛАТЕКСНЫХ КОАГУЛЮМОВ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

Изучены свойства латексного коагулюма, образующегося при производстве товарных бутадиен-стирольных латексов. Исследовано влияние условий обработки коагулюма на свойства полимерных композиций на его основе. Выбраны системы пластификаторов латексного коагулюма, улучшающие его обработку на технологическом оборудовании. Разработаны рекомендации для использования пластифицированного латексного коагулюма в составе полимерной основы резиновых смесей.

Properties of the latex coagulum formed during the manufacture of styrene-butadiene latices were investigated. Influence of processing conditions on the properties of coagulum polymer compositions was investigated. Plasticizers for latex coagulum improving its handling on the process equipment were selected. Recommendations for the use of plasticized latex coagulum comprising a polymer base rubber compounds have been proposed.

Введение. Доля сырья и материалов в себестоимости резиновых изделий составляет 60–90%. В связи с этим проблема рационального использования вторичных продуктов становится не только экологической, но и технико-экономической и решается, в том числе, увеличением объема использования вторичных материалов за счет их вовлечения в новый в производственный цикл.

Значительное место в объеме производства синтетических каучуков занимают бутадиен-стирольные (СКС) и бутадиен-альфаметил-стирольные (СКМС) каучуки эмульсионной полимеризации. При их получении на всех стадиях технологического процесса образуются отходы [1–2], количество которых достигает 80% всех полимерных отходов производства СК и составляет по предприятиям отрасли более 500 т в год. Эти отходы – коагулюмы – представляют собой продукт самопроизвольной коагуляции латекса. При производстве товарных латексов коагулюм образуется за счет неконтролируемой коагуляции, при остановке и пуске оборудования в виде полимерных отложений на стенках аппарата [3].

Основной компонент коагулюма (сополимер) характеризуется содержанием гель-фракции (количеством сшитых молекул, образующих пространственные структуры), достигающим 80%; молекулярная масса растворимой части составляет 300–500 тыс.; потери массы при сушке составляют до 20%, что делает невозможным его использование в составе полимерных изделий.

Исследования направлены на подбор условий обработки коагулюмов для дальнейшего их

использования в составе полимерной основы каучук-содержащих композиционных материалов и резиновых смесей.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовали латексный коагулюм, образовавшийся при получении товарных бутадиен-стирольных латексов следующих марок: БС-50, БС-65 и БС-85 (табл. 1). По внешнему виду латексный коагулюм представляет собой полимерную крошку с жесткими заструктурированными включениями. Среднее значение показателя потерь массы при сушке (содержание летучих) образцов латексного коагулюма, взятого для испытаний от десяти партий, составило 17,2%, содержание золы – 3,94%.

Таблица 1

Физико-химические показатели бутадиен-стирольных латексов

Марка латекса	НТД	Содержание сухого остатка, %	Содержание связанного стирола, %
БС-50	ГОСТ 15080–77	47	48
БС-65	ТУ 38.103550–84	44	65
БС-85	ТУ 38.103229–84	47	83

Общепринятые методы снижения летучих путем прогрева при постоянной температуре выше 100°C не привели к желаемым результатам, так как в процессе прогрева происходило

дополнительное структурирование коагулюма, выразившееся в увеличении жесткости вплоть до его спекания. Это обусловлено присутствием в продукте остатков незаполимеризовавшихся мономеров, олигомеров, имеющих различные температуры кипения и связанной влаги. Сравнительный анализ ИК-спектров исходных латексов и коагулюмов показал наличие в последних перекисных групп, которые способствуют интенсивному окислению образцов при данных условиях температурной обработки.

В этой связи прогрев образцов проводили при плавном увеличении температуры в течение 5 ч в закрытом аппарате, снабженном лопастной мешалкой. Установлено, что в процессе прогрева в течение 5 ч при данных условиях содержание летучих уменьшается с 17,2 до 1,5%, при этом жесткость коагулюма увеличивается незначительно. При загрузке коагулюма в аппарат с начальной температурой 65°C снижение содержания летучих до 1,5% происходило за 2 ч.

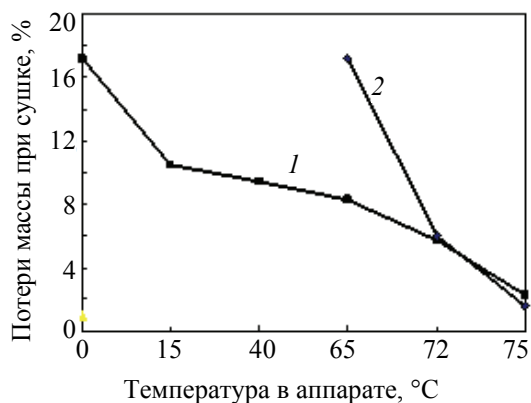


Рис. 1. Зависимости содержания летучих в коагулюме от температуры обработки:
1 – загрузка коагулюма в холодный аппарат, продолжительность обработки 5 ч; 2 – загрузка коагулюма в нагретый аппарат, продолжительность обработки 2 ч

Удаление летучих веществ данным способом связано со значительными затратами электроэнергии и времени. Использование для этих целей червячно-отжимной машины в составе автоматизированной линии позволило повысить производительность и значительно сократить продолжительность процесса. Коагулюм, подвергнутый термообработке на линии при температуре 70°C в течение 2–5 мин, характеризовался содержанием в своем составе 1,5% летучих веществ, что не удалось снизить в ходе дальнейшей термообработки образцов выбранным способом. Поэтому в дальнейших исследованиях в качестве исходного продукта использовали термообработанный коагулюм с влажностью ~ 1,5%.

Одним из способов модификации полимеров является пластификация [3], связанная с введением в них низкомолекулярных веществ, в результате чего улучшаются его эластические и пластические свойства. Известно [3–4], что условием, определяющим возможность практического применения низкомолекулярного вещества в качестве пластификатора, является его совместимость с полимером. От выбора пластификатора зависит, осуществляется пластификация на молекулярном или на надмолекулярном (межструктурном) уровнях.

Учитывая условия образования коагулюма, можно предположить наличие в нем блоков полистирола, сополимерных участков, фракций полибутадиена. Предполагая селективное действие пластификаторов по отношению к разным блокам, в качестве пластификаторов использовали нефтяное масло ПН-6, промышленное масло И-12А, дибутилфталат (ДБФ) и низкомолекулярный полибутадиен (ПБН) индивидуально и в комбинациях [5–7].

Анализ спектров исходного коагулюма и пластифицированного в процессе механообработки показал, что меняется микроструктура цепей сополимера, на что указывает изменение положений и интенсивностей пиков, относящихся к группам –CH₂ и –CH₃ в диапазоне волновых чисел 2800–3200 см⁻¹. В ходе пластификации наблюдается изменение структуры во всей исследуемой области волновых чисел, связанное с уменьшением интенсивности поглощения отдельными группами атомов. Исходя из анализа спектров можно сделать вывод, что пластификация и последующая пластификация изменяет структуру полимера.

Эффективность действия пластификатора оценивали по поведению пластифицированного коагулюма во время вальцевания (способность образования полимерной пленки на вальцах) в соответствии с 5-балльной шкалой и наличием заструктурированных включений (табл. 2).

Поскольку наблюдалось улучшение перерабатываемости полимера при введении пластификатора, оценивали влияние последнего на вязкость полимера. Известно [4], что

$$\eta \approx \varphi^4 f(V_{\text{св}});$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \varphi^{3,4} \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right) \left(\frac{\langle S^2 \rangle}{\langle S_0^2 \rangle} \right), \quad (1)$$

где η и η_0 – вязкости пластифицированного и непластифицированного полимеров при заданной температуре; φ – объемная доля полимера; μ и μ_0 – сегментальные коэффициенты трения; $\langle S \rangle$ и $\langle S_0 \rangle$ – среднеквадратичные радиусы инерции пластифицированного и непластифицированного полимеров соответственно.

Показатели обрабатываемости пластифицированного коагулюма

Шифр образца	Пластификатор		Оценка перерабатываемости	
	Тип	Содержание, %	Баллы*	Включения
№ 1	И-12А	12	5	мелкие
№ 2	И-12А	18	4	крупные
№ 3	ПБН	12	1	крупные
№ 4	ПБН	18	2	мелкие
№ 5	И-12А : ПБН = 1 : 1	12	2	мелкие
№ 6	И-12А : ПБН = 1 : 2	18	5	очень мелкие
№ 7	И-12А : ПБН = 2 : 1	18	3	очень мелкие
№ 8	И-12А : ПН-6 = 1 : 1	12	4	отсутствуют

* 1 – не образует пленку, крошка; 2 – не образует пленку, рыхлые хлопья; 3 – образует пленку, залипает; 4 – образует пленку, быстро разрушается; 5 – образует пленку.

Из уравнения (1) следует, что «плохой» пластификатор будет сильнее снижать вязкость, чем «хороший», так как в последнем размер макромолекулярного клубка $\langle S \rangle$ будет больше.

Этот подход принят нами при анализе влияния пластификаторов на изменение вязкости образцов по Муни. Установлено, что пластификаторы, улучшающие обработку коагулюма на вальцах, обеспечивают и более высокие значения вязкости по Муни (табл. 3).

Таблица 3

Вязкость по Муни (усл. ед.) пластифицированного коагулюма

Шифры образцов	Время вылежки, ч			
	0	24	48	120
№ 1	4	10	6	8
№ 2	6	12	10	9
№ 3	2	3	3	5
№ 4	2	2	2	2
№ 5	2	10	12	16
№ 6	6	12	12	15
№ 7	4	4	6	9
№ 8	2	16	22	24

В процессе вылежки при нормальных условиях отмечено увеличение вязкости по Муни пластифицированных коагулюмов № 5 и 8, связанное, по всей видимости, с преобладанием молекулярной пластификации над структурной с течением времени.

На основе пластифицированных коагулюмов (8 вариантов) были изготовлены полимерные композиции с каучуком СКС-30АРКМ-15 в соотношении 30 : 70 [8]. Анализ результатов испытаний полученных композиций (табл. 4) показал, что введение пластификаторов обу-

словливает увеличение содержания летучих в композициях с 1,5% у исходного коагулюма до 2,3–5,2% у пластифицированных. Вязкость композиций по Муни определяется вязкостью пластифицированных коагулюмов (табл. 3).

Таблица 4

Свойства полимерных композиций пластифицированного коагулюма с каучуком СКС-30АРК (30 : 70)

Шифры образцов	Δ^* , %	Зольность, %	Вязкость по Муни, усл. ед
№ 1	3,94	3,17	31
№ 2	2,31	5,49	30
№ 3	4,92	5,51	16
№ 4	5,19	5,15	14
№ 5	4,91	3,26	31
№ 6	2,61	5,82	27
№ 7	2,62	5,84	28
№ 8	3,67	4,78	35

* Потери массы при сушке при 105°C.

Изготовлены наполненные резиновые смеси по стандартному рецепту каучука СКС-30АРКМ-15 на основе полученных полимерных композиций. Анализ вулканизационных, пласто-эластических свойств резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов показал (табл. 5), что использование опытных композиций в качестве полимерной основы обуславливает достаточно высокие значения вязкости по Муни и крутящих моментов при испытании на реометре, малое время (около 2 мин) начала вулканизации, что может приводить к ухудшению переработки резиновых смесей и потребует корректировки рецептуры резиновых смесей.

Таблица 5

Результаты испытаний резиновых смесей и резин на основе пластифицированного коагулюма с каучуком СКС-30АРК (30 : 70)

Наименование показателей	Шифры образцов							
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
Вязкость по Муни, усл. ед.	84	68	76	72	72	74	70	70
Реометрия Монсанто, 155°С								
Минимальный крутящий момент, дН · м	38	30	36	35	34	30	34	36
Максимальный крутящий момент, дН · м	146	191	130	172	149	114	158	148
Время начала вулканизации, мин	1,8	1,5	1,7	2,0	1,7	2,0	2,0	1,7
Оптимум вулканизации, мин	19,5	12,2	19,5	20,6	19,2	10,0	18,0	18,7
Скорость вулканизации, дН · м/мин	5,7	7,2	5,6	5,9	5,7	12,5	6,2	6,1
Физико-механические показатели, 155°С × 20 мин								
Условное напряжение при удлинении на 100%, МПа	3,6	6,6	2,9	4,8	4,0	5,1	4,8	4,6
Условное напряжение при удлинении на 200%, МПа	8,0	–	7,7	10,8	8,4	–	10,2	8,8
Условная прочность при растяжении, МПа	9,3	6,8	9,5	11,3	11,0	9,0	11,5	11,2
Относительное удлинение, %	231	105	224	206	249	166	233	248

Отмечено, что применение в составе полимерной основы пластифицированного коагулюма обеспечивает условную прочность при растяжении на уровне 11 МПа и относительное удлинение до 250%, что соответствует нормам контроля некоторых резинотехнических изделий. Полимерные композиции могут применяться в рецептурах таких изделий для снижения их себестоимости.

Заключение. Таким образом, показана возможность изготовления полимерных композиций на основе обработанного латексного коагулюма и использование их в составе полимерной основы резинотехнических изделий. Отмечено, что лучшим комплексом свойств резиновых смесей и резин обладают образцы на основе полимерных композиций с коагулюмом, пластифицированным комбинацией нефтяных масел «парафино-нафтенное + ароматическое».

Литература

1. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / В. И. Елисеева [и др.]. М.: Химия, 1976. 240 с.

2. Моисеев В. В., Перина Ю. В. Синтетические каучуки России и материалы для их производства. Воронеж: Воронежсинтезкаучук, 1999. 50 с.

3. Забористов В. Н. Утилизация отходов промышленности синтетического каучука. М.: ЦНИИЭнефтехим, 1984. 73 с.

4. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

5. Литвинова Т. В. Пластификаторы резиновых смесей: темат. обзор. Сер. «Производство шин, РТИ и АТИ». М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 87 с.

6. Осошник И. А., Шутин Ю. Ф., Карманова О. В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: ВГТА, 2007. 972 с.

7. Низкомолекулярные полидиены. Синтез, свойства, модификация, применение / В. С. Глуховской [и др.] // Каучук и резина. 2009. № 2. С. 16–19.

8. Полимерная композиция : пат. 2333921 Рос. Федерация. № 2007104762/04; заявл. 07.02.07; опубл. 20.09.08. Бюл. № 26.

Поступила 03.03.2014