

С. С. Никулин, канд. техн. наук, проф.,  
Л. С. Власова, канд. техн. наук, доц.,  
Н. Ю. Санникова, канд. хим. наук, доц.,  
А. И. Семеняченко, асп.  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж,  
Российская Федерация);  
Н. С. Никулина, канд. техн. наук, ст. преп.  
(ФГБУ ГПС МЧС России, г. Воронеж,  
Российская Федерация)

## **МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА НА СТАДИИ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА**

Производство синтетических каучуков во всем мире активно развивается. Полимерные материалы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Это связано с тем, что высокомолекулярные соединения как природные, так и синтетические невозможно заменить другими существующими в настоящее время материалами [1–3].

В производстве синтетических полимеров широко используется полимеризация в эмульсии [4]. Это связано с тем, что данный технологический процесс обладает рядом преимуществ перед другими способами производства высокомолекулярных соединений. Достоинствами данного процесса являются:

- улучшенные условия теплосъема и возможность регулирования поддержания температурного режима;
- низкая вязкость латексной дисперсии;
- невысокая чувствительность полимеризуемой системы к микропримесям;
- возможность легкого регулирования молекулярной массы получаемых полимеров;
- меньшая пожаро- и взрывоопасность технологического процесса, так как в качестве дисперсионной среды используется вода и др.

Шинная и резинотехническая промышленность активно используют каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией в своих производствах. Изделия с использованием эмульсионных каучуков обладают уникальными свойствами, долговечностью, безопасностью и др. [5]. Расширение ассортимента выпускаемой продукции требует создание полимерных материалов обладающих комплексом свойств, которые не имеют известные композиционные материалы. В качестве модификаторов, вводимых в полимеры, могут использоваться различные соединения, выступающие в качестве

наполнителей или активных добавок. К числу основных проблем, возникающих при модификации полимеров, относят необходимость введения дополнительной стадии и неравномерность распределения вводимых добавок в объеме полимерной матрицы. Показатели получаемых резинотехнических изделий можно регулировать за счет целевых добавок, вводимых в состав резиновых смесей на стадии их производства.

Однако и до настоящего времени модификации бутадиен-стирольных каучуков на стадии их производства должного внимания уделено не было. Хотя введение нового мономера и получение тройного сополимера на основе бутадиен-стирольного каучука может быть весьма перспективным, особенно в тех случаях, если подобная добавка будет доступной, недефицитна и нетоксична.

Цель данной работы – модификация бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30АРК 1-винилнафталином путем его введения в процесс эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом. В данном случае процесс осуществляли путем частичной замены стирола на 1-винилнафталин в составе мономерной смеси. Общее содержание винилароматических мономеров (стирол и 1-винил-нафталин) выдерживали 30%, бутадиена – 70%.

Для проведения процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена с винилароматическими мономерами готовится дисперсная система, в которой дисперсная фаза (смесь бутадиена с винилароматическими мономерами) распределена в дисперсионной среде (водная фаза, включающая поверхностно-активные вещества, диспергатор и другие целевые компоненты). Содержание анионных ПАВ – смесь калиевых солей на основе диспропорционированной канифоли таллового масла – 5,4 мас. ч.; диспергатора НФ-1(лейка-нол) – 0,2 мас. ч.; соды – 0,2 мас. ч.; инициатора гидропероксидапина на 0,08 мас. ч. на 100 мас. ч. мономеров; воды 200 мас. ч. и других добавок.

Процесс сополимеризации проводили в течение 10 ч с периодическим отбором проб для определения конверсии мономеров.

Латекс получен низкотемпературной сополимеризацией бутадиена с винилароматическими мономерами при температуре 4–6°C и представляет собой эмульсию каучука в воде белого цвета, не горюч. Степень адсорбционной насыщенности латексов составляет около 40–42%. Средневязкостная молекулярная масса находится в пределах от 150000 до 400000. Полученный образец относится к аморфным полимерам, не способным к кристаллизации.

Проведенные исследования показали, что замена стирола на 1-винилнафталин не оказывает доминирующего влияния на протека-

ние сополимеризационного процесса (таблица).

Выход сополимеров составлял от 70 до 74%. Однако, при этом необходимо отметить, что частичная замена стирольного компонента на 1-винилнафталин приведет к возрастанию выхода сополимера с увеличением содержания 1-винилнафталина с 1,0 до 10% в мономерной смеси. Это связано с активностью используемой добавки на основе 1-винилнафталина, который по своей активности в 2000 раз превосходит стирол [6]. Особенно это было заметно на количестве образующегося сополимера на начальных стадиях полимеризационного процесса.

**Таблица – Влияние продолжительности сополимеризации бутадиена с винилароматическими мономерами на выход сополимеров**

Содержание 1-винилнафталина, %	Выход сополимеров, % от продолжительности сополимеризации, ч				
	2	4	6	8	10
0	17,3	30,9	45,1	61,2	70,4
1	17,5	31,1	45,6	62,0	70,5
4	18,4	31,9	46,0	62,4	71,0
7	19,6	32,7	46,8	62,9	71,7
10	20,1	33,6	47,2	63,3	72,0

Выделение каучука из латекса проводили с использованием в качестве коагулирующего агента водного раствора хлорида натрия (концентрация 20%), а подкисляющего агента – водного раствора серной кислоты с концентрацией 2,0%. Процесс проводили по методике, описанной в работе [7] при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Полнота выделения каучука из латекса возрастала с увеличением расхода хлорида натрия 140–150 кг/т каучука. Введение третьего сомономера в состав бутадиен-стирольного каучука не оказало влияния на расход солевого коагулянта. Повышение температуры коагуляции до  $60^\circ\text{C}$  не отразилось на расходе хлорида натрия. рН коагулирующей системы 3,0–3,2.

На основе полученных сополимеров были приготовлены резиновые смеси и вулканизаты. Испытаниями было установлено, что вулканизаты, приготовленные на основе тройного сополимера, особенно с повышенным содержанием 1-винилнафталина обладают повышенной устойчивостью к тепловому старению.

Таким образом, частичная замена стирола на 1-винилнафталин не оказывает доминирующего влияние на протекание сополимеризационного процесса. Установлено, что дополнительное введение 1-винилнафталина не оказывает отрицательного влияние на полимеризационный процесс и выход тройного сополимера.

Латексная дисперсия включающая в свой состав макромолекулы тройного сополимера обладает такой же агрегативной устойчивостью, что и двойного сополимера бутадиена со стиролом.

Вулканизаты, приготовленные на основе тройного сополимера, особенно с повышенным содержанием 1-винилнафталина, обладают повышенной устойчивостью к тепловому старению [8–10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шафигуллин Л.Н., Лахно А.В., Аношкин П.И., Бобрышев А.А. Высокотехнологичные полимерные композиционные материалы для изделий машиностроения. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 184 с.
2. Косенко Е.А., Баурова Н.И., Зорин В.А. Природоподобные материалы и конструкции в машиностроении. – М.: МАДИ, 2020. – 304 с.
3. Каблов В.Ф. Проблемы современной технологии полимеров. – Волгоград: ВолгГТУ, 2019. – 325 с.
4. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. – Воронеж: ВГУИТ, 2015. – 315 с.
5. Коренев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.: Истек, 2009. – 504 с.
6. Никулина Н.С., Дмитренко А.И., Никулин С.С., Власова Л.А., Санникова Н.Ю. Перспектива применения для модификации древесных материалов А-винилнафталина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – № 2. – С. 73–79.
7. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2011. – 124 с.
8. ГОСТ 54547-2011. Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение, вулканизация. Оборудование и методы. – М.: Издательство стандартов, 1997. – 19 с.
9. ГОСТ ISO 188-2013. Резина и термоэластопласты. Испытание на ускоренное старение и теплостойкость. – М.: Стандартинформ, 2014. – 24 с.
10. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – М.: Издательство стандартов, 2008. – 11 с.