

7. Пояркова Т. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Кудрина Г. В., Филимонова О. Н. Практикум по коллоидной химии латексов. – Москва: Издательский дом Академии Естествознания, 2011. – 124 с.

УДК 678.762.9

А. И. Семеняченко, асп.,
С. С. Никулин, д-р техн. наук, проф.,
Л. А. Власова, канд. техн. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ НА СТАДИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Производство синтетических полимеров во всем мире активно развивается. Полимерные материалы находят широкое применение в различных промышленных отраслях. Это связано с тем, что высокомолекулярные соединения как природные, так и синтетические невозможно заменить другими существующими в настоящее время материалами [1–3]. Поэтому поиску новых мономеров, которые и до настоящего времени пока еще не нашли применения в промышленных масштабах, отводится повышенное внимание. Это связано с возрастающими требованиями к свойствам получаемых композиционных материалов на их основе.

В производстве синтетических полимеров широко используется полимеризация в эмульсии [4]. Шинная и резинотехническая промышленность активно используют каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией, в своих производствах. Изделия с использованием эмульсионных каучуков обладают уникальными свойствами, долговечностью, безопасностью и другими [5].

Показатели получаемых резинотехнических изделий повышаются 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, не дефицитной и нетоксичной.

Цель работы – модификация синтетического полимера марки ККС-30 АРК этинилнафталином путем дозирования его в процесс синтеза эмульсионного каучука.

Модификацию бутадиен-стирольного каучука в данном случае осуществляли путем частичной замены стирола на 1-винилнафталин в составе мономерной смеси. Общее содержание винилароматических мономеров (стирол+1-винилнафталин) выдерживали 30% мас., бутадиена 70% мас.

Для проведения процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена с винилароматическими мономерами готовилась дисперсная система, в которой дисперсная фаза (смесь бутадиена с винилароматическими мономерами) распределена в дисперсионной среде (водная фаза, включающая в свой состав анионные 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(лейканол) – 0,2 мас. ч., соды – 0,2 мас. ч., инициатора гидропероксида пинана 0,08 мас. ч. на 100 мас. ч. мономеров, воды 200 мас. ч. и других целевых добавок.

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

Латекс получен низкотемпературной сополимеризацией бутадиена с винилароматическими мономерами при температуре 4–6°C. Представляет собой эмульсию каучука в воде белого цвета, не горюч.

Проведенные исследования показали, что замена стирола на 1-винилнафталин в исследованных количествах не оказывает доминирующего влияния на протекание сополимеризационного процесса (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние продолжительности совместной полимеризации бутадиена с винилароматическими мономерами на выход сополимеров

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

Выход сополимеров составлял от 70 до 72% мас. Однако при этом необходимо отметить тенденцию к возрастанию выхода сополимера с увеличением содержания 1-винилнафталина с 2,0 до 10% мас. в мономерной смеси. Это связано с активностью используемой добавки на основе 1-винилнафталина, который по своей активности в 2000 раз превосходит стирол [6].

Извлечение синтезированного полимера из латексной дисперсии осуществляли по классической методике, описанной в работе [7], при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Максимальное извлечение каучука из латексной дисперсии достигалось при дозировке хлорида натрия 140–150 кг/т каучука. Введение третьего сомомера в состав бутадиен-стирольного каучука не оказало влияния на расход солевого коагулянта (таблица 2).

Таблица 2 – Выделение каучука из латекса СКС-30 АРК различными солями ароматических аминов

| Вид коагулянта | Хлорид натрия | | | | |
|--|---------------|------|------|------|------|
| Содержание 1-винилнафталина в стироле, % | 0 | | | | |
| Расход хлорида натрия, кг/т к-ка | 10 | 40 | 70 | 120 | 150 |
| Выход коагулюма, % | 34,5 | 63,8 | 78,7 | 89,0 | 96,1 |
| Оценка полноты коагуляции | кнп | Кнп | кнп | кнп | кп |
| Содержание 1-винилнафталина в стироле, % | 2 | | | | |
| Расход хлорида натрия, кг/т к-ка | 10 | 40 | 70 | 120 | 150 |
| Выход коагулюма, % | 35,2 | 64,4 | 79,2 | 89,7 | 96,7 |
| Оценка полноты коагуляции | кнп | Кнп | кнп | кнп | кп |
| Содержание 1-винилнафталина в стироле, % | 4 | | | | |
| Расход хлорида натрия, кг/т к-ка | 10 | 40 | 70 | 120 | 150 |
| Выход коагулюма, % | 35,6 | 65,0 | 79,8 | 90,2 | 97,1 |
| Оценка полноты коагуляции | кнп | кнп | кнп | кнп | кп |
| Содержание 1-винилнафталина в стироле, % | 6 | | | | |
| Расход хлорида натрия, кг/т к-ка | 10 | 40 | 70 | 120 | 150 |
| Выход коагулюма, % | 36,2 | 65,1 | 80,4 | 90,3 | 97,5 |
| Оценка полноты коагуляции | кнп | кнп | кнп | кнп | кп |
| Содержание 1-винилнафталина в стироле, % | 8 | | | | |
| Расход хлорида натрия, кг/т к-ка | 10 | 40 | 70 | 120 | 150 |
| Выход коагулюма, % | 36,5 | 65,7 | 80,5 | 90,3 | 97,7 |
| Оценка полноты коагуляции | кнп | кнп | кнп | кнп | кп |
| Содержание 1-винилнафталина в стироле, % | 10 | | | | |
| Расход хлорида натрия, кг/т к-ка | 10 | 40 | 70 | 120 | 150 |
| Выход коагулюма, % | 37,0 | 65,7 | 80,6 | 90,3 | 97,8 |
| Оценка полноты коагуляции | кнп | кнп | кнп | кп | кп |

Примечание. температура коагуляции – 20°C ; кп – коагуляция полная; кнп – коагуляция неполная; * – дозревание коагулируемой системы 5–10 минут

С практической точки зрения целесообразно было оценить влияние третьего мономера (1-винилнафталина) на показатели каучуков и

вулканизатов на его основе. Для чего на основе экспериментального тройного сополимера по стандартной методике были приготовлены вулканизированные резины. Установлено соответствие приготовленных образцов предъявляемым нормативам (ТУ38.40355–99).

Установлено, что с повышенным содержанием 1-винилнафталина вулканизаты приобретают повышенную устойчивость к тепловому. Частичная замена стирола на 1-винилнафталин не оказывает доминирующего влияние на протекание сополимеризационного процесса.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шафигуллин Л.Н., Лахно А.В., Аношкин П.И., Бобрышев А.А. Высокотехнологичные полимерные 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. – Москва: 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. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. – Москва: Истек, 2009. – 504 с.

6. Справочник химика. Химия и химическая технология [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chem21.info/page/158216021156002192221140031140019107096142065091>. – Дата обращения: 16.02.2026.

7. Пояркова Т. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Кудрина Г. В., Филимонова О. Н. Практикум по коллоидной химии латексов. – Москва: Издательский дом Академии Естествознания, 2011. – 124 с.