

УДК 678.762.2

Доцент И.Н. Пугачева, доцент О.Н. Черных,
профессор С.С. Никулин

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности, тел. (473)249-60-24

Влияние природы коагулирующих агентов и волокнистого наполнителя на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

В работе рассмотрены вопросы применения текстильных отходов для получения волокнистого наполнителя. Рассмотрено его влияние на процесс коагуляции в присутствии различных коагулирующих агентов и свойства получаемых вулканизатов.

The possibility of applying textile waste for reception fibrous filler is considered. Fibrous filler influence on process of coagulation in the presence of various coagulation agents and property of received vulcanizates is considered.

Ключевые слова: текстильные отходы, волокнистые наполнители, коагуляция, коагулирующие агент, вулканизаты.

Рост промышленного потенциала сопровождается образованием и накоплением значительного количества отходов. На производство целевой промышленной продукции расходуется примерно 1/3 потребляемых сырьевых ресурсов, 2/3 составляют отходы и побочные продукты.

В последние годы большое внимание уделяется применению в резинотехнических композициях в качестве наполнителей волокон различного происхождения. Сырьевые источники для получения волокнистых наполнителей практически безграничны. Большое количество волокон и волокнистых материалов в качестве отходов образуются на текстильных предприятиях, швейных мастерских и других. Годовой объём отходов, содержащих волокна и нити, достигает десятки тысяч тонн. Однако и до настоящего времени большое количество отходов от производства и использования волокнистых материалов не нашли своего применения. Поэтому поиск наиболее перспективных направлений по их применению является важной и актуальной задачей [1].

В промышленности волокнистые наполнители вводят на вальцах в процессе приготовления резиновых смесей. Однако такой способ ввода не позволяет достичь равномерного распределения волокнистого наполнителя в объеме резиновой смеси, что, в свою очередь, отражается в дальнейшем на физико-механических показателях вулканизатов.

Одной из основных стадий технологического процесса производства эмульсионных каучуков является выделение их из латексов с использованием водного раствора хлорида натрия и подкислением коагулируемой системы раствором серной кислоты [2]. Основным недостаток данного коагулирующего агента - высокий расход, составляющий 180-250 кг/т каучука. Это приводит к значительному загрязнению сточных вод, сбрасываемых в канализацию из цехов выделения хлоридом натрия, серной кислотой и другими компонентами эмульсионной системы. Очистить сточные воды от хлорида натрия на очистных сооружениях не представляется возможным. Сбрасываемый в природные водоемы водно-солевой раствор с очистных сооружений загрязняет почву и грунтовые воды. Поэтому с момента организации производства эмульсионных каучуков ученые активно совершенствуют технологии выделения каучуков из латексов, включающих поиск новых коагулирующих агентов [3].

В литературных источниках [1,4] описано много коагулирующих агентов как неорганического, так и органического происхождения. Однако возникающие проблемы по применению их в реальных промышленных масштабах являются решающим сдерживающим фактором. Так, водные растворы белковых коагулянтов обладают невысокой стабильностью, особенно при повышенных температурах. Разложение белков протекает с выделением вредного и неприятного запаха, приводяще-

го к загазованности производственных помещений. Другие коагулирующие агенты обладают высокой дефицитностью, стоимостью, что делает их малоперспективными для реально действующего технологического процесса. Поэтому вплоть до настоящего времени в производстве эмульсионных каучуков в качестве основного коагулирующего агента используется хлорид натрия при температурном режиме процесса выделения 50-65 °C [2].

Анализируя имеющиеся литературные данные, производственно-технический опыт работы цехов выделения, можно прийти к выводу, что наиболее перспективными коагулирующими агентами могут служить соли поливалентных металлов. Результаты опубликованных исследований показывают [2], что применение в технологическом процессе выделения каучуков из латексов солей двух и трехвалентных металлов позволяет резко снизить их расход. Имеющиеся литературные данные относятся к исследованиям, которые были проведены 20 - 30 лет тому назад. Замена вредных и токсичных эмульгаторов на менее токсичные и менее стойкие к биологическому разрушению привело и к изменению устойчивости коллоидных систем. Однако эти изменения не нашли своего отражения в последующих исследованиях по влиянию природы эмульгирующих систем на расход коагулирующих агентов на основе поливалентных металлов.

В настоящее время в промышленных масштабах при производстве эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков в качестве эмульгирующих агентов широко применяются мыла на основе таллового масла, диспропорционированной канифоли и солей жирных кислот при разном их соотношении.

Представило интерес изучение влияния волокнистого наполнителя на процесс коагуляции в присутствии не только общеизвестного коагулирующего агента (хлорида натрия), но и в присутствии других коагулирующих агентов, таких как хлорид кальция, хлорид алюминия.

Цель исследования - изучение влияния хлопкового волокна, вводимого в латекс бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30 АРК в присутствии различных коагулирующих агентов на процесс выделения и свойства получаемых резиновых смесей и вулканизатов.

Процесс выделения каучука из латекса изучали на установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. В коагулятор загружали 20 мл латекса СКС-30 АРК (сухой оста-

ток ~ 18 %), термостатировали при заданной температуре 15-20 минут, после чего вводили водный раствор коагулирующего агента. В качестве коагулирующих агентов были выбраны хлорид натрия (24 % мас.), хлорид кальция (10 % мас.), хлорид алюминия (10 % мас.). Волокнистый наполнитель (хлопковое волокно) вводили в латекс на разных стадиях процесса коагуляции. Значение pH коагуляции выдерживалось во всех случаях постоянным около 2,0 за счет ввода водного раствора серной кислоты с концентрацией 1-2 % мас. Волокнистый наполнитель вводился: без обработки (сухой); смоченный водой; смоченный раствором таллового мыла; смоченный раствором коагулирующего агента; смоченный раствором подкисляющего агента.

Анализ экспериментальных данных показал, что ввод волокон без какой-либо предварительной обработки (сухими) или смоченными водой не приносит должного эффекта. Обработка раствором таллового мыла оказывает более благоприятное воздействие на процесс выделения каучука из латекса. Однако применение раствора таллового мыла сопровождается дополнительными материальными и экономическими затратами. Обработка волокна коагулирующим агентом приводит к небольшому снижению выхода коагулюма. Это вероятнее всего связано с тем, что часть коагулирующего агента захватывает волокно и не принимает участия в процессе коагуляции. Обработка серной кислотой приводит к увеличению выхода коагулюма.

В дальнейшем было изучено влияния содержания хлопкового волокна на процесс коагуляции при введении его в латекс перед подачей на коагуляцию. Хлопковое волокно вводили с длиной 2, 5, 10 мм при дозировке 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 % мас. на каучук. Анализ полученных данных показал, что при всех рассматриваемых содержаниях волокна наблюдается увеличение выхода крошки каучука. Это может быть связано как с дополнительным введением волокнистого наполнителя, так и со снижением потерь каучука в виде образующейся в процессе выделения мелкодисперсной крошки. Наилучшая дозировка волокнистого наполнителя составляет 0,3-0,7 % мас. на каучук. В случае какой-либо технической необходимости дозировка волокнистого наполнителя может быть увеличена до 1,0 % мас. на каучук и более. Однако при использовании волокнистого наполнителя с дозировкой более 1 % мас. на каучук его целесообразно вводить в процесс коагуляции совместно с серумом.

Из рассмотренных длин волокнистого наполнителя наилучшими являются 2-5 мм, при длине волокна более 5 мм равномерность его распределения в каучуковой матрице ухудшается. Во всех случаях использовали хлопковое волокно с фактором формы (отношение длины волокна к диаметру) 100-250.

В дальнейшем на основе полученных образцов каучука СКС-30 АРК, содержащего хлопковое волокно (длиной 2 мм, дозировкой

0,5 % мас. на каучук), были приготовлены резиновые смеси, и исследованы физико-механические свойства вулканизатов. Резиновые смеси готовили согласно общепринятым требованиям с использованием ингредиентов стандартной резиновой смеси.

Анализ полученных данных (таблица 1) показал, что введение волокнистого наполнителя положительно влияет на физико-механические показатели вулканизатов.

Т а б л и ц а 1

Свойства каучуков и резин на основе СКС-30 АРК, наполненных хлопковым волокном

Наименование показателя	Вид коагулирующего агента					
	NaCl		CaCl ₂		AlCl ₃	
	1	2	1	2	1	2
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) резиновой смеси	45,0	50,0	48,0	53,0	49,0	51,0
Пластичность, р/см усл. ед.	0,39	0,41	0,37	0,38	0,37	0,39
Эластическое восстановление, мм	1,38	1,45	1,40	1,48	1,48	1,55
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	9,0	9,2	8,3	8,5	8,4	8,8
Условная прочность при растяжении, МПа	24,7	26,8	24,8	25,8	25,0	25,6
Относительное удлинение при разрыве, %	590	650	590	630	585	640
Относительная остаточная деформация, %	12	14	14	14	14	14
Эластичность по отскоку, %	40	42	40	42	40	42
Твердость по Шору А, усл. ед.	57	59	57	57	55	58

Примечание: 1 – без наполнения; 2 – с наполнением (хлопковое волокно с длиной 2 мм и дозировкой 0,5 % мас. на каучук).

Введение волокнистого наполнителя при применении других коагулирующих агентов не оказало существенного влияния на свойства получаемых вулканизатов.

Таким образом, можно сделать вывод, что ввод волокнистого наполнителя на завершающей стадии процесса коагуляции, осуществляемого в присутствии различных коагулирующих агентов, способствует его равномерному распределению в каучуковой матрице, что в дальнейшем положительно влияет на физико-механических свойства резиновых смесей и вулканизатов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Никулин, С. С. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков [Текст] / С. С. Никулин, И. Н. Пугачева, О. Н. Черных. - М.: Академия Естествознания, 2008.

2 Аверко-Антонович, Л. А. Химия и технология синтетического каучука [Текст] / Л. А. Аверко-Антонович и др. - М.: Химия, КолосС, 2008.

3 Никулин, С. С. Выделение бутадиен-стирольных каучуков из латексов сополимером диметилдиаллиламмонийхлорида с SO₂ [Текст] / С. С. Никулин, В. Н. Вережников, Т. Н. Пояркова // Журнал прикладной химии. - 2001. Т. 74. - № 7. - С. 25-28.

5 Никулин, С. С. Коагуляция бутадиен-стирольного латекса поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний-хлоридом [Текст] / С. С. Никулин, Т. Н. Пояркова, М. В. Мисин // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т. 77. - № 6. - С. 2-6.

REFERENCES

1 Nikulin, S. S. Composite materials based on styrene-butadiene rubbers [Text] / S. S. Nikulin, I. N. Pugacheva, O. N. Chernyh. - M.: Academiya Estestvoznaniya, 2008.

2 Averkko-Antonovich, L. A. Chemistry and technology of synthetic rubber [Text] / L. A. Averkko-Antonovich et al - M.: Himiya, Koloss, 2008.

3 Nikulin, S. S. Isolation of styrene-butadiene rubber latex of a copolymer dimethyldiallyl ammonium with SO₂ [Text] / S. S. Nikulin, V. N. Verezhnikov, T. N. Poyarkova // Journal of applied chemistry. - 2001. - V. 74. - № 7. - P. 25-28.

5 Nikulin, S. S. Coagulation styrene butadiene latex poly-N, N-dimethyl-2-oksipropilenammony chloride [Text] / S. S. Nikulin, T. N. Poyarkova, M. V. Misin // Journal of applied chemistry. - 2004. - V. 77. - № 6. - P. 2-6.

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