

УДК 678.742

Аспирант А.М. Скачков, профессор О.В. Карманова,
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров
тел. (473) 249-92-37
E-mail: karolga@mail.ru

профессор С.Г. Тихомиров
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем
тел. (473) 255-38-75

Graduate A.M. Skachkov, professor O.V. Karmanova,
(Voronezh state university of engineering technology) Department of chemistry and chemical technology organic compounds and polymer processing
tel (473)) 249-92-37
E-mail: karolga@mail.ru

professor S.G. Tihomirov
(Voronezh, Russia. state Universitying. technology.) Department of information and control systems
phone (473) 255-38-75

Изучение свойств полимерных композиций с использованием модифицированного латексного коагулюма

Study of the properties of the polymer compositions using the modified latex coagulum

Реферат. Изучены свойства латексного коагулюма, образующегося при производстве бутадиен-стирольных латексов. Подобраны условия обработки коагулюмов для дальнейшего их использования в составе полимерной основы каучук содержащих композиционных материалов и резиновых смесей. Выбраны системы пластификаторов латексного коагулюма, улучшающие его обработку на технологическом оборудовании. В процессе пластификации изменяется структура полимерной матрицы появляются сплошные области на снимках, полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа. Показана возможность изготовления полимерных композиций на основе обработанного латексного коагулюма. При создании полимерных композиций бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРКМ-15 с пластифицированным коагулюмом выбрано оптимальное соотношение 70:30. Установлено влияние типа и дозировки пластификатора на вязкость композиций латексного коагулюма с каучуком СКС-30 АРКМ-15. Применение в составе полимерной основы пластифицированного коагулюма обеспечивает физико-механические показатели резин на уровне норм контроля формовых резинотехнических изделий. Отмечено, что лучшим комплексом свойств резиновых смесей и резин обладают образцы на основе полимерных композиций с коагулюмом, пластифицированным комбинацией нефтяных масел. Установлено, что использование латексного коагулюма в составе полимерной основы обуславливает достаточно высокие значения вязкости по Муни и малое время начала вулканизации. Изучено влияние активных химических добавок (производных насыщенных жирных кислот, 2,2-азо-бис-изобутиронитрила) на изменение свойств латексного коагулюма в процессе механической обработки на вальцах. Предложено два способа обработки коагулюма в присутствии ускорителей пластикации. Выявлено, что смешение коагулюма с ускорителями пластикации целесообразно проводить до стадии пластификации коагулюма.

Summary. Properties of the latex coagulum formed during the manufacture of styrene-butadiene latices were investigated. Processing conditions coagulum for further use in the composition of the polymer base composites and rubber compounds were grown. Plasticizers latex coagulum system, improving its handling on the process equipment were developed. In the process of changing the structure of the plasticization of the polymer matrix: solid areas appear in images taken with a scanning probe microscope. Ability to manufacture polymer composites based on treated latex coagulum was shown. When creating the polymeric compositions of styrene-butadiene rubber SCS-30-15 ARKM plasticized coagulum optimum ratio of 70:30 has been selected. Influence the type and dosage of plasticizer viscosity compositions latex coagulum with rubber SKS-30-15 ARKM been established. Application consisting of plasticized polymer base coagulum provides physic-mechanical properties of rubber at the control rules of molded rubber products. It is noted that the best combination of properties of rubber and rubber blends possess samples based polymer compositions coagulum plasticized combination of petroleum oils. It has been established that the use of latex coagulum in the polymer base composition causes sufficiently high values of Mooney viscosity and short curing starts. The influence of active chemical additives (derivatives of saturated fatty acids, 2,2-azo-bis-isobutyronitrile) to change the properties of the latex coagulum during machining on a mill was studied. Two ways of handling coagulum in the presence of accelerators mastication was proposed. Found that mixing coagulum accelerators advisable to carry out before the stage of the plasticizing coagulum.

Ключевые слова: латексный коагулюм, пластификация.

Keywords: latex coagulum, plastification.

Решение проблемы переработки и использования производства синтетических каучуков и латексов неразрывно связано с защитой окружающей среды от загрязнений, комплексным использованием сырья и материалов. Это способствует увеличению производительности технологических процессов, более полному и экономичному использованию химического сырья.

Отходы производства эластомеров – это структурированный полимер, образующийся в полимеризационных батареях, дегазаторах и сушильных агрегатах; высокопластичный полимер, забивающий оборудование; частично разрушенный полимер, или пластикат; загрязненный каучук, образующийся при очистке оборудования; естественные механические потери каучука, образующиеся в случае нерациональной конструкции оборудования и при недостаточной культуре производства; коагулом, образующийся при получении латексов и эмульсионных каучуков; крошка каучука; загрязненная или некондиционная продукция.

Основной компонент коагулома (сополимер) характеризуется содержанием гель-фракции (количеством сшитых молекул, образующих пространственные структуры), достигающим 80 %; молекулярная масса растворимой части составляет 300–500 тыс. При получении каучуков СКС и СКМС эмульсионной полимеризации отходы образуются на всех стадиях технологического процесса [1-4].

Цель исследований – подбор условий обработки коагулолов для дальнейшего их использования в составе полимерной основы каучук-содержащих композиционных материалов и резиновых смесей.

В качестве объектов исследования использовали латексный коагулом, образовавшийся при получении товарных бутадиен-стирольных латексов следующих марок: БС-50, БС-65 и БС-85. По внешнему виду латексный коагулом представляет собой полимерную крошку с жесткими заструктурированными включениями. Среднее значение показателя потерь массы при сушке (содержание летучих) образцов латексного коагулома, взятого для испытаний от десяти партий составило 17,2 %, что делает невозможным его использование в составе полимерных изделий. Поэтому на первом этапе были проведены работы по снижению содержания летучих латексного коагулома. Для этой цели коагулом подвергали термообработке при 100 °С на червячно-отжимной машине влажности 1,5 %. Далее коагулом поступал в аппарат, где его в течение 15 минут смешивали с подогретыми до 40 °С пластификаторами и подвергали вылежке в течение 16 ч.

Пластификация является одним из способов модификации полимеров [5], связанная с введением в них низкомолекулярных веществ, в результате чего улучшаются его эластические и пластические свойства.

Известно [4-5], 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 коагулома, 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 и низкомолекулярный полибутадиен (ПБН) индивидуально и в комбинациях.

На основе пластифицированных коагулолов (8 вариантов) были изготовлены полимерные композиции с каучуком СКС-30АРКМ-15 в соотношении 30:70 [6], определены их физико-химические и технологические свойства, изучена структура срезов образцов на сканирующем зондовом микроскопе Femto Scan-001.

Рентгеноструктурный анализ образцов (рисунок 1) показал, что в процессе пластификации, структура поверхности образцов характеризуется появлением сплошной фазы по сравнению с дискретными изолированными агломератами полимера. В ходе анализа крупных частиц, представляющих собой, скорее всего, агломераты полистирольных блоков, установлено, что пластификаторы проникают внутрь агломерата, способствуя их разрыхлению (образцы №1 и №2) и формированию сплошной полимерной фазы.

Последующая механообработка на вальцах в течение 5 минут мало изменяет структуру поверхности образцов (образец №3). При совмещении с каучуком СКС-30АРКМ-15 в соотношении 30:70 (образец №4) образуется практически однородная полимерная матрица.

Анализ данных таблицы 1 показал, что при введении пластификаторов увеличивается содержание летучих с 1,5 % у коагулома, обработанного на червячно-отжимной машине до 2-5 % у коагулома после пластификации.

При введении пластификаторов улучшалась обработка латексного коагулома на вальцах, что согласуется с данными вязкости по Муни. Отмечены низкие значения вязкости по Муни образцов латексного коагулома, обработанных низкомолекулярным полибутадиеном.

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

Шифры образцов	Пластификатор		Потери массы при сушке, %	Зольность, %	Вязкость по Муни, усл.ед
	тип	содержание, %			
№ 1	И-12А	12	3,94	3,17	31
№ 2	И-12А	18	2,31	5,49	30
№ 3	ПБН	12	4,92	5,51	16
№ 4	ПБН	18	5,19	5,15	14
№ 5	И-12А:ПБН=1:1	12	4,91	3,26	31
№ 6	И-12А: ПБН=1:2	18	2,61	5,82	27
№ 7	И-12А: ПБН=2:1	18	2,62	5,84	28
№ 8	И-12А:ПН-6=1:1	12	3,67	4,78	35

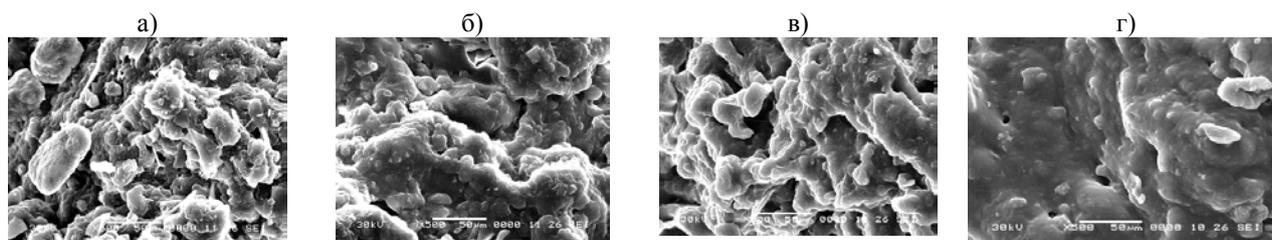


Рисунок 1 – Изменение структуры образцов латексного коагулюма в ходе обработки
 а) - исходный коагулюм; б) – пластифицированный системой И-12А+ПН-6; в) - пластифицированный коагулюм, обработанный на вальцах в течение 5 мин.; г) - композиция: пластифицированный коагулюм + каучук СКС-30АРКМ-15 (30:70)

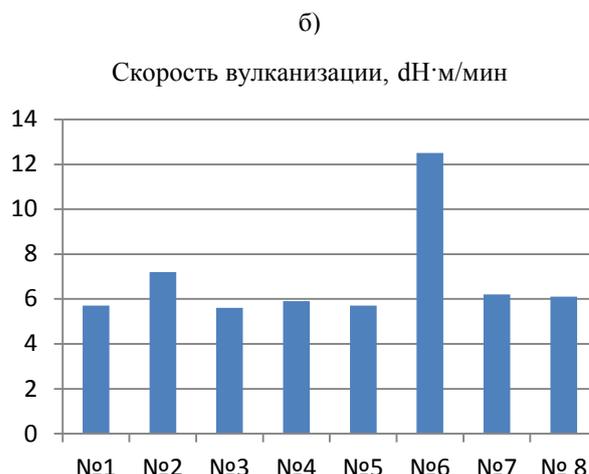
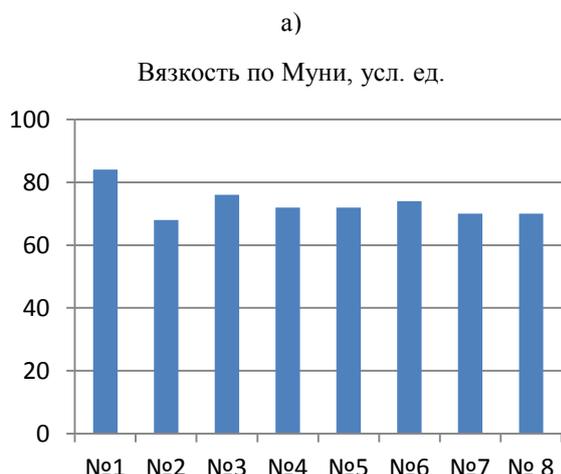
Таблица 2

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

Шифры образцов	Пластификатор		Потери массы при сушке, %	Зольность, %	Вязкость по Муни, усл.ед
	тип	содержание, %			
№ 1	И-12А	12	3,94	3,17	31
№ 2	И-12А	18	2,31	5,49	30
№ 3	ПБН	12	4,92	5,51	16
№ 4	ПБН	18	5,19	5,15	14
№ 5	И-12А:ПБН=1:1	12	4,91	3,26	31
№ 6	И-12А: ПБН=1:2	18	2,61	5,82	27
№ 7	И-12А: ПБН=2:1	18	2,62	5,84	28
№ 8	И-12А:ПН-6=1:1	12	3,67	4,78	35

Установлено (рисунок 2), что использование опытных композиций в качестве полимерной основы, обуславливает достаточно высокие значения вязкости по Муни и крутящих моментов

при испытании на реометре, быстрое (около 2 мин) начало вулканизации, что может приводить к ухудшению переработки резиновых смесей и потребует корректировки их рецептуры.



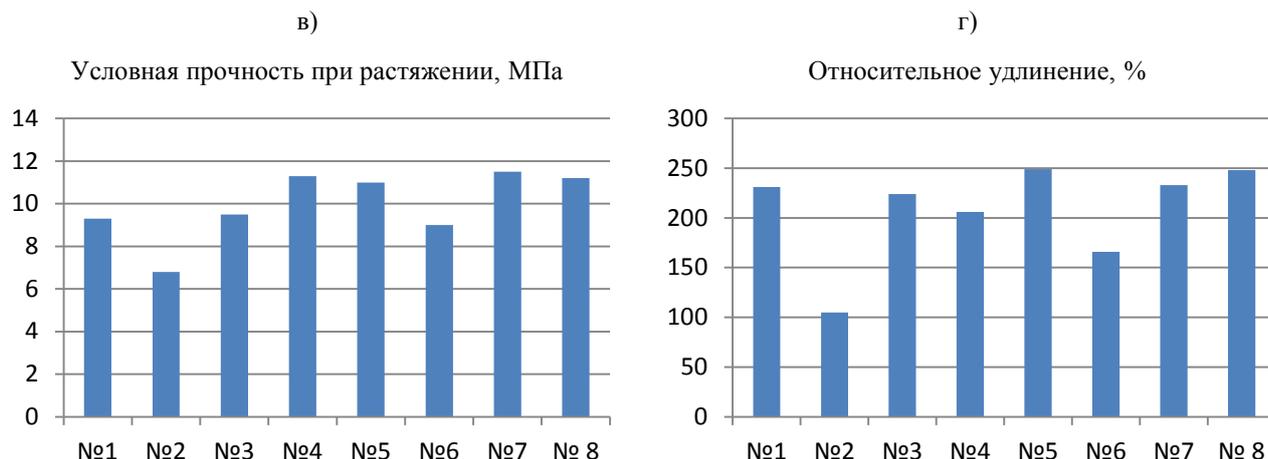
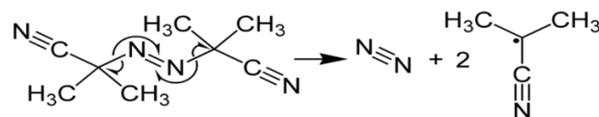


Рисунок 2 – Свойства резиновых смесей и резин на основе пластифицированного коагулюма с каучуком СКС-30АРК (30:70)

Анализ результатов физико-механических испытаний резин показал, что применение в составе полимерной основы пластифицированного коагулюма в комбинации с каучуком СКС-30АРКМ-15 в соотношении 30:70 обеспечивает условную прочность при растяжении на уровне 11 МПа и относительное удлинение до 250 %, что соответствует нормам контроля ряда формовых резинотехнических изделий, поэтому опытные полимерные композиции могут применяться в рецептурах таких изделий для снижения их себестоимости.

Известно [3,4,7], что в процессе механообработки происходит деструкция макромолекул с образованием макрорадикалов, которые могут рекомбинировать или вступать во взаимодействие с другими радикалами, в том числе, активных химических соединений, находящихся в полимерной композиции. Для образования активных радикалов необходимы определенные условия, зависящие от температурных факторов и действия механических сил. В технологии эластомеров для улучшения обрабатываемости композиций применяются ускорители пластикации [4,7]. Изучено влияние активных химических добавок на изменение свойств латексного коагулюма в процессе механической обработки на вальцах. В качестве ускорителей пластикации использовали продукт из смеси цинковых мыл и сложных

эфиров насыщенных жирных кислот (Рефовер марки С102С-12; динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК). Последний при нагревании распадается на свободные радикалы по схеме:



Механообработку в присутствии ускорителей пластикации осуществляли двумя способами.

І. Вводили на вальцах ускоритель пластикации в коагулюм, пластифицировали смесью масел: И-12А:ПН-6 в соотношении 2:1 (общее содержание пластификаторов 20 %). В течение 24 часов подвергали вылежке. Из смеси пластификаторов был исключен ПБН в связи с тем, что в процессе пластикации, активность ускорителя пластикации может снижаться за счет их взаимодействия с макромолекулами ПБН. Шифры полученных образцов – ДАК-І, Рефовер-І (таблица 3).

ІІ. В коагулюм вводили смесь пластификаторов, подвергали вылежке в течении 24 часов, после чего на вальцах вводили ускоритель пластикации. Шифры полученных образцов – ДАК-ІІ, Рефовер-ІІ.

Технические характеристики образцов коагулюма с ускорителями пластикации приведены в таблице 3.

Таблица 3

Технические характеристики образцов коагулюма с ускорителями пластикации

Наименование показателей	Эталонный образец	ДАК-І	ДАК-ІІ	Рефовер-І	Рефовер-ІІ
Потери массы при сушке, %	3,63	0,27	0,40	3,45	1,01
Массовая доля золы, %	4,80	4,05	3,79	8,51	8,29
Вязкость по Муни, усл.ед.	35	14	42	28	40
Условная прочность при растяжении, МПа	11,2	9,6	13,0	10,8	12,8
Относительное удлинение, %	248	298	314	305	318

Анализ данных показал, что введение ускорителей пластикации в пластифицированный коагулом увеличивает вязкость композиций на его основе. Физико-механические показатели резин улучшаются при использовании ускорителей пластикации.

Таким образом, показана возможность изготовления полимерных композиций на основе обработанного латексного коагулома.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / Елисеева В.И. [и др]. М.: Химия, 1976. 240 с.
- 2 Моисеев В.В., Перина Ю.В. Синтетические каучуки России и материалы для их производства. Воронеж: ОАО «Воронежсинтезкаучук», 1999. 50 с.
- 3 Охрана окружающей среды при производстве и переработке мономеров и эластомеров / Куликов Е.П. [и др]. Воронеж: Центрально-Черноземное книжное издательство, 2001. 320 с.
- 4 Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. В.: ВГТА, 2007. 972 с.
- 5 Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
- 6 Пат. № 2333921, RU. Полимерная композиция / Битюков В.К., Тихомиров С.Г., Тарасевич Т.В., Осошник И.А., Карманова О.В., Попова Л.В. Заявл. 07.02.2007; Опубл. 20.09.2008, Бюл. № 26.
- 7 Кузьминский, А.С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров [Текст] / А.С. Кузьминский, С.М. Кавун, В.П. Кирпичев. – М.: Химия, 2006. – 368 с.

Отмечено, что лучшим комплексом свойств резиновых смесей и резин обладают образцы на основе полимерных композиций с коагуломом, пластифицированным комбинацией нефтяных масел. В ходе исследований установлено, что смешение коагулома с ускорителями пластикации целесообразно проводить до стадии пластификации коагулома.

REFERENCES

- 1 Eliseeva, V.I. Emulsion polymerization and its applications in industry [Text] / V.I. Eliseeva, S.S. Ivanchev, S.I. Kuchanov, A.V. Lebedev. – Moscow: Chemistry, 1976. – 240 p.
- 2 Moiseev, V.V. Synthetic rubbers of Russia and materials for their production [Text] / V.V. Moiseev, U.V. Perina. – Voronezh: “Voronezhskintezkauchuk”, 1999. – 50 p.
- 3 Kulikov, E.P. Environmental protection in the production and processing of monomers and elastomers [Text] / E.P. Kulikov, A.V. Gusev. A.E. Shevchenko, A.V. Rachinsky. – Voronezh: Central Black Earth Book Publishers, 2001. – 320 p.
- 4 Ososhnik, I.A. Production of rubber technical products [Text] / I.A. Ososhnik, U.F. Shutilin, O.V. Karmanova. – Voronezh: VSUET, 2007. – 972 p.
- 5 Tager, A.A. Physical chemistry of polymers [Text] / A.A. Tager, Moscow: Scientific World, 2007. – 576 p.
- 6 Patent 2333921. Polymer composition [Text] / Bitukov B.K., Tihomirov S.G., Tarasevich T.V., Ososhnik I.A., Karmanova O.V., Popova L.V.; st. 07.02.2007; publ. 20.09.2008, Bill. № 26.
- 7 Kuzminsky, A.S. Physico-chemical bases of reception, processing and use of elastomers [Text] / A.S. Kuzminsky, S.M. Kavun, V.P. Kirpichev. – Moscow: Chemistry, 2006. – 368 p.