

УДК 678.762.2

DOI: 10.15372/KhUR20160507

## Модификация синтетических каучуков многофункциональными добавками на основе вторичных полимерных материалов

И. Н. ПУГАЧЕВА<sup>1</sup>, Н. С. НИКУЛИНА<sup>2</sup>, С. С. НИКУЛИН<sup>1</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
Воронеж, Россия<sup>2</sup>Воронежский институт ГПС МЧС России,  
Воронеж, Россия

E-mail: eco-inna@yandex.ru

(Поступила 29.10.15)

### Аннотация

Разработаны методики получения многофункциональных добавок из отходов текстильной промышленности. Рассмотрена возможность их использования в производстве синтетических каучуков. Предложены перспективные технологические приемы модификации эмульсионных каучуков порошкообразными целлюлозными добавками путем их ввода на различных стадиях производства эластомерных композиций. Установлено, что многофункциональные добавки целесообразно вводить в виде дисперсий с раствором коагулирующего агента. Выявлены особенности влияния многофункциональных добавок на процесс создания эластомерных композиций. Показано, что применение многофункциональных добавок для модификации бутадиен-стирольного каучука позволяет уменьшить расходы коагулянта и подкисляющего агента, снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, а также сократить продолжительность сушки каучуков за счет доминирующего ускорения ее завершающей стадии.

**Ключевые слова:** вторичные полимеры, целлюлоза, отходы, добавки, эмульсионные каучуки

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие отечественной экономики требует расширения ассортимента выпуска полимерных материалов с улучшенными свойствами, которыми не обладают известные композиционные материалы. Эту задачу нельзя решить только синтезом новых полимеров, поскольку рекомендуемые для этих целей мономеры отличаются высокой стоимостью, труднодоступны и в ряде случаев не позволяют существенно улучшить свойства получаемых полимеров. По этой причине при создании материалов с заранее заданными свойствами особое внимание уделяется модификации традиционных по-

лимеров [1, 2], выпускаемых в промышленном масштабе.

В качестве модификаторов, вводимых в полимеры, могут использоваться различные соединения, выступающие в качестве наполнителей или активных добавок [1]. Основные сложности при модификации полимеров связаны с необходимостью введения дополнительной стадии и неравномерности распределения добавок в объеме полимерной матрицы. Один из путей решения этой проблемы – модификация полимера на стадии его производства, с минимальным изменением существующего технологического процесса и использованием в качестве многофункциональных добавок

вторичных полимерных материалов – отходов и побочных продуктов, которые в больших объемах накапливаются в текстильной промышленности и создают нагрузку на окружающую среду [3].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована методика изготовления порошкообразных целлюлозных добавок путем переработки целлюлозосодержащих волокнистых текстильных отходов [4].

Волокна измельчали до размера 1–2 см, загружали в реактор и при перемешивании обрабатывали раствором  $H_2SO_4$  (концентрация 30 мас. %). Реакционную смесь нагревали до 60–80 °С и выдерживали при этой температуре 1.5–2 ч. Образовавшуюся кашеобразную массу (волокна + раствор серной кислоты) фильтровали, осадок обезвоживали в течение 1–2 ч в сушильном шкафу. После завершения сушки порошкообразную массу дополнительно измельчали до более мелкодисперсного состояния. Полученная таким образом кислая порошкообразная целлюлозная добавка (КПЦ) содержала остатки серной кислоты. Однако в случае ее использования при производстве эмульсионных каучуков, где система подкисляется на стадии выделения каучука из латекса, этот недостаток становится преимуществом. Для получения нейтральной порошкообразной целлюлозной добавки (НПЦ) КПЦ обрабатывали раствором (1–2 мас. %) NaOH. Анализ элементного состава порошкообразных целлюлозных добавок, проведенный с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy-250, и их харак-

ТАБЛИЦА 1

Элементный состав порошкообразных целлюлозных добавок

Элементы	Содержание, мас. %	
	КПЦ	НПЦ
C	39.02	43.71
O	53.47	54.80
S	5.49	–
Примеси	2.02	0.89
Na	–	0.60

ТАБЛИЦА 2

Характеристики порошкообразных целлюлозных добавок

Показатели	КПЦ	НПЦ
Средневзвешенный диаметр частиц, мм	0.57	0.14
Расчетная удельная поверхность частиц, $г/см^3$	70	286
Фактор формы	1–9	1–25
Насыпная плотность, $г/см^3$	0.79	0.44
Размер основной фракции, мкм	500	40

теристик (табл. 1, 2) выявил наличие сульфатных групп в КПЦ и их отсутствие в НПЦ.

Введение многофункциональных добавок на стадии латекса при модификации бутадиенстирольного каучука – перспективный технологический прием, поскольку не требует внесения дополнительных конструктивных изменений в существующую технологию. Для повышения совместимости и равномерного распределения порошкообразных целлюлозных добавок в объеме полимерной матрицы их вводили с раствором коагулянта, с раствором подкисляющего агента и с серумом.

Процесс выделения каучука из латекса изучен на лабораторной установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. В коагулятор загружали 20 мл латекса (сухой остаток примерно 18.0 мас. %), термостатировали при заданной температуре в течение 10–15 мин. В качестве коагулирующих агентов использовали растворы хлоридов натрия (24 мас. %), магния (10 мас. %) и алюминия (10 мас. %), а в качестве подкисляющего агента – раствор серной кислоты (1–2 мас. %). В эксперименте использованы следующие дозировки КПЦ и НПЦ, мас. % на каучук: 1, 3, 5, 7, 10.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение порошкообразных целлюлозных добавок с раствором коагулянта обеспечивает равномерное распределение добавок в объеме полимерной матрицы и снижение расхода коагулянта, т. е. является эффективным

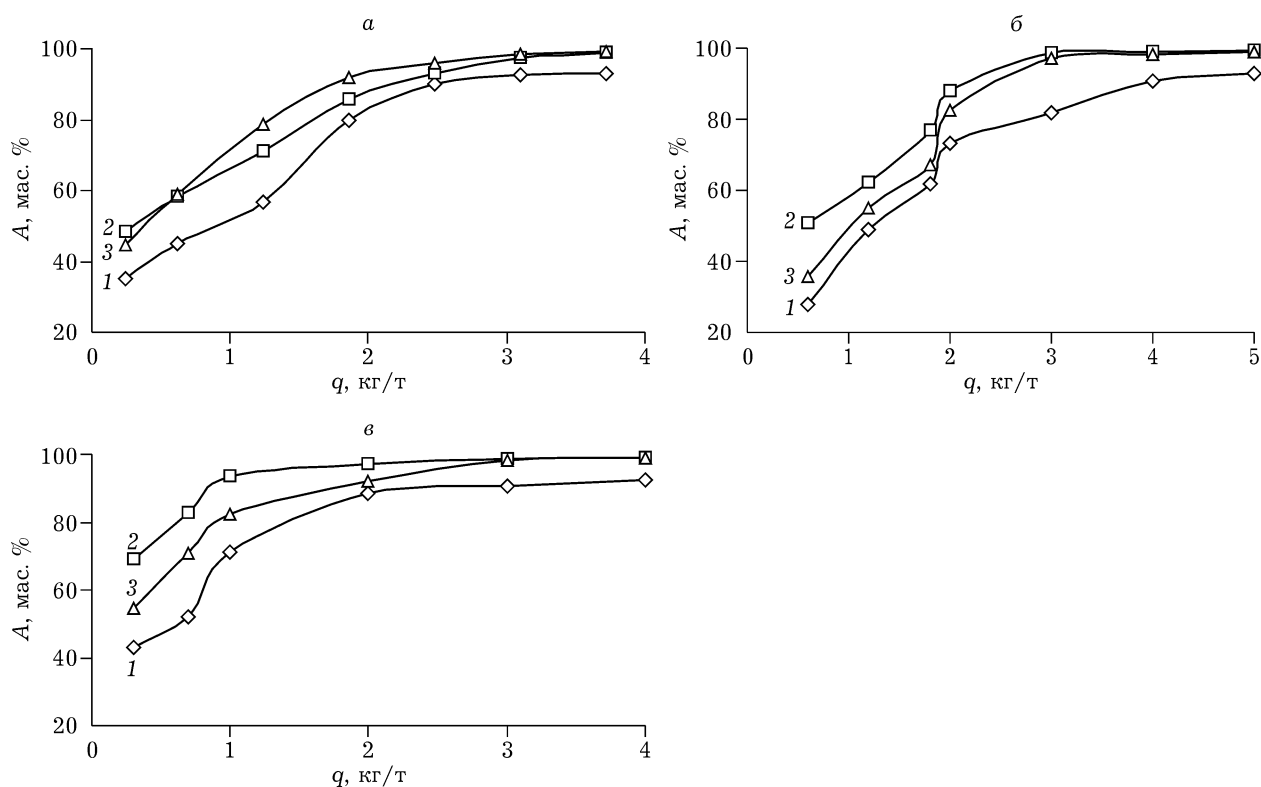


Рис. 1. Влияние типа целлюлозы и расхода коагулянта ( $q$ ) на выход образующейся крошки каучука ( $A$ ). Коагулянты: а – хлорид натрия; б – хлорид магния; в – хлорид алюминия. 1–3 – без добавки, с добавлением КПЦ и НПЦ соответственно.

технологическим приемом введения порошкообразных добавок в полимерную матрицу.

Аналогичные результаты получены и при введении порошкообразной целлюлозной добавки с подкисляющим агентом и с серумом.

Применение порошкообразных целлюлозных добавок при получении бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК на стадии его выделения из латекса с использованием различных коагулянтов позволяет уменьшить расход солевого компонента, необходимого для достижения полной коагуляции. В случае применения хлорида натрия расход снижается со 150–160 (без добавки) до 100–120 кг/т каучука, хлорида магния – с 18–20 до 10–12 кг/т каучука, хлорида алюминия – с 4–5 до 2–3 кг/т каучука (рис. 1).

Это объясняется тем, что введение порошкообразных целлюлозных добавок в сочетании с электролитом (хлорид натрия, магния, алюминия) в виде комбинированного коагулянта способствует перераспределению эмульгирующих компонентов, благодаря чему уменьша-

ется адсорбционная насыщенность латексных частиц и их агрегативная устойчивость.

Максимальный эффект наблюдается в случае применения солей двух- и трехвалентных металлов. Обычно потенциалопределяющим ионом, адсорбированным поверхностью порошкообразной добавки, служит анион. Тогда добавка, как и дисперсия, будет заряжена отрицательно. Если катионы различны по природе, но одновалентны, то произойдет их частичный обмен, но коагуляция будет проходить без существенного снижения расхода коагулянта [5]. Если вместо иона  $Me^+$  ионный слой на поверхности волокна содержит многовалентный катион  $Me^{+2}$  и  $Me^{+3}$ , то коагуляция протекает с более существенным снижением расхода электролита, так как в результате ионного обмена образуется плохо ионизирующее мыло с многовалентным катионом, которое не может служить стабилизатором латекса.

Установлено, что при дозировке порошкообразных целлюлозных добавок до 5 мас. %

ТАБЛИЦА 3

Элементный состав КЩ до и после применения его в процессе выделения каучука из латекса

Элемент	Содержание, мас. %			
	до коагуляции	после обработки компонентами эмульсионной системы, в присутствии электролитов		
		NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
C	39.02	54.98	50.28	52.09
O	53.47	34.44	44.63	44.34
S	5.49	0.48	0.45	0.41
Cl	–	5.75	3.37	2.16
Na	–	4.06	–	–
Mg	–	–	0.97	–
Al	–	–	–	0.84
K	–	0.16	0.29	0.15
Примеси	2.02	0.13	0.01	0.01

ТАБЛИЦА 4

Элементный состав НЩ до и после применения его в процессе выделения каучука из латекса

Элемент	Содержание, мас. %			
	до коагуляции	после обработки компонентами эмульсионной системы, в присутствии электролитов		
		NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>
C	43.71	45.66	49.98	49.49
O	54.80	42.06	45.24	46.50
Cl	–	9.46	3.35	3.61
Na	0.60	2.32	–	–
Mg	–	–	0.96	–
Al	–	–	–	0.90
K	–	0.34	0.28	0.38
Примеси	0.89	0.16	0.01	0.02

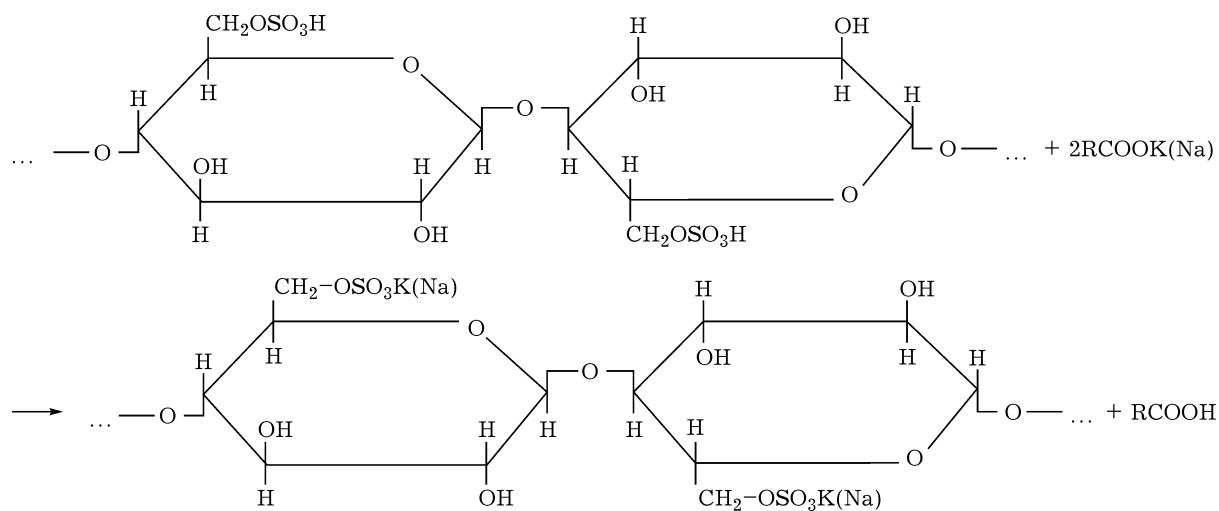


Схема 1.

на каучук они полностью и равномерно распределяются в каучуковой матрице и отсутствуют в водной фазе (в серуме и промывных водах). Выявлено, что порошкообразные целлюлозные добавки взаимодействуют с компонентами эмульсионной системы, что подтверждается качественной реакцией и присутствием иона  $K^+$  в элементном составе порошкообразных добавок (табл. 3, 4, схема 1).

Необходимо отметить, что все рассматриваемые порошкообразные целлюлозные добавки адсорбируют на своей поверхности катионы и анионы коагулянта, что способствует снижению загрязнения промышленных сточных вод остатками коагулянта и компонентами эмульсионной системы.

Установлено, что использование КПЦ в процессе коагуляции позволяет сократить расход подкисляющего агента до 50–60 %, а при дозировке более 7.0 мас. % на каучук полностью исключить его применение благодаря наличию в ее составе сульфатных групп. При этом необходимо отметить, что в реальных промышленных масштабах исключаются стадии отделения полученной порошкообразной целлюлозной добавки от раствора серной кислоты и ее сушка, так как выделение бутадиен-стирольных каучуков из латекса сопровождается подкислением системы раствором серной кислоты.

Исследование влияния порошкообразных целлюлозных добавок, введенных в бутадиен-стирольный каучук разработанным технологическим приемом, на процесс сушки эластомерных композиций показало, что скорость

сушки в первом периоде (период постоянной скорости сушки) возрастает в 1.1 раза, во втором (период падающей скорости сушки) – до 1.9 раза. В целом продолжительность процесса сокращается до 1.5 раза. Это можно объяснить тем, что порошкообразные целлюлозные добавки исполняют роль проводящих элементов и интенсифицируют процесс перемещения воды из объема каучука к поверхности, благодаря чему растет скорость сушки и снижается ее продолжительность. Таким образом, наличие добавок в каучуковой крошке позволяет повысить производительность процесса и снизить энергозатраты на стадии сушки – одной из сдерживающих стадий в общей схеме технологического процесса производства синтетических каучуков.

Модификация бутадиен-стирольного каучука на стадии создания эластомерных композиций порошкообразными добавками существенно не влияет на физико-механические свойства получаемых вулканизатов (табл. 5) и характеристики процесса вулканизации.

## ВЫВОДЫ

1. Вторичные полимерные материалы, представляющие собой отходы текстильной промышленности, служат ценным исходным сырьем для получения многофункциональных добавок, которые могут найти применение в производстве синтетических полимеров.

2. Выявлено, что введение порошкообразных добавок в эластомерные композиции в со-

ТАБЛИЦА 5

Влияние порошкообразных целлюлозных добавок КПЦ и НПЦ (5.0 мас. % на каучук) на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Показатели	Без добавок	КПЦ	НПЦ
Вязкость по Муни (МБ 1+4 (100 °С)) каучука	50.0	54.0	52.0
Пластичность $p/cm$ , усл. ед.	0.4	0.4	0.3
Восстанавливаемость, мм	1.1	1.2	1.4
Напряжение при 300% удлинении, МПа	12.1	13.0	13.5
Условная прочность при растяжении, МПа	23.8	23.1	22.7
Относительное удлинение при разрыве, %	540	510	520
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	14	16	15
Эластичность по отскоку, %	38	41	40
Твердость по Шору А, усл. ед.	55	55	57

четании с электролитами различной природы при повышении заряда катиона улучшает их коагулирующую способность.

3. Показано, что разработанный новый технологический прием модификации синтетических каучуков многофункциональными добавками на стадиях его получения позволяет снизить расходы солевых коагулянтов и подкисляющего агента, а также уменьшить продолжительность процесса сушки каучука за счет доминирующего ускорения ее завершающей стадии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кочнев А. М., Галибеев С. С. Модификация полимеров. Казань: изд. Казан. гос. технол. ун-та, 2008. 533 с.
- 2 Назаров В. Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП, 2008. 474 с.
- 3 Никулин С. С., Пугачева И. Н., Черных О. Н. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков. М.: Академия естествознания, 2008. 145 с.
- 4 Пугачева И. Н. // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 5. С. 52–56.
- 5 Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.