

На правах рукописи



ПУГАЧЕВА ИННА НИКОЛАЕВНА

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПРИМЕНЕНИЯ
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ИЗ ВТОРИЧНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» на факультете экологии и химической технологии.

Научный консультант: **Никулин Сергей Саввович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Андриасян Юрий Оганесович**
доктор технических наук, заведующий кафедрой перспективные эластомерные материалы на базе Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН и ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова»

Устинова Татьяна Петровна
доктор технических наук, профессор, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», заведующая кафедрой химической технологии

Сакварелидзе Майя Александровна
доктор химических наук, профессор, проректор по координации работы филиалов и дополнительному профессиональному образованию ФГБОУ ВПО «Всероссийский государственный университет кинематографии им. С.А. Герасимова»

Ведущая организация: Воронежский филиал ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева»

Защита состоится «26» ноября 2015 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при Московском государственном университете дизайна и технологии по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии», на официальном сайте вуза www.mgudt.ru и на сайте ВАК Минобрнауки РФ vak.ed.gov.ru.

Автореферат разослан «23» сентября 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Алексамян К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время каучуки эмульсионной полимеризации остаются одними из основных промышленных полимеров для шинной и резиновой промышленности и занимают около половины всего мирового потребления синтетических каучуков. Однако существующие технологии производства эмульсионных каучуков отличаются несовершенством используемых коагулянтов, значительными потерями каучука, загрязнением окружающей среды сточными водами и т.д.

Повысить технико-экономическую эффективность существующих производств можно путем разработки технологии модификации эластомера на стадии его получения с минимальным изменением существующего процесса и при использовании в качестве многофункциональных добавок вторичных полимерных материалов, представляющих собой отходы и побочные продукты, в большом количестве образующиеся и накапливающиеся в нефтехимической и легкой промышленности, и не нашедшие до настоящего времени своего применения. Научно-технологическое решение одновременно позволит повысить эффективность производства эмульсионных каучуков, рационально утилизировать вторичные полимерные материалы и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Актуальность представленной диссертации, посвященной разработке технологии модификации эмульсионных каучуков на стадии латекса добавками многофункционального действия на основе вторичных полимерных материалов определяется ее направленностью на решение этих проблем.

Данная работа выполнялась в рамках государственного заказа № 2014/22, тема НИР № 2717 «Новые полимерные системы: синтез, направленное композиционирование, исследование свойств и применение».

Цель работы. Разработка новых научно обоснованных технологических решений по модификации эмульсионных каучуков на стадии латекса многофункциональными добавками с целью повышения технико-экономической эффективности и экологичности их производства.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач:**

- разработка многофункциональных добавок из отходов и побочных продуктов нефтехимической и текстильной промышленности;
- разработка перспективных технологических приемов модификации эмульсионных каучуков полученными многофункциональными добавками;

- выявление закономерностей влияния модификации эмульсионных каучуков многофункциональными добавками на свойства получаемых эластомерных композиций.

Научная новизна заключается в разработке научных основ и технологических принципов по модификации эмульсионных каучуков многофункциональными добавками, полученными из вторичных полимерных материалов.

Впервые показано, что модификация стиролсодержащего олигомера отходом, производства фталевого ангидрида, содержащим малеиновую кислоту, позволяет ввести в его состав функциональные кислородсодержащие группы, что повышает его реакционную способность и придает ему свойства агента межфазного сочетания в системе каучук - волокнистый компонент.

Впервые установлено, что диспергирование хлорида олова (IV) в эмульсии на основе синтетических каучуков способствует протеканию нейтрализационной коагуляции и образованию комплексов между компонентами эмульсионной системы и коагулянтom в широком интервале температур, что приводит к отклонению от правила Шульце-Гарди и характеризует данный коагулянт как неиндифферентный электролит.

Выявленные закономерности влияния различных факторов на процесс выделения каучука из латекса с использованием в качестве коагулянтов солей на основе одно-, двух-, трех- и четырехвалентных металлов, с помощью методов математического планирования эксперимента, которые позволили расширить представления о процессе коагуляции в присутствии электролитов различной природы.

Показано, что введение волокнистых и порошкообразных добавок в эластомерные композиции в сочетании с электролитами различной природы усиливает их коагулирующую способность при повышении заряда катиона за счет перераспределения эмульгирующих компонентов, что приводит к понижению адсорбционной насыщенности латексных частиц и уменьшению их агрегативной устойчивости.

Установлено, что повышение устойчивости вулканизатов, наполненных олигомерными добавками, содержащими антиоксиданты аминного и фенольного типа, к термоокислительному старению обусловлено образованием водородных связей между антиоксидантом и олигомером, что снижает их потери в процессе эксплуатации.

Впервые предложены в качестве агентов межфазного сочетания, модифицированные стиролсодержащие олигомеры, вводимые в каучук в виде водной олигомерноантиоксидантной дисперсии, компоненты которой, взаимодействуя с волокнистыми добавками, обеспечивают улучшение адгезии резин к волокнам и одновременно выполняют функцию противостарителей.

Теоретическая значимость.

Полученные в работе результаты развивают теоретические основы в области модификации эмульсионных каучуков и разработки высокоэффективных и экологически чистых технологий их получения, которые могут найти отражение в теории создания полимерных композиционных материалов и быть использованы при разработке технологий в промышленности синтетических каучуков. Новые научные результаты, представленные в работе, вносят существенный вклад в развитие представлений о природе взаимодействий в гетерофазной системе полимер-модификатор.

Практическая значимость. Разработаны новые модифицирующие добавки многофункционального действия для эластомерных композиций на основе целлюлозы, полиамида, немодифицированных и модифицированных стиролсодержащих олигомеров, применение которых позволяет получить вулканизаты, устойчивые к термоокислительному старению, с прочностными характеристиками, соответствующими требованиям стандартов.

Разработаны новые технологические приемы модификации эмульсионных каучуков многофункциональными добавками на стадиях его получения, которые обеспечивают снижение количества потерь каучука в виде мелкодисперсной крошки с серумом и промывными водами; уменьшение расхода коагулянта и подкисляющего агента; а также сокращения продолжительности процесса сушки каучука.

Применение разработанных многофункциональных добавок разработанных на основе вторичных полимерных материалов, позволяет не только повысить производительность процесса получения эластомерных композиций и вулканизатов с требуемым комплексом свойств, но и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Разработанные многофункциональные добавки прошли промышленную апробацию на предприятиях ФГУП «НИИСК» (г. Воронеж), ООО «НТ-новые технологии» (г. Воронеж), ООО «РПИ КурскПром» (г. Курск), ООО «Гранат» (г. Тамбов).

Положения, выносимые на защиту:

Способы получения многофункциональных добавок из побочных продуктов и отходов нефтехимии и текстильной промышленности, выполняющих роль модификаторов эластомерных композиций.

Особенности выделения каучука из латекса в присутствии электролитов различной природы.

Технологические приемы модификации эмульсионных каучуков многофункциональными добавками при создании эластомерных композиций.

Особенности проявления многофункциональных свойств разработанных добавок на различных стадиях процесса получения эластомерных композиций.

Способ применения модифицированных стиролсодержащих олигомеров в качестве агентов межфазного сочетания между волокнистыми материалами и каучуком в технологии получения полимерных композитов.

Апробация работы. Основные результаты работ доложены и обсуждены на: Международной практической конференции «Успехи современного естествознания» (г. Сочи, 2002); Четырнадцатом симпозиуме «Проблемы шин и резинокордных композитов» (г. Москва, 2003); Международной конференции «Экологическая безопасность как ключевой фактор развития» (г. Москва, 2004); Всероссийской научно-технической конференции «Наука – производство – технологии - экология» (г. Киров, 2005); Восемнадцатом симпозиуме «Проблемы шин и резинокордных композитов» (г. Москва, 2007); Международной конференции молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2008, 2010); Международном форуме «Экология большого города» (г. Санкт-Петербург, 2009); Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (г. Гомель, Беларусь, 2009); Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2010» (г. Москва, 2010); Международной конференции «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники» (Египет, 2011); Международной конференции «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники» (Италия, 2012); Международной научно-технической конференции «Поликомтриб-2013» (г. Гомель, Беларусь); Международной конференции «Технические науки и современное производство» (Швейцария, 2014).

Публикации. По результатам исследований опубликовано более 150 работ, важнейшие из которых указаны в автореферате, в том числе 2 моно-

графии, 36 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в зарубежных изданиях, 9 патентов РФ, а также более 50 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, девяти глав, выводов, списка литературы (297 наименований) и приложений. Основное содержание работы изложено на 399 страницах, содержит 88 таблиц, 74 рисунка и 25 приложений.

Достоверность результатов. Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена использованием современных физико-химических методов анализа (инфракрасная спектроскопия, гелепроникающая хроматография, дифференциальная термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, реометрические, а также стандартные методы испытаний резиновых смесей и вулканизатов), применением различных методов математического планирования эксперимента и системного подхода в качестве основной стратегии исследований; воспроизводимостью экспериментальных данных; хорошим согласование отдельных результатов с данными литературы. Дополнительным подтверждением правильности полученных результатов является их успешная апробация в опытно-промышленных масштабах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели диссертационной работы, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследований, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе дана оценка существующему производству эмульсионных каучуков, обозначены его недостатки и преимущества. Для снижения существующих недостатков предложено проведение процесса модификации эмульсионных каучуков. Приведены имеющиеся в литературе общие представления о процессах модификации полимеров и используемых для этого модификаторах.

Большое внимание уделено исследованиям в области получения новых, эффективных, более дешевых и доступных модификаторов для каучуков или усовершенствования уже известных. При этом наиболее актуальны разработки, направленные на создание модификаторов с многофункциональными свойствами. Такими модификаторами могут являться много-

функциональные добавки, полученные из вторичных полимеров, содержащихся в побочных продуктах и отходах нефтехимической и текстильной промышленности. Комплексный подход к решению этих проблем позволяет не только получить активные модификаторы, но и решить экологическую задачу, включающую переработку накапливающихся отходов различных производств.

Во второй главе приведены характеристики используемых материалов и методы исследований. В качестве объектов исследования выбраны эмульсионные каучуки СКС-30 АРК (ТУ 38.40355-99), СКС-30 АРКПН (ТУ 38.40384-99), СКМС-30 АРК (ТУ 2294-023-48158319-2010), СКС-30 АРКМ-15 (ТУ 38.403121-98), СКС-30 АРКМ-27 (ТУ 38.303-03-070-2001). Для получения модифицирующих добавок использовали волокно вискозное (ГОСТ 10546-80), нить хлопчатобумажную (ГОСТ 6309-93), нить полиамидную для текстильной промышленности (ГОСТ 10063-93), микрокристаллическую порошкообразную целлюлозу (ТУ 9199-026-21428156-09); стиролсодержащий олигомер, синтезированный из отходов производства полибутадиена (ТУ 38.303027-89), масло ПН-6 (ТУ 38.1011217-89). В качестве коагулянтов исследовали хлористый натрий (ГОСТ 4233-77), хлористый литий (ТУ 95.1926-89), хлористый калий (ГОСТ 4568-95), хлористый кальций (ГОСТ 450-77), хлористый алюминий (шестиводный) (ГОСТ 3759-86), хлористое олово (IV) (пятиводное) (ТУ 6-09-3084-87), хлористый магний (ГОСТ 4209-77), хлористый цинк (ГОСТ 4529-78), кислоту серную (ГОСТ 4204-77).

Методами исследования являлись: инфракрасная спектроскопия (Инфралюм ФТ-08), высокоэффективная жидкостная хроматография (Knauer Smartline RI 2300), электронная микроскопия (JSM-6380 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy-250), рентгеновская дифрактометрия (HZG 4), дифференциальная термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия (STA 449 F3 Jupiter), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Kratos Axis Ultra DLD), а также стандартные методы испытаний резиновых смесей и вулканизатов.

Глава 3 посвящена разработке новых модификаторов, предложенных для использования в технологии эластомерных композиций.

Проведенный литературный анализ показал, что на современном этапе актуальной является разработка эффективных технологических решений по переработке вторичных полимерных материалов, образующихся и накапливающихся в виде отходов и побочных продуктов на ряде предприятий, в во-

локнистые, порошкообразные, олигомерные добавки, выполняющие роль модификаторов.

В связи с этим для получения порошкообразных добавок разработана методика перевода волокнистых целлюлозосодержащих текстильных отходов в порошкообразное состояние, основанная на их обработке раствором серной кислоты с получением кислой порошкообразной целлюлозной добавки (КПЦ). Путем ее нейтрализации щелочью приготовлена нейтральная порошкообразная целлюлозная добавка (НПЦ). Для сравнительной оценки проводимых исследований использована микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ).

Анализ элементного состава порошкообразных целлюлозных добавок и их характеристик в сравнении с МКЦ (табл. 1) показал возможность их использования в качестве перспективных модифицирующих добавок.

Таблица 1 - Характеристики порошкообразных целлюлозных добавок

Наименование показателя	Порошкообразная целлюлозная добавка:		
	КПЦ	НПЦ	МКЦ
Средневзвешенный диаметр частиц, мм	0,57	0,14	0,15
Расчетная удельная поверхность частиц, г/см ³	70	286	267
Фактор формы	1÷9	1÷12	1÷8
Насыпная плотность, г/см ³	0,79	0,44	0,68

Для получения эффективных олигомерных добавок использован стиролсодержащий олигомер (ССО), синтезированный из побочных продуктов производства полибутадиена и содержащий звенья стирола, 4-винилциклогексена (ВЦГ), циклододекатриена-1,5,9 (ЦДТ), н-додекатетраена-2,4,6,10 (НДТ) (содержание связанного стирола 75-80 %). Однако анализ его состава методом ИК-спектроскопии показал, что в нем отсутствуют активные кислородсодержащие функциональные группы.

С целью повышения реакционной способности ССО исследована возможность дополнительного введения функциональных групп путем его модификации высокотемпературной обработкой в присутствии малеинового ангидрида (МА), гидропероксида пинана (ГП) и отхода производства фталевого ангидрида, содержащего малеиновую кислоту (ОМК).

Установлено, что взаимодействие МА с ССО из отходов производства полибутадиена может протекать по нескольким направлениям, основными

из которых являются: деструкция полимерных цепей ССО, приводящая к снижению его молекулярной массы; присоединение МА по двойным связям по реакции Дильса-Альдера, приводящее к снижению непредельности; присоединение МА к олигомерным цепям.

Воздействие высоких температур на ССО в присутствии ГП приводит к снижению молекулярной массы в первые 15 - 18 ч процесса (рис. 1), что свидетельствует о протекании процессов окислительной деструкции, приводящей к образованию кислородсодержащих функциональных групп, а также возрастанию кислотного числа с 0,4 - 0,6 до 2,3 - 3,0 мг/100 г (рис. 2) с увеличением его дозировки.

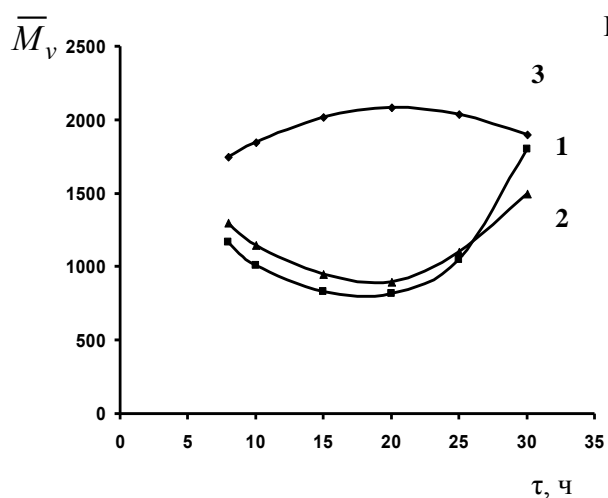


Рис. 1. Влияние продолжительности модификации (τ , ч) на среднюю молекулярную массу олигомера (\bar{M}_v) ССО ГП (1), ССО МА (2), ССО ОМК (3)

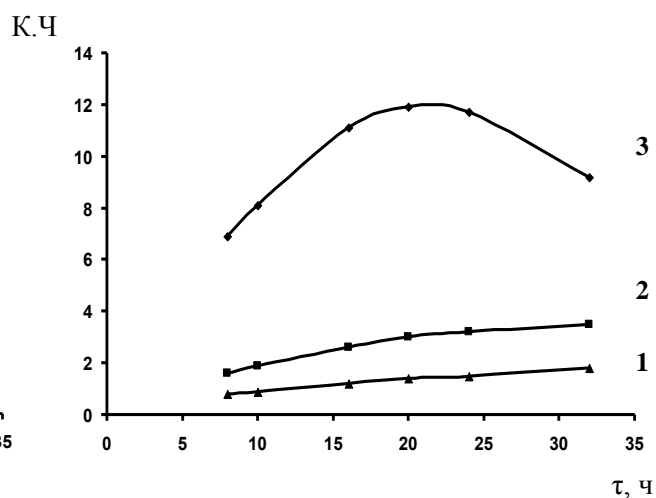
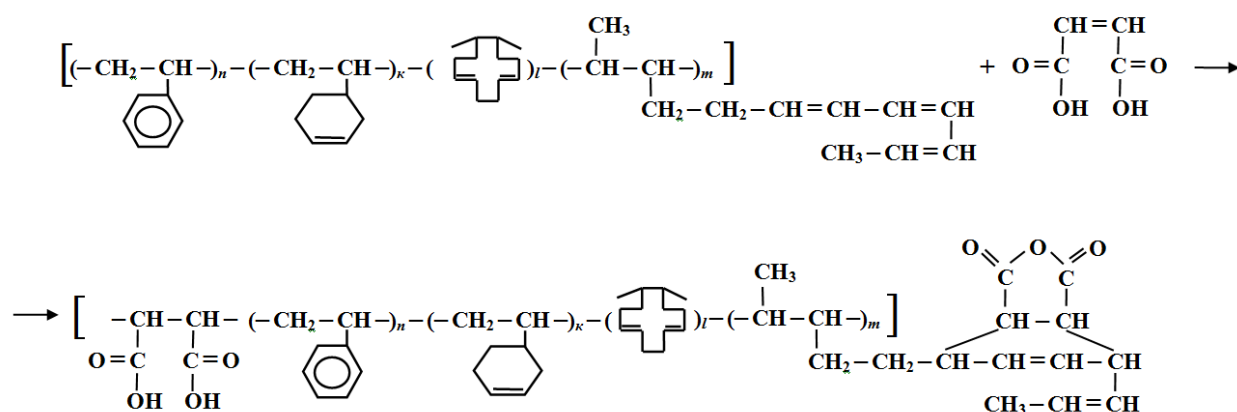


Рис. 2. Влияние продолжительности модификации (τ , ч) на кислотное число (мг КОН/100 г) ССО ГП (1), ССО МА (2), ССО ОМК (3)

Из полученных экспериментальных данных следует, что наилучшими условиями модификации ССО являются в присутствии МА - температура процесса 160 °С, продолжительность 18 - 20 ч, дозировка МА 3 - 5 % мас.; ГП - температура процесса 100 °С, продолжительность процесса 15 - 18 ч, дозировка ГП 3 % мас. Значительно отличается характер процесса при обработке ССО ОМК (рис. 1, 2). Модификация ССО ОМК позволяет получить олигомер с повышенным количеством кислородсодержащих функциональных групп. Результаты проведенных исследований показали, что модификация ССО ОМК при 160 °С в первые 18-20 ч сопровождается ростом средней молекулярной массы получаемого олигомера (рис. 1), что возможно связано с протеканием процессов структурирования.



Дальнейшее увеличение продолжительности процесса (более 20 ч) приводит к снижению молекулярной массы, что свидетельствует об усилении в системе процессов деструкции. Изменение кислотного числа (К.Ч.) проходит через максимум (рис. 2), что связано с частичной дегидратацией малеиновой кислоты и превращением ее в МА. Снижение бромного числа с 18 до 10,8 (мг Br₂/100 г) свидетельствует об уменьшении количества двойных связей в получаемом олигомере. Молекулярно-массовые характеристики немодифицированного и модифицированного ССО по данным гелепроникающей хроматографии представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Молекулярно-массовые характеристики олигомеров

Наименование показателя	ССО	ССО МА	ССО ГП	ССО ОМК
\bar{M}_n	1200	1180	720	1430
\bar{M}_w	6830	20450	890	10840
\bar{M}_v	4420	13011	850	2110

Модификация ССО МА, ГП и ОМК позволяет получить олигомеры, обладающие меньшей вязкостью и повышенной активностью, что обеспечивает лучшую их совместимость с каучуковой матрицей.

Волокнистые добавки получены из целлюлозного волокна (хлопкового), гидратцеллюлозного волокна (вискозного), полиамидного волокна (капронового) длиной 2, 5, 10, 15 мм и диаметром 0,05-0,1 мм путем измельчения текстильных отходов легкой промышленности.

Таким образом, разработаны новые модификаторы, представляющие собой волокнистые, порошкообразные и олигомерные добавки, используемые в дальнейших исследованиях для модификации эмульсионных каучуков.

Глава 4 посвящена разработке эффективных технологических приемов модификации эмульсионных каучуков многофункциональными добавками и установлению закономерностей их влияния на процесс получения эластомерных композиций.

В работе предложено проведение процесса модификации эмульсионных каучуков разработанными многофункциональными добавками на стадии латекса, что улучшает равномерность их распределения в объеме получаемой композиции и не приводит к дополнительным конструкционным изменениям существующей технологии.

Для разработки новых эффективных технологических приемов введения волокнистых, порошкообразных целлюлозных и олигомерных добавок в эмульсионные каучуки всех рассматриваемых марок на стадии латекса и оценки их влияния на процесс коагуляции, проведены комплексные исследования особенностей процесса выделения каучука из латекса в присутствии электролитов различной природы: растворы хлоридов натрия (24 % мас.) и 10 % мас. - лития, калия, магния, кальция, цинка, олова (II), алюминия, олова (IV), и подкисляющего агента – раствор серной кислоты (2 % мас.). Выбор данных электролитов базируется на их доступности, широком применении в промышленных масштабах и невысокой токсичности.

Для оценки степени влияния различных факторов на процесс коагуляции эмульсионного каучука (СКС-30 АРК) проведен полный факторный эксперимент по плану 2^3 и 2^4 , для всех исследуемых коагулянтов.

На основе полученных результатов установлено, что:

- в случае применения в качестве коагулянта хлоридов натрия, калия, лития, магния, кальция, цинка, олова (II), алюминия доминирующими факторами, влияющими на процесс коагуляции, являются расходы коагулянта и подкисляющего агента (рис.3);

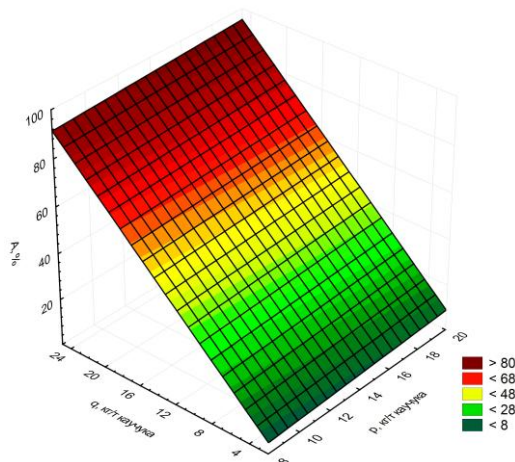


Рис. 3. Влияние расхода хлорида магния (q , кг/т каучука) и расхода подкисляющего агента (p , кг/т каучука) на процесс коагуляции

$$Y = -3,140 + 3,570V_1 + 0,100V_2 - 0,002V_3 + 0,045V_4 + 0,013V_1V_2 + 0,005V_1V_4 + 0,001V_2V_3$$

где Y – выход образующейся крошки каучука, %; V_1 – расход хлорида магния, кг/т каучука; V_2 – расход подкисляющего агента, кг/т каучука; V_3 – температура процесса, °C; V_4 – время перемешивания, мин.

- в случае применения хлорида олова (IV) – расход коагулянта и температура процесса (рис.4).

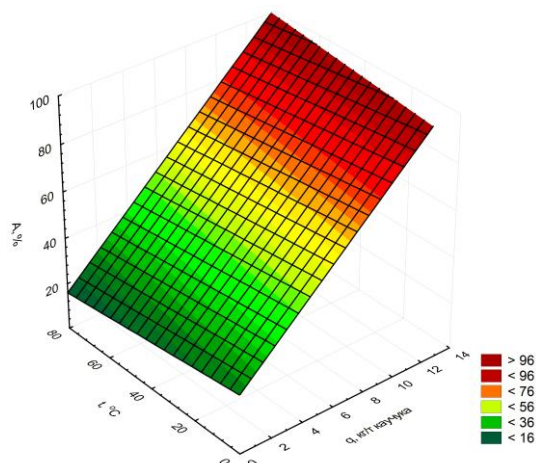


Рис. 4. Влияние расхода хлорида олова (IV) (q , кг/т каучука) и температуры ($^{\circ}\text{C}$) на процесс коагуляции

$$Y = -27,85 + 5,55V_1 + 0,28V_2 - 0,22V_3 - 0,01V_1V_2 + 0,02V_1V_3$$

где Y – выход образующейся крошки каучука, %; V_1 – расход хлорида олова (IV), кг/т каучука; V_2 – расход подкисляющего агента, кг/т каучука; V_3 – температура процесса, $^{\circ}\text{C}$.

Это связано с особенностями процесса коагуляции в присутствии SnCl_4 (IV):

а) наблюдается протекание нейтрализационной коагуляции, обусловленное введением неиндифферентного электролита, которая приводит к увеличению расхода коагулянта при температуре 20-92 $^{\circ}\text{C}$, что не подчиняется правилу Шульце-Гарди, которое гласит, что с увеличением заряда катиона коагулирующая способность электролита повышается (рис. 5).

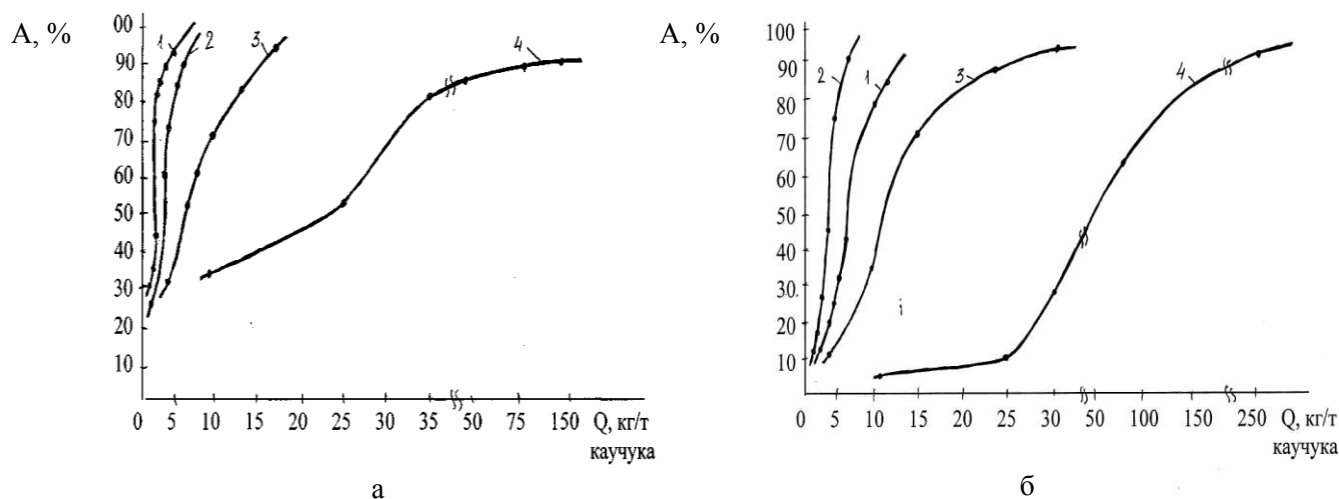
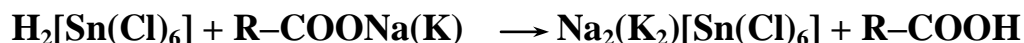


Рис. 5. Зависимость влияния температуры, расхода и природы коагулянта на выделение каучука из латекса (A , %)

Q , кг/т каучука – расход коагулянта. Температура коагуляции: а – 2 $^{\circ}\text{C}$; б – 60 $^{\circ}\text{C}$.

Коагулянты – хлориды металлов: 1 – олова (IV); 2 – алюминия; 3 – магния; 4 – натрия.

б) не требуется дополнительное подкисление коагулируемой системы серной кислотой. Кислая среда создается самим хлоридом олова, что объясняется его гидролизом в водном растворе, особенно при повышенных температурах. Образовавшаяся в результате этого гексахлороловянная кислота ($\text{H}_2[\text{Sn}(\text{Cl})_6]$) взаимодействует с компонентами эмульсионной системы (ПАВ),



что приводит к дестабилизации латексной системы, и протеканию коагуляции без дополнительного подкисления серной кислотой.

в) наблюдается образование мелкодисперсной крошки каучука, что нельзя считать положительным эффектом в случае применения традиционной технологии выделения каучука из латекса. Однако с учетом востребованности каучука в виде мелкодисперсной крошки или порошка на современном рынке, разработке такого ассортимента каучуков уделяется особое внимание как за рубежом, так и в России. Поэтому данная технология представляется перспективной.

Вместе с тем на основании полученных данных можно сделать вывод, что хлорид олова (IV) обладает наибольшей коагулирующей способностью и эффективен как коагулянт только при температурах не превышающих 20 °С.

Выявленные особенности выделения каучука СКС-30 АРК из латекса в присутствии электролитов различной природы характерны и для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

Таким образом, для дальнейших исследований в качестве коагулянтов выбраны хлорид натрия – как классический коагулянт, хлорид магния – как применяемый ранее в промышленных масштабах (бишофит) и хлорид алюминия - как коагулянт, обладающий наименьшим расходом.

Дальнейшие исследования направлены на разработку технологических приемов введения многофункциональных добавок в эмульсионные каучуки всех рассматриваемых марок.

При использовании волокнистых добавок (хлопковое, вискозное и капроновое волокно) их дозировка составляла 1-10 кг/т каучука при длине резки 2-15 мм. Порошкообразные добавки КПЦ, НПЦ, МКЦ вводили с дозировкой 5-100 кг/т каучука. В работе предложено для повышения совместимости и равномерности распределения этих добавок в объеме полимер-

ной матрицы осуществлять введение их с раствором коагулянта, с раствором подкисляющего агента и с серумом.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что протекание процесса гетероадагуляции при введении волокнистых и порошкообразных целлюлозных добавок с растворами подкисляющего агента и коагулянта приводит к равномерному распределению добавок в объеме полимерной матрицы и снижению расхода коагулянта. При этом эффективными технологическими приемами является введение волокнистых добавок с коагулянтом или раствором подкисляющего агента, а порошкообразных добавок – с коагулянтом, на стадии латекса в процессе создания эластомерных композиций.

При использовании олигомерных добавок, обладающих повышенной вязкостью, для улучшения их совместимости и равномерности распределения в полимерной матрице разработана методика получения водных олигомерной (ОД) и олигомерноантиоксидантной дисперсий (ОАД) на основе ССО, ССО МА, ССО ГП, ССО ОМК и масла ПН-6, заключающаяся в смешении антиоксиданта с олигомером, и диспергировании полученного композита в водной фазе, содержащей эмульгаторы.

Определены условия получения стабильных водных ОД и ОАД, при использовании в качестве антиоксиданта - агидол-2 (1 % мас. на каучук), эмульгаторов - растворы канифольного мыла (3-5 % мас.) и лейканола (0,3-0,5 % мас.) с помощью планирования эксперимента по плану латинского квадрата 4-го порядка.

На основании анализа полученных экспериментальных данных сформулированы закономерности влияния волокнистых или порошкообразных целлюлозных и олигомерных добавок на процесс получения эластомерных композиций:

- при использовании комбинированного коагулянта, состоящего из электролита (хлорида натрия, магния, алюминия) в сочетании с волокнистой добавкой, за счет перераспределения эмульгирующих компонентов происходит понижение адсорбционной насыщенности латексных частиц и уменьшение, в связи с этим, их агрегативной устойчивости, что приводит к снижению расхода (до 50 %) в процессе выделения каучука из латекса (рис. 6). Наибольший эффект, отмечающийся в случае применения солей 2-х и 3-х валентных металлов, связан с тем, что ионный слой на поверхности волокна (или порошкообразной добавки) содержит многовалентный катион,

который в результате ионного обмена с ПАВ образует плохо ионизирующее мыло, которое не может служить стабилизатором латекса.

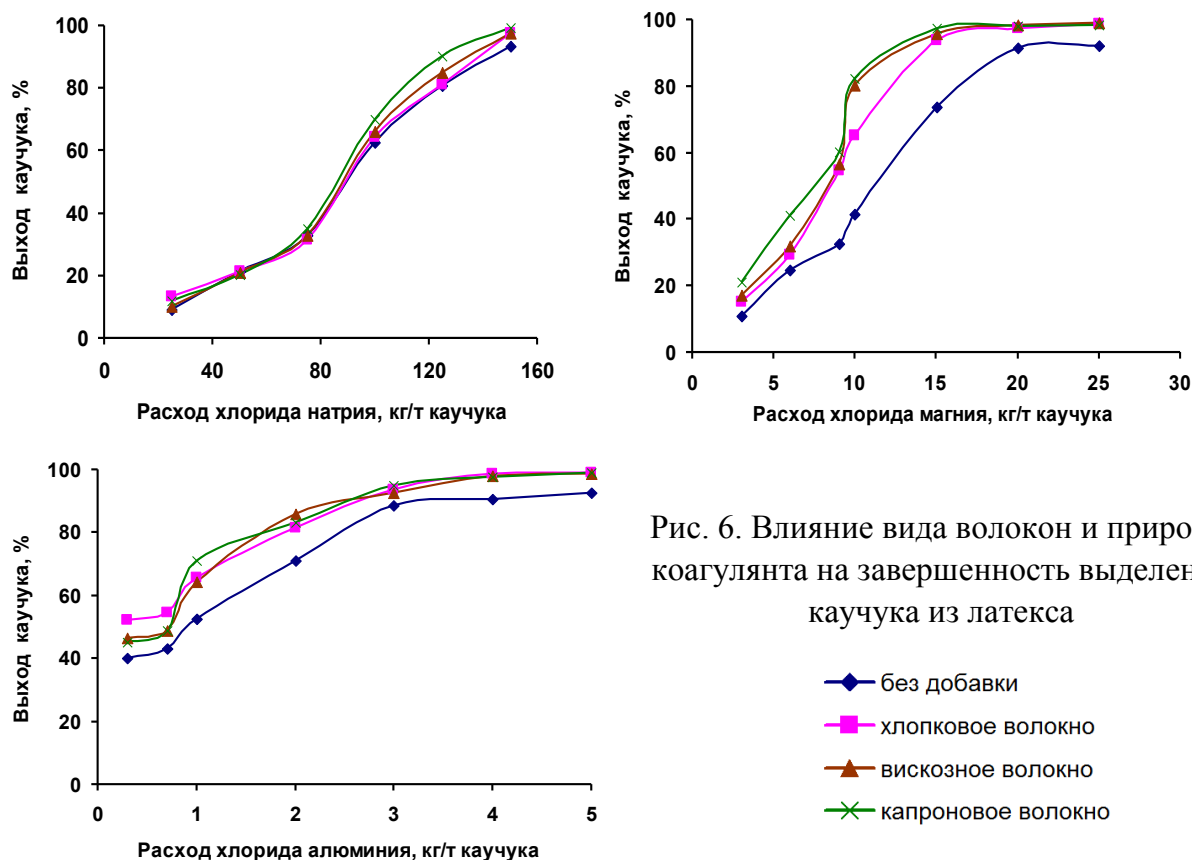


Рис. 6. Влияние вида волокон и природы коагулянта на завершенность выделения каучука из латекса

Важно отметить, что наряду со снижением расхода коагулянта наблюдается уменьшение потерь каучука в виде мелкодисперсной крошки в 1,5-2 раза с серумом и промывными водами.

Аналогичные данные были получены и в случае применения порошкообразных целлюлозных добавок.

- при всех рассматриваемых дозировках волокнистые добавки полностью и равномерно распределяются в каучуковой матрице и отсутствуют в водной фазе (серуме и промывных водах). В случае использования порошкообразных добавок равномерность распределения достигается при дозировке до 50 кг/т каучука. Кроме того, порошкообразные добавки взаимодействуют с компонентами эмульсионной системы, что подтверждается и присутствием иона K^+ в элементном составе порошкообразных добавок после их взаимодействия с компонентами эмульсионной системы (табл. 3).

Необходимо отметить, что все рассматриваемые порошкообразные целлюлозные добавки адсорбируют на своей поверхности катионы и анио-

ны коагулянта, что способствует снижению загрязнения промышленных сточных вод остатками коагулянта и компонентами эмульсионной системы.

Таблица 3 – Элементный состав КПЦ до и после применения его в процессе выделения каучука из латекса

Наименование элемента	Содержание, % мас.			
	состав КПЦ до процесса коагуляции	состав КПЦ, обработанного компонентами эмульсионной системы, в присутствии различных электролитов		
		NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃
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

- использование КПЦ в процессе коагуляции позволяет снизить количество подкисляющего агента, а при дозировке более 70 кг/т каучука полностью исключить его применение, что связано с присутствием в ее составе сульфатных групп. Данный эффект в реальном промышленном производстве может быть достигнут за счет исключения стадий отделения полученной кислой порошкообразной целлюлозной добавки от раствора серной кислоты и ее сушки.

- введение олигомерных добавок в латекс эмульсионных каучуков в виде стабильных водных ОАД не оказывает существенного влияния на последующий процесс выделения каучука из латекса и они полностью распределяются в полимерной матрице и отсутствуют в сточных водах.

Глава 5 посвящена исследованию влияния многофункциональных добавок на физико-механические показатели каучуков, резиновых смесей и вулканизатов. Волокнистые добавки длиной 2-10 мм вводили в количестве 1 – 10 кг/т каучука, порошкообразные целлюлозные добавки – 5 - 100 кг/т каучука, олигомерные добавки – 20 – 80 кг/т каучука.

Анализ данных по влиянию вида волокон (табл. 4) на свойства каучуков и вулканизатов свидетельствует о том, что вулканизаты, содержащие

волокнистые модификаторы по основным показателям соответствуют предъявляемым требованиям.

Таблица 4 - Влияние вида волокна на свойства каучуков и вулканизатов на основе СКС-30 АРК

Показатели	Без добавки	Содержание волокна 7 кг/т каучука, при длине 5 мм		
		хлоп- ковое	вискоз- ное	капро- новое
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С): каучука	55	52	52	57
Условное напряжение при 300% уд- линении, МПа	13,6	13,4	13,5	13,8
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	24,2	23,2	23,6
Относительное удлинение при разры- ве, %	520	530	500	520
Твердость по Шору А, у. ед.	57	59	60	55
Сопротивление раздиру, кН/м	53	68	69	70
Сопротивление многократному рас- тяжению (100 %), тыс. циклов	70	76	75	79
Коэффициент старения (100°С, 72 ч):				
- по прочности	0,44	0,56	0,57	0,62
- по относительному удлинению	0,33	0,42	0,40	0,44

Примечание: температура вулканизации 143 °С; продолжительность 60 мин.

Выявлено, что наилучшее содержание волокнистой добавки в получаемом композите составляет 3 – 7 кг/т каучука. При исследовании характеристики процесса вулканизации композиций, содержащих капроновое волокно, отмечается рост скорости вулканизации, что может быть связано с химической природой полимера. Поликапроамид относится к азотсодержащим соединениям, которые, как известно, широко используются в качестве ускорителей процесса вулканизации.

Исследование кинетики набухания (табл. 5) вулканизатов, содержащих волокнистые добавки в растворителях различной природы (нефрас, толуол) выявило, что скорость их набухания увеличивается с повышением содержания волокна и его длины, что связано со слабым межфазным взаимодействием матрицы каучука с волокнами.

Таблица 5 - Влияние содержания волокнистых добавок и природы растворителей на кинетику набухания вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Растворитель	Содержание волокнистой добавки (кг/т каучука) при длине 5 мм:							
	Без добавок		30		50		70	
	b	a	b	a	b	a	b	a
	<i>Хлопковое волокно</i>							
Толуол	-0,22	2,2	-0,28	2,6	-0,30	2,7	-0,32	2,8
Нефрас	-0,20	1,8	-0,27	2,2	-0,31	2,3	-0,33	2,4
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		2,4		2,6		2,8	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,8		6,0		6,1		6,2	
	<i>Вискозное волокно</i>							
Толуол	-0,22	2,2	-0,31	2,6	-0,33	2,8	-0,35	2,9
Нефрас	-0,20	1,8	-0,30	2,3	-0,32	2,4	-0,33	2,7
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		2,1		2,3		2,4	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,8		6,2		6,3		6,4	
	<i>Капроновое волокно</i>							
Толуол	-0,22	2,2	-0,36	2,8	-0,40	3,0	-0,42	3,2
Нефрас	-0,20	1,8	-0,28	2,6	-0,33	3,0	-0,35	3,4
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		2,2		2,4		2,6	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,8		6,1		6,3		6,4	

Примечание: кинетика набухания вулканизатов описывалась уравнением вида $Y = -bt + a$, где τ и b продолжительность (ч) и скорость набухания (ч^{-1}), Q_{\max} – равновесная степень набухания, %; $1/Q_{\max} \cdot 10^3$ – плотность поперечных связей. $Y = \lg(Q_{\max} - Q_{\tau})$, $a = \lg Q_{\max}$.

Для улучшения межфазного взаимодействия волокон с матрицей каучука их целесообразно вводить с агентами межфазного сочетания в каучуковый латекс перед подачей его на коагуляцию.

Модификация эмульсионных каучуков на стадии создания эластомерных композиций порошкообразными добавками не оказывает существенного влияния на физико-механические показатели получаемых вулканизатов и характеристики процесса вулканизации. Следует отметить, что повышение содержания НПЦ практически не влияет на равновесную степень набухания вулканизатов в нефрасе и приводит к ее увеличению в толуоле, что связано с природой растворителя.

Установлено, что вулканизаты, содержащие олигомерные добавки на основе немодифицированного и модифицированного ССО (табл. 6) обладают лучшим комплексом свойств, чем вулканизат содержащий масло ПН-6.

Таблица 6 - Влияние олигомерных добавок на свойства каучуков и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателей	ТУ 38.40355- 99 на кау- чук марки СКС-30 АРК	Без добавки	1	2	3	4	5
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С): каучук	51±5	53	51	55	56	54	56
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	не менее 13	13,5	13,1	13,8	14,1	15,2	14,5
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22,5	23,1	22,6	23,8	23,3	24,8	24,0
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 420	530	540	560	580	590	580
Твердость по Шору А, у. ед.	-	67	62	68	64	65	67
Коэффициент старения (100 °С, 72 ч): - по условной прочности; - по относительному удлинению.	- -	0,46 0,32	0,56 0,36	0,58 0,40	0,55 0,38	0,57 0,39	0,60 0,41

Примечание: продолжительность вулканизации 60 мин., температура 143 °С. Содержание ССО, масла ПН-6 и модифицированных ССО – 30 кг/т каучука. 1 - масло ПН-6; 2 – ССО; 3 – ССО ГП; 4 – ССО МА; 5 – ССО ОМК.

Для них характерно повышение устойчивости к термоокислительному старению, что связано с появлением эффекта инкапсуляции антиоксиданта в областях микрогетерогенного сосредоточения немодифицированного и модифицированного ССО, при введении его в составе водной ОАД. Это объясняется повышенной растворимостью аминных и фенольных антиоксидантов в низкомолекулярном и более полярном олигомере по сравнению с матрицей высокомолекулярного и слабополярного эмульсионного каучука. В результате в массе каучука появляются центры запаса ("депо") анти-

оксидантов, постепенно высвобождающиеся при его миграции к поверхности образца. Аналогичные данные были получены для всех рассматриваемых марок эмульсионных каучуков.

Данный прием введения антиоксидантов повышает устойчивость резиновых изделий к термоокислительному старению и относится к перспективному направлению эффективного использования дорогостоящих противостарителей.

Проведенными исследованиями (табл. 7) установлено, что введение немодифицированного и модифицированного ССО в количестве 15 % мас. позволяет получить вулканизаты с требуемым уровнем физико-механических показателей.

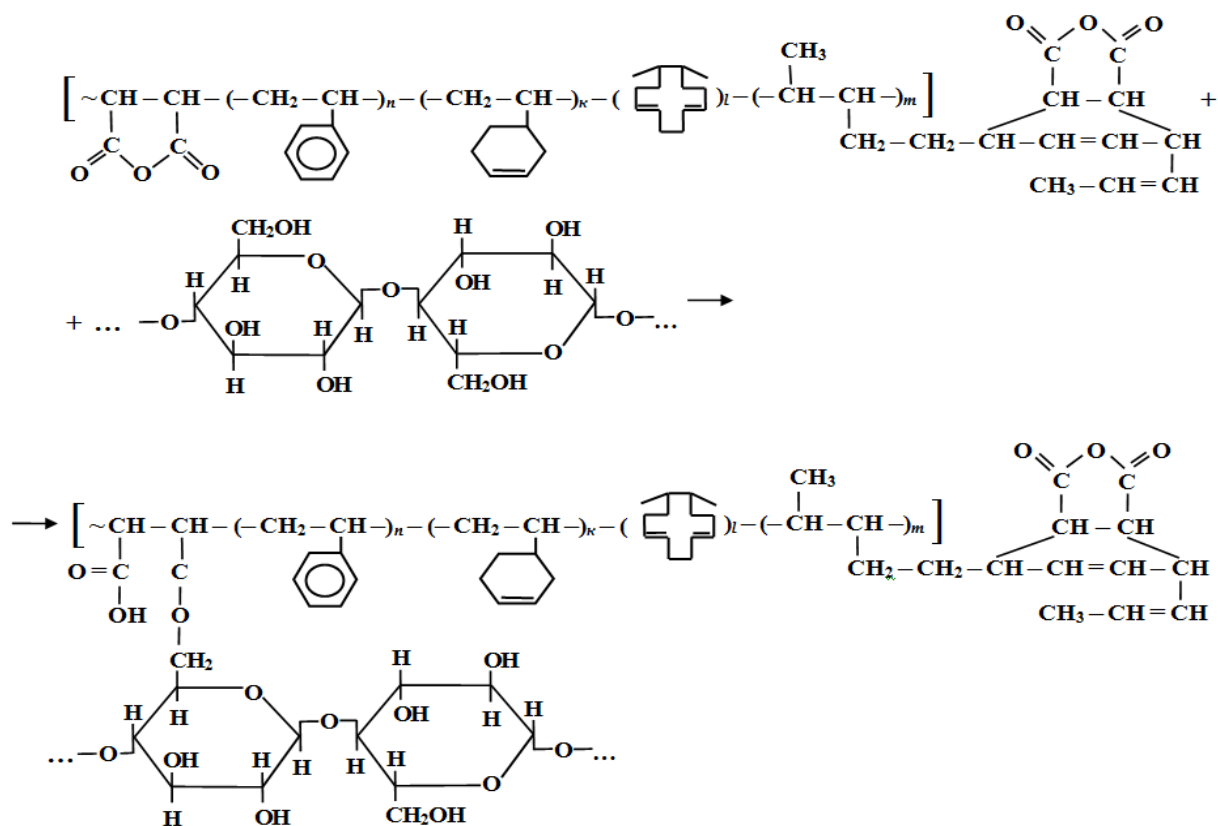
Таблица 7 - Свойства вулканизатов на основе каучука СКС 30 АРКМ-15, содержащего олигомерные добавки

Показатели	Вид олигомерной добавки				
	Масло ПН-6	ССО	ССО ГП	ССО МА	ССО ОМК
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) каучука	48	50	51	52	54
Потери массы при сушке, %	0,25	0,24	0,25	0,27	0,26
Массовая доля золы, %	0,29	0,28	0,30	0,27	0,30
Массовая доля связанного стирола, %	22,6	22,6	22,6	22,6	22,6
Условная прочность при растяжении, МПа	22,0	22,4	24,1	23,2	25,0
Относительное удлинение при разрыве, %	500	540	580	570	590

Отсутствие в составе полученных олигомеров полициклических ароматических углеводородов позволяет рекомендовать их в качестве пластификатора для получения маслonaполненных каучуков СКС-30 АРКМ-15 и СКС-30 АРКМ-27, с заменой используемого масла ПН-6.

Таким образом, комплексные исследования по изучению влияния модифицирующих добавок на свойства получаемых вулканизатов, позволяют сделать вывод, что для улучшения их свойств необходимо применять волокнистые и порошкообразные целлюлозные добавки с агентами межфазного сочетания, в качестве которых могут быть предложены олигомерные добавки.

Глава 6 посвящена подбору агентов межфазного сочетания между неполярной матрицей каучука и полярными добавками и изучению свойств изготовленных вулканизатов. Полученные выше положительные результаты применения олигомеров, синтезированных из отходов и побочных продуктов нефтехимии, в качестве добавки в эластомерные композиции в виде водной ОАД послужили основой для использования их в качестве агентов межфазного сочетания. С этой целью исследовали различные приемы совмещения водной ОАД и волокнистых добавок с матрицей эмульсионных каучуков. Самым эффективным приемом является получение водной волокноолигомерноантиоксидантной дисперсии (ВОАД) на основе олигомеров и волокнистых добавок и введение ее в латекс эмульсионного каучука. Для получения водной ВОАД проводили обработку волокна при повышенной температуре (100-160 °С) олигомером, а затем на основе полученной смеси готовили дисперсию. При высокотемпературной обработке хлопкового волокна ССО ОМК и ССО МА протекают физические и химические процессы, при которых реакционные группы maleиновой кислоты и ангидрида способны реагировать с целлюлозой с образованием сложных эфиров, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.



Данный прием совмещения позволил улучшить адгезию между волокнистой добавкой и каучуковой матрицей, и достичь равномерного распределения добавки в объеме полимера. Дополнительное использование ВОАД в дозировках 20-60 кг/т каучука приводит к увеличению выхода образующейся крошки каучука как за счет снижения потерь каучука в виде мелкодисперсной фракции, так и за счет дополнительного введения в ее состав волокноолигомерной добавки. Введение антиоксиданта в каучук в составе ВОАД позволяет снизить его потери с 30-35 % до 10-12 %, исходя из рассчитанного материального баланса процесса получения эмульсионных каучуков. Так же снижение потерь антиоксиданта подтверждается повышением устойчивости вулканизатов к термоокислительному старению (табл. 8), при сохранении всех остальных показателей согласно требованиям ТУ.

Применение олигомеров в качестве агентов межфазного сочетания неполярной матрицы каучука и волокна приводит к повышению сопротивления к раздиру и многократному растяжению у модифицированных вулканизатов.

Исследование кинетики набухания вулканизатов, содержащих волокноолигомерную добавку выявило уменьшение скорости набухания и увеличение плотности поперечных связей, что не наблюдалось при введении волокнистых добавок и свидетельствует о том, что олигомеры выполняют функцию агентов межфазного сочетания. В то же время введение волокноолигомерных добавок в каучуковую матрицу не оказывает существенного влияния на характеристики процесса вулканизации резиновых смесей.

Таким образом, олигомеры, полученные из отходов и побочных продуктов нефтехимии, могут быть использованы как перспективные агенты межфазного сочетания между волокнистыми материалами и эластомерной композицией, а так же как противостарители.

Глава 7 посвящена установлению физико-химических особенностей процесса сушки эластомерных композиций, модифицированных на стадии латекса добавками различного типа. Кинетика сушки в 1-ом периоде (период постоянной скорости сушки) описывается линейной зависимостью по следующему уравнению: $W = v_1 \cdot x + a_1$, где W - влагосодержание, г; v_1 - скорость сушки, г/ч; x - продолжительность сушки, ч; a_1 - коэффициент. Введение всех видов волокнистых добавок приводит к тому, что сушка крошки каучука в 1-ом периоде (v_1) определяется величиной начального влагосодержания W_0 .

Таблица 8 - Влияние состава ВОАД на свойства каучуков и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Показатель	Вид добавки (содержание волокна 5 кг/т каучука, ВОАД 40 кг/т каучука)							
	без до- бавки	ОАД	Хлоп- ковое воло- кно	ВОАД (хлоп- ковое воло- кно)	Вис- козное воло- кно	ВОАД (вискоз- ное во- локно)	Капро- про- новое во- локно	ВОАД (капро- новое воло- кно)
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) каучука	55	54	53	54	53	55	56	53
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13,6	13,2	13,8	15,1	13,6	15,2	13,7	14,4
Условная прочность при растя- жении, МПа	24,1	24,0	24,6	24,3	23,8	24,4	23,8	25,6
Относительное удлинение при разрыве, %	520	510	525	520	530	580	525	550
Твердость по Шору А, у.ед.	57	58	58	64	58	72	56	69
Сопротивление раздиру, кН/м	53	62	66	73	67	88	70	85
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. цик- лов	70	71	74	85	75	97	77	94
Коэффициент теплового старе- ния (100 °С, 72 ч):								
	по прочности	0,44	0,53	0,55	0,64	0,56	0,78	0,60
по относительному удлинению	0,25	0,37	0,38	0,44	0,42	0,45	0,44	0,45

Кинетика сушки во 2-ом периоде (период падающей скорости сушки) изменяется по экспоненте, логарифмическая зависимость которой имеет следующий вид: $\ln W = b_2 \cdot x + a_2$, где W - влагосодержание, г; b_2 - скорость сушки, ч^{-1} ; x - продолжительность сушки, ч; a_2 - коэффициент. Крошке каучука в присутствии волокнистых добавок присуща высокая скорость сушки во 2-ом периоде (b_2).

В табл. 9 представлены данные по влиянию содержания волокнистых и волокноолигомерных добавок на показатели сушки крошки каучука.

Таблица 9 - Влияние содержания волокнистых и волокноолигомерных добавок на технологические показатели крошки каучука СКС-30 АРК

Добавка	Дозировка волокна, кг/т каучука	Скорость периодической сушки		Расчетная продолжительность завершения сушки до влагосодержания 0,01 г/г, час
		в 1-ом периоде ν_1 , г/ч	во 2-ом периоде b_2 , ч^{-1}	
Без добавки	-	0,53	-1,08	3,7
Хлопковое волокно	10	0,47	-1,01	3,7
	50	0,60	-2,45	2,2
	100	0,61	-2,29	2,3
Вискозное волокно	10	0,67	-1,10	3,5
	50	0,55	-1,44	3,0
	100	0,61	-2,03	2,5
Капроновое волокно	10	0,80	-1,77	2,9
	50	0,59	-1,13	3,5
	100	0,55	-1,22	3,3
Вискозно-олигомерная добавка	10	0,51	-1,09	3,5
	50	0,40	-1,73	2,5
	100	0,45	-1,24	3,2

Обнаружено, что волокнистые и волокноолигомерные добавки выполняют роль проводящих элементов и интенсифицируют процесс диффузии воды из объема каучука к поверхности, что и приводит к увеличению скорости сушки.

Применение волокнистых и волокноолигомерных добавок позволяет уменьшить продолжительность сушки каучуков в 1,4 раза и увеличить скорость сушки в 1-ом периоде до 1,3 раза и 2-ом периоде до 1,6 раза.

Выявлено, что порошкообразные целлюлозные добавки, являющиеся производными целлюлозного волокна, способствуют увеличению скорости сушки в 1-ом периоде в 1,1 раза и во 2-ом периоде до 1,9 раз (табл. 10).

Таким образом, во всех случаях применение волокнистых, порошкообразных целлюлозных и волокноолигомерных добавок приводит к увеличению скоростей сушки в обоих периодах и уменьшению продолжительности сушки каучуков по сравнению с образцами, не содержащими добавки.

Таблица 10 - Влияние содержания порошкообразных целлюлозных добавок на технологические показатели крошки каучука СКС-30 АРК

Добавка	Дозировка порошкообразной целлюлозы, кг/т каучука	Скорость периодической сушки		Расчетная продолжительность завершения сушки до влагосодержания 0,01 г/г, час
		в 1-ом периоде ν_1 , г/ч	во 2-ом периоде b_2 , ч ⁻¹	
Без добавок	-	0,53	-1,08	3,7
МКЦ	1	0,29	-1,77	2,7
	5	0,63	-2,26	2,1
	10	0,76	-2,72	1,8
КПЦ	1	0,64	-1,62	2,7
	5	0,54	-1,66	2,5
	10	0,56	-1,62	2,8
НПЦ	1	0,50	-1,45	2,7
	5	0,60	-2,51	1,6
	10	0,63	-2,49	2,0

Аналогичные закономерности были выявлены при изучении процесса сушки эмульсионных каучуков всех рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30АРКМ-27).

В главе 8 предложены структурные схемы выделения эмульсионного каучука из латекса с использованием предлагаемого технологического приема модификации его многофункциональными добавками.

На рис. 7 представлена структурная схема выделения эмульсионных каучуков из латекса в присутствии волокнистой или порошкообразной целлюлозной добавок.

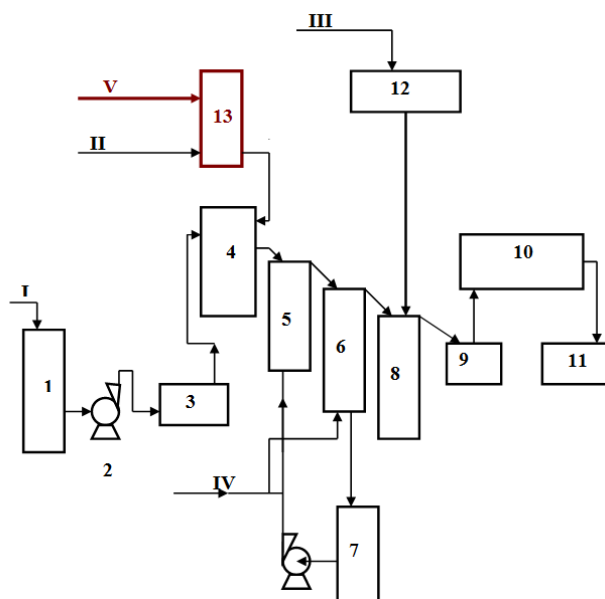


Рис. 7 Структурная схема выделения эмульсионного каучука из латекса в присутствии волокнистых или порошкообразных целлюлозных добавок

1 – латексное отделение; 2 – насосное отделение; 3 – отделение фильтров;
 4 – аппараты флокуляции латекса; 5 – аппараты коагуляции латекса;
 6 – аппараты дозреватели; 7 – сборник серума; 8 – отделение промывки крошки каучука; 9 – отделение обезвоживания; 10 – отделение сушки; 11 – отделение упаковки; 12 – отделение подогрева воды; 13 – смеситель с волокнистой (или порошкообразной) добавкой.

Потоки: I – латекс; II – раствор соли; III – частично умягчённая вода;
 IV – раствор серной кислоты; V – волокнистая или порошкообразная добавка.

В главе 9 представлены величины предотвращенного экологического ущерба природной среде от снижения загрязнения данными отходами, которые составляют для текстильных отходов, образующихся на предприятиях легкой промышленности – 1817 тыс. руб./год, а для крошки каучука, образующейся на предприятиях, производящих синтетические каучуки – 77 тыс. руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны новые научно обоснованные технологические решения по модификации эмульсионных каучуков, созданными модификаторами, представляющими собой многофункциональные добавки, полученные из волокнистых отходов и стиролсодержащих олигомеров, синтезированных из побочных продуктов производства полибутадиена, позволяющие получить вулканизаты для изделий инженерно-технического назначения. Разработан-

ные технологические приемы модификации эмульсионных каучуков многофункциональными добавками, заключающиеся во введении их на стадии выделения каучука из латекса, позволяют повысить технико-экономическую эффективность и экологичность их производства. Выявлено, что введение волокнистых добавок целесообразно с подкисляющим агентом или коагулянтом, порошкообразных целлюлозных добавок с коагулянтом, а олигомерных – в виде стабильных водных олигомерноантиоксидантных дисперсий.

Расширены сведения по применению в качестве коагулянтов хлоридов лития, калия, олова (II), цинка и олова (IV). Установлена особенность в поведении хлорида олова (IV) при выделении эмульсионных каучуков из латекса, заключающаяся в том, что при проведении технологического процесса при 20-92 °С его расход повышается, что вступает в противоречие с правилом Шульце-Гарди.

Установлено, что применение волокнистых и волокноолигомерных добавок позволяет снизить потери каучука в виде мелкодисперсной крошки с серумом и промывными водами в 1,5-2 раза. Введение порошкообразных целлюлозных и волокнистых добавок в сочетании с коагулянтом уменьшает его расход до 50 %. Выявлено, что введение антиоксиданта в латекс в составе водной олигомерноантиоксидантной дисперсии способствует повышению устойчивости вулканизатов к термоокислительному старению и позволяет снизить потери противостарителя. Впервые предложено использовать модифицированные стиролсодержащие олигомеры в качестве агентов межфазного сочетания. Полученные вулканизаты по основным показателям соответствуют нормативной документации. Отмечено повышение таких показателей как сопротивление раздиру (до 25 %), многократному растяжению (до 30 %) и устойчивость к термоокислительному старению (до 40 %), не входящих в требования ТУ.

Установлено, что наибольшей эффективностью из всех разработанных добавок обладают волокноолигомерные добавки, полученные на основе модифицированного стиролсодержащего олигомера и волокнистых компонентов, которые способны проявлять в составе эластомерных композиций многофункциональные свойства, выполняя одновременно функции агента межфазного сочетания и противостарителя. Выявлено, что использование волокнистых, порошкообразных и волокноолигомерных добавок позволяет уменьшить продолжительность процесса сушки крошки каучука в 1,5 раза.

Публикации по основным положениям диссертации:

Монографии

1. Никулин, С. С. Волокнистые наполнители в резинотехнических композициях: монография / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева), Г.Т. Щербань. – Воронеж.: ВГЛТА, 2002. – 62 с.

2. Никулин, С. С. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков: монография / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, О.Н. Черных. – М.: Изд-во «Академия Естествознания», Москва, 2008. – 145 с.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

3. Никулин, С. С. Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса при пониженной температуре разными коагулирующими агентами / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева), Н.А. Кондратьева // Журнал прикладной химии, 2003. - Т. 76.- Вып. 4. – С. 676-679.

4. Никулин, С. С. Влияние капронового волокна на коагуляцию, свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева) // Журнал прикладной химии, 2004. - Т. 77.- Вып. 4. – С. 696-698.

5. Никулин, С. С. Перспектива применения капронового волокна в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева) // Химическая технология, 2004. - № 8. - С. 24-28.

6. Акатова, И. Н. Влияние вискозного волокна на процесс коагуляции, свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов / И.Н. Акатова(Пугачева), С.С. Никулин, Н.А. Кондратьева, Т.И. Игуменова // Химическая промышленность сегодня, 2004. - № 10. - С. 32-36.

7. Акатова(Пугачева), И. Н. Влияние добавки капронового волокна на процесс коагуляции, свойства каучуков резиновых смесей и вулканизатов / И.Н. Акатова(Пугачева), Н.А. Кондратьева, С.С. Никулин // Каучук и резина, 2004. - № 4. - С.2-4.

8. Никулин, С. С. Влияние природы коагулирующего агента на процесс выделения каучуков из латекса / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева) // Химическая технология, 2004. - № 12. - С.11-14.

9. Никулин, С. С. Влияние хлопкового волокна на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева) // Текстильная промышленность, 2004. - № 5. - С. 56-60.

10. Никулин, С. С. Влияние волокнистого наполнителя на свойства каучуковых композитов / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева) // Химическая технология, 2005. - № 1. - С.27-30.

11. Акатова, И. Н. Влияние малых добавок волокнистых наполнителей на свойства бутадиен-стирольного каучука и его вулканизатов / И.Н. Акатова(Пугачева), С.С. Никулин, В.А. Седых // Каучук и резина, 2005. - № 2. - С.32-35.

12. Никулин, С. С. Коагуляция латекса, свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов в присутствии добавок вискозного волокна / С.С. Ни-

кулин, И.Н. Акатова(Пугачева), В.А. Седых // Прикладная химия, 2005. Т. 78. Вып. 8. – С. 1375-1378.

13. Никулин, С. С. Особенности применения капронового волокнистого наполнителя в производстве эмульсионных каучуков / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева), В.А. Седых // Химия в интересах устойчивого развития, 2006. - № 2. – С. 169-173.

14. Никулин, С. С. Перспективное направление утилизации отходов волокнистых материалов / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, В.М. Мисин, В.А. Седых // Экология и промышленность России, 2006. - № 7. – С. 4-7.

15. Пугачева, И. Н. Влияние волокон в сополимерной композиции на процесс выделения каучука из латекса и свойства композитов / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Химическая промышленность сегодня, 2008. - № 6. - С. 29-34.

16. Никулин, С. С. Применение низкомолекулярной полимерной добавки и волокнистых наполнителей в производстве эмульсионных каучуков / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева // Химическая технология, 2009. - №11. – Т. 10. С.663-669.

17. Пугачева, И. Н. Применение порошкообразных наполнителей в производстве эмульсионных каучуков / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Промышленное производство и использование эластомеров, 2010, вып. 1. – С.25-28.

18. Мисин, В. М. Эффективный метод получения композиции волокнистых материалов с каучуками / В.М. Мисин, С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, В.А. Седых // Конструкции из композиционных материалов, 2010. – №1. – С. 15-21.

19. Мисин, В. М. Свойства композиций на основе латекса бутадиен-стирольного каучука и отходов волокнистых материалов / В.М. Мисин, С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, В.А. Седых // Конструкции из композиционных материалов, 2010. – №2. – С. 75-82.

20. Пугачева, И. Н. Наполнение и свойства бутадиен-стирольного каучука, содержащего нейтральный порошкообразный наполнитель на основе целлюлозы / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин, Т.И. Игуменова // Промышленное производство и использование эластомеров, 2010. – №2. – С. 27-29.

21. Никулин, С. С. Технологический аспект получения и применения порошкообразного наполнителя из текстильных отходов / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, Т.И. Игуменова // Химическая технология, 2011. - №3. - С.163-167.

22. Пугачева, И. Н. Влияние природы коагулирующего агента и наполнителя на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Промышленное производство и использование эластомеров, 2011. Вып. 3. – С. 21-23.

23. Пугачева, И. Н. Применение в производстве синтетических каучуков органических порошкообразных наполнителей на основе целлюлозосодержащего волокна, полученных из текстильных отходов / И.Н. Пугачева // Фундаментальные исследования, 2011. - №12. – Ч.3. – С. 587-589.

24. Никулин, С. С. Применение отходов текстильной промышленности для получения порошкообразных наполнителей / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 5. - С. 104-108.
25. Черных, О. Н. Наполнение эмульсионных каучуков модифицированными олигомерами из побочных продуктов нефтехимии / О.Н. Черных, И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Промышленное производство и использование эластомеров, 2012. – №2. – С. 17-20.
26. Черных, О. Н. Регулирование свойств эмульсионных каучуков олигомерными продуктами из побочных продуктов нефтехимии, модифицированных гидропероксидом пинана / О.Н. Черных, И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Промышленное производство и использование эластомеров, 2012. №. 3. – С. 15-18.
27. Пояркова, Т. Н. Эффективность коагулирующего действия хлоридов щелочных металлов на полистирольный и бутадиен-стирольный латексы / Т.Н. Пояркова, С.В. Жданова, И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Журнал прикладная химия, 2012. – Т. 85. Вып. 9. – С. 1442-1445.
28. Черных, О. Н. Влияние на процесс коагуляции латекса бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК водноолигомерноантиоксидантной эмульсии / О.Н. Черных, И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Фундаментальные исследования, 2012. №9. ч.4. – С. 947-950.
29. Пугачева, И. Н. Свойства вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука в присутствии целлюлозных наполнителей / И.Н. Пугачева, В.А. Седых, С.С. Никулин // Каучук и резина, 2012. - №5. – С. 22-24.
30. Пугачева И. Н. Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса в присутствии хлорида олова (VI) с применением полного факторного эксперимента / И.Н. Пугачева, Л.Н. Стадник, С.С. Никулин // Вестник ВГУИТ, №4 (54), 2012. – С. 96-98.
31. Мисин, В. М. Исследование процесса получения композиций на основе каучука, наполненного низкомолекулярными стиролсодержащими сополимерами и волокнистыми отходами / В.М. Мисин, С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, О.Н. Черных // Конструкции из композиционных материалов, 2013. – Вып. 1. – С. 37-42.
32. Пугачева, И. Н. Набухание вулканизатов в присутствии порошкообразных целлюлозных наполнителей / И.Н. Пугачева, В.А. Седых, С.С. Никулин, Б.Л. Агапов //Промышленное производство и использование эластомеров, 2013. - №1. – С. 25-28.
33. Черных, О. Н. Получение и применение стиролсодержащего олигомера, обработанного гидропероксидом пинана / О.Н. Черных, И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Химия в интересах устойчивого развития. - 2013. №4. – С. 445-452.

34. Пугачева, И. Н. Влияние природы коагулирующих агентов и волокнистого наполнителя на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК / И.Н. Пугачева, О.Н. Черных, С.С. Никулин // Вестник ВГУИТ. - 2013. №2. – С. 153-155.

35. Пугачева, И.Н. Влияние дозировки коагулянта на молекулярную массу выделяемых каучуковых фракций и физико-механические показатели резин / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова // Вестник ВГУИТ. – 2013. №2. – С. 156-159.

36. Черных, О. Н. Применение водноволокноолигомерноантиоксидантной дисперсии в производстве эмульсионных каучуков / О.Н. Черных, И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. Вып.3. – С. 25-28.

37. Никулина, Н. С. Модификация олигомера, полученного из побочных продуктов производства полибутадиена с использованием отхода производства фталевого ангидрида / Н.С. Никулина, И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Вестник ВГУИТ, №4, 2013. – С. 169-171.

38. Пугачева, И. Н. Получение эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука, содержащего добавки многофункционального действия / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин, М.А. Провоторова, Ю.Е. Шульгина // Фундаментальные исследования, 2014. №8. ч.2. – С. 327-330.

Научные статьи в журналах, сборниках и материалах конференций

39. Никулин, С. С. Экологические аспекты выделения эмульсионных каучуков / С.С. Никулин, И.Н. Акатова(Пугачева) // Успехи современного естествознания: материалы Междунар. конф. (г. Сочи); журнал «Успехи современного естествознания». 2002. № 4. - С. 93-95.

40. Акатова, И. Н. Свойства резиновых смесей и вулканизатов, наполненных вискозным волокном, при введении его на стадии латекса / И.Н. Акатова(Пугачева), С.С. Никулин, Н.А. Кондратьева // Проблемы шин и резинокордных композитов: материалы 14-го симпозиума: в 2 т. – М.: ФГУП «Научно-исследовательский институт шинной промышленности», 2003. Т.1. – С. 47-52.

41. Акатова(Пугачева), И. Н. Влияние волокнистого наполнителя повышенных дозировок на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / И.Н. Акатова(Пугачева), С.С. Никулин // Производство и использование эластомеров. 2003. № 6. - С. 13-16.

42. Акатова(Пугачева), И. Н. Влияние волокно-сополимерного наполнителя на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / И.Н. Акатова(Пугачева), С.С. Никулин // Производство и использование эластомеров. 2005. № 2. - С.8-11.

43. Пугачева, И. Н. Свойства получаемых композитов, содержащих волоконсополимерные наполнители, введенные в каучук на стадии латекса / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Проблемы шин и резинокордных композитов: мате-

риалы 18-го симпозиума: в т. 2. – М.: ООО «Научно-технический центр «НИИШП»», 2007. – С. 128-135.

44. Пугачева, И. Н. Волокнистые и порошкообразные наполнители в производстве полимерных материалов / И.Н. Пугачева // Современные проблемы науки о полимерах: материалы 4 Межд. Санкт-Петербургской конф. молодых ученых. - СПб.: ИВМС, 2008. - С. 118.

45. Пугачева, И. Н. Получение наполненных композитов на основе бутадиен-стирольных каучуков / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Экология большого города: материалы Международ. эколог. форума (Санкт-Петербург); журнал Современные наукоемкие технологии, 2009. № 3. - С.81.

46. Пугачева, И. Н. Свойства полимерных композитов, содержащих волокнообразный наполнитель / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин, О.Н. Филимонова, М.В. Енютина // Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2009): материалы докл. Междунар. науч.-технич. конф. - Гомель (Беларусь) : ИММС НАНБ, 2009. – С. 191-192.

47. Пугачева, И. Н. Получение и применение порошкообразных наполнителей на основе хлопкового волокна в производстве эмульсионных каучуков / Пугачева И.Н., Никулин С.С., Т.И. Игуменова // Каучук и резина-2010: сб. тезисы докладов II Всероссийской научно-технической конференции. - М.: НИИЭМИ, 2010. – С.183-185.

48. Пугачева, И. Н. Применение микрокристаллической целлюлозы в производстве композитов на основе синтетических каучуков / Пугачева И.Н. // Современные проблемы науки о полимерах: материалы Межд. Санкт-Петербургской конф. молодых ученых.- СПб.: ИВМС, 2010. - С. 64.

49. Пугачева, И. Н. Интенсификация процесса сушки каучука введением полимерных наполнителей на стадии его производства / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин // Приоритетные направления развития науки, технологий и техники: материалы Междунар. конф. (Египет, 2011); журнал Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2011. №10. – С. 54-55.

50. Пугачева, И. Н. Математическое описание процесса выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса с применением хлорида магния / И.Н. Пугачева, Л.Н. Стадник, С.С. Никулин // Химическая промышленность, 2012. № 4. т. 89. – С. 186-189.

51. Пугачева, И. Н. Технические и технологические аспекты в производстве наполненных эмульсионных каучуков / И.Н. Пугачева, О.Н. Черных, С.С. Никулин // «Народное хозяйство. Вопросы инновационного развития». Всероссийский научно-практический журнал, 2012. №1. – С. 262-267.

52. Пугачева, И. Н. Переработка отходов различных производств в многофункциональные добавки для синтетических каучуков / И.Н. Пугачева, М.А. Провоторова, С.С. Никулин С.С. // Технические науки и современное производство: материалы Междунар. конф. (Швейцария, 2014); // Международный журнал экспериментального образования, 2014. №5. ч.2. – С. 61-62.

Патентные документы

53. Пат. 2247751 С1 Российская Федерация, МПК⁷ С 08 С1 1/15, 1/14. Способ выделения бутадиен-стирольного каучука Акатова(Пугачева) И.Н., Никулин С.С., Корыстин С.И.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВГТА. - № 2003135668/04; заявл. 08.12.2003; опубл. 10.03.2005. бюл. № 7.

54. Пат. 2291160 С1 Российская Федерация, МПК С 08 С 1/14, С08F 2/22, С08F 236/10. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н., заявитель и патентообладатель ГОУ ВГЛТА. - заявка 2006100132/04, 10.01. 2006, опубл. 10.01.2007. бюл. № 1.

55. Пат. 2291161 С1 Российская Федерация, МПК С 08 С 1/14, С08F 2/22, С08F 236/10. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н., заявитель и патентообладатель ГОУ ВГЛТА. - заявка 2006100571/04, 10.01. 2006, опубл. 10.01.2007. бюл. № 1.

56. Пат. 2291159 С1 Российская Федерация, МПК С 08 С 1/14, С08F 2/22, С08F 236/10. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н., заявитель и патентообладатель ГОУ ВГЛТА. - заявка 2005141649/04, 29.12. 2005, опубл. 10.01.2007. бюл. № 1.

57. Пат. 2291158 С1 Российская Федерация, МПК С 08 С 1/14, С08F 2/22, С08F 236/10. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н., заявитель и патентообладатель ГОУ ВГЛТА. - заявка 2005139954/04, 20.12. 2005, опубл. 10.01.2007. бюл. № 1.

58. Пат. 2291157 С1 Российская Федерация, МПК С 08 С 1/14, С08F 2/22, С08F 236/10. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н., заявитель и патентообладатель ГОУ ВГЛТА. - заявка 2005139952/04, 20.12. 2005, опубл. 10.01.2007. бюл. № 1.

59. Пат. 2289590 С1 Российская Федерация, МПК С 08 С 1/14, С08F 2/22, С08F 236/06. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н., заявитель и патентообладатель ГОУ ВГЛТА. - заявка 2005140136/04, 21.12. 2005, опубл. 20.12.2006. бюл. № 35.

60. Пат. 2515431 С2 Российская Федерация, МПК С 08С 1/15, С08L 9/06, С08J 3/16. С08К 7/02. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука Жданова С.В., Пугачева И.Н., Никулин С.С., заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ВГУИТ. - заявка 2012127559/05, 03.07.2012, опубл. 10.05.2014. бюл. № 13.

61. Пат. 2516640 С2 Российская Федерация, МПК С 08С 1/14.Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука Корнехо Т.Х. Пугачева

И.Н., Никулин С.С., заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ВГУИТ. - заявка 2012127548/05, 03.07.2012, опублик. 20.05.2014. бюл. № 14.

В зарубежных изданиях

62. Nikulin, S. Fibrous materials as technological additives in the production of butadiene-styrene rubber and elastoplastic / Nikulin S., Pugacheva I., Misin V., Sedyh V. // Chemistry & Chemical Technology. vol. 2. No.3, 2008. P. 221-229.

63. Nikulin, S. Fibrous Materials –As the technological additive in manufacture of butadien-syrene rubbers and elastoplastics / Nikulin S., Pugacheva I., Misin V., Sedyh V. // Monomers, Oligomers, polymers, composites and nanocomposites research: synthesis, properties and applications/ Richard A. Pethrick, G.E. Zaikov, and J/ Pielichowski, Published by Nova Science Publishers, Inc., 2009. New York. P. 361-381.

64. Misin V.M. Design of fibrous composite with the use of latex butadiene-styrol rubber / V.M. Misin S.S. Nikulin, I.N. Pugacheva // Jornal of Characterization and development of novel materials, 2011. – v. 3, number 2. P. 81-92.

65. Пугачева, И. Н. Повышение устойчивости полимерных композитов на основе бутадиен-стирольного каучука / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин, О.Н. Филимонова, М.В. Енютина // Материалы. Технологии. Инструменты. Т. 16 (2011). №4. - С. 78-82.

66. Misin V.M. Producible way for designing of fibrous composite with the use of latex butadiene-styrol rubber / V.M. Misin, S.S. Nikulin, I.N. Pugacheva // Polymer Science and Technology. Unique Properties of Polymers and Composites. Pure and Applied Science today and tomorrow (volume 2). – Nova Science Publishers, 2012. P. 225-237.

67. Пугачева, И. Н. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольного каучука, содержащие органические порошкообразные добавки / И.Н. Пугачева, С.С. Никулин, В.А. Седых // Материалы. Технологии. Инструменты. Т. 19 (2014). №1. - С. 64-66.