

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Воронежский государственный университет инженерных технологий»

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
д-р техн. наук, профессор
Никулин С.С.

Воронеж - 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. Получение композиций на основе эмульсионных	
каучуков и добавок различного типа.....	12
1.1. Модификация полимеров.....	14
1.2. Полимеризация в эмульсии.....	19
1.3. Технология выделения эмульсионных каучуков	
из латекса.....	24
1.4. Типы добавок и наполнителей для полимерных	
композиций.....	26
1.5. Виды и характеристики волокнистых материалов.....	29
1.5.1. Строение волокнистых материалов.....	29
1.5.2. Виды и свойства волокон природного	
происхождения.....	31
1.5.3. Виды и свойства химических волокон.....	34
1.6. Подготовка волокнистых материалов.....	37
1.7. Порошкообразные добавки и наполнители для	
полимерных композиций.....	42
1.8. Свойства композиций, содержащих волокнистые	
и порошкообразные добавки и наполнители.....	49
1.9. Основные области применения наполненных	
композиций.....	54
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования.....	56
2.1. Методика проведения коагуляции латекса.....	56
2.2. Определение молекулярной массы полимера.....	59
2.3. Математические методы планирования эксперимента....	60

2.3.1. Планирование эксперимента с помощью латинского и греко- латинского квадратов.....	60
2.3.2. Планирование эксперимента с помощью полного факторного эксперимента и униформ-ротатабельного планирования.....	64
2.4. Методика испытаний резиновых смесей и вулканизатов.	70
ГЛАВА 3. Разработка способов получения многофункциональных добавок из вторичного полимерного сырья и побочных продуктов синтеза каучука.....	75
3.1. Получение волокнистых добавок из текстильных материалов.....	75
3.2. Получение порошкообразных добавок из целлюлозосодержащих текстильных отходов.....	77
3.3. Получение олигомерных добавок из побочных продуктов нефтехимии.....	85
ГЛАВА 4. Получение и модификация эмульсионных каучуков разработанными многофункциональными добавками	95
4.1. Исследование процесса выделения каучука из латекса в присутствии различных коагулянтов.....	95
4.2. Математическое описание процесса коагуляции латекса эмульсионных каучуков.....	102
4.3. Изучение влияния коагулянтов различной природы на показатели выделяемых каучуков.....	120
4.4. Разработка технологических приемов введения многофункциональных добавок в каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией.....	127

4.4.1. Разработка технологических приемов введения волокнистых добавок.....	127
4.4.2. Разработка технологических приемов введения порошкообразных целлюлозных добавок.....	142
4.4.3. Разработка технологических приемов введения олигомерных добавок	147
4.5. Основные закономерности влияния многофункциональных добавок на процесс получения эластомерных композиций.....	153
4.5.1. Изучение влияния волокнистых добавок на процесс получения эластомерных композиций.....	153
4.5.2. Исследование влияния волокнистых добавок на процесс выделения каучука из латекса в присутствии коагулянтов на основе солей металлов различной валентности.....	162
4.5.3 Исследование влияния порошкообразных целлюлозных добавок на процесс выделения каучука из латекса.....	170
4.5.4. Изучение влияния наноцеллюлозы на процесс коагуляции эмульсионных каучуков.....	188
4.5.5. Исследование влияния олигомерных добавок на процесс выделения каучука из латекса.....	189
ГЛАВА 5. Оценка влияния добавок на свойства каучуков и композитов на их основе.....	193
5.1. Исследование структурных особенностей каучуков, содержащих волокнистые и порошкообразные целлюлозные добавки различными методами.....	193

5.2. Испытание резиновых смесей и вулканизатов, содержащих волокнистые добавки.....	212
5.3. Испытание резиновых смесей и вулканизатов, содержащих порошкообразные целлюлозные добавки...	220
5.4. Оценка межфазного взаимодействия полимер – добавка при их совмещении на стадии выделения эмульсионных каучуков.....	224
5.5. Оценка влияния олигомерных добавок на свойства, каучуков, резиновых смесей и вулканизатов.....	230
ГЛАВА 6. Подбор агентов межфазного сочетания между матрицей каучука и многофункциональными добавками.....	
6.1. Получение водной волокноолигомерноантиоксидантной дисперсии, и оценка ее влияния на процесс выделения каучука из латекса.....	237
6.2 Влияние волокноолигомерных добавок на свойства композитов.....	248
ГЛАВА 7. Исследование процесса сушки каучуков, содержащих различные виды добавок.....	
7.1. Кинетика процесса сушки влажных материалов.....	257
7.2. Исследование процесса сушки эмульсионных каучуков, содержащих волокнистые и порошкообразные добавки.....	266
ГЛАВА 8. Предлагаемые усовершенствования в технологии производства эмульсионных каучуков.....	
ГЛАВА 9. Оценка экологической эффективности разработанной технологии.....	
	296

9.1. Расчет платежей за загрязнение окружающей	
среды отходами производства.....	297
9.2. Определение величины предотвращенного	
экологического ущерба окружающей природной среде	
от снижения загрязнения отходами производства.....	299
9.3. Определение величины предотвращенного	
экологического ущерба земельным ресурсам.....	300
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	303
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	305
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	336

ВВЕДЕНИЕ

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 эмульсионных каучуков 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.

Достоверность результатов. Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена использованием современных физико-химических методов анализа (инфракрасная спектроскопия, гель-проникающая 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.

Глава 1. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ И ДОБАВОК РАЗЛИЧНОГО ТИПА

В настоящее время каучуки эмульсионной полимеризации являются одними из основных промышленных полимеров для шинной и резиновой промышленности и занимают около половины всего мирового потребления синтетических каучуков. Однако, как и во всех действующих производствах в промышленности производящей синтетические каучуки существуют свои недостатки. Так, например, несовершенства в технологии производства эмульсионных каучуков таких стадий как выделение каучуков из латексов приводят к загрязнению окружающей среды сточными водами, потерям каучука в виде мелкодисперсной крошки и т.д (рис 1.1). В тоже время достоинства эмульсионных каучуков столь велики, что вопросы повышения технико-экономической эффективности и интенсификации существующих технологий производств до сих пор остаются актуальными.

Устранить существующие недостатки производства эмульсионных каучуков можно путем модификации одной или нескольких стадий технологического процесса их производства. В качестве модификаторов, вводимых в полимеры, могут использоваться различные низко- и высокомолекулярные соединения, как органического, так и неорганического происхождения, выступающие в качестве наполнителей или активных добавок.

При проведении процесса модификации полимеров, так же возникает ряд проблем, одной из которых является неравномерность распределения вводимых добавок в объеме полимерной матрицы (рис. 1.1). Решить данные проблемы можно путем создания технологии модификации полимера на стадии его получения.

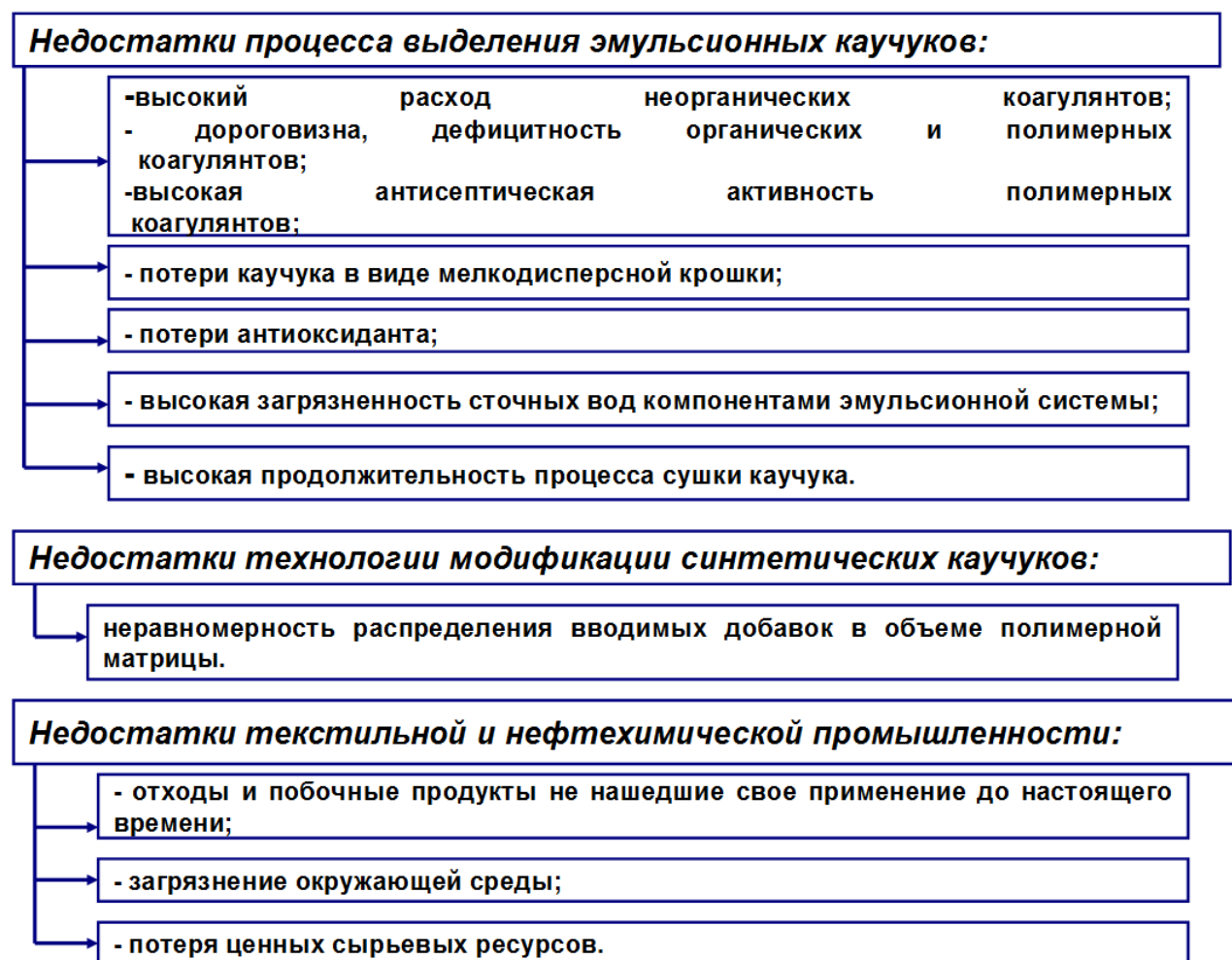


Рис. 1.1 Недостатки существующих технологий производства

При этом одно из основных требований, предъявляемых к предлагаемым решениям, является минимальное изменение существующего процесса 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. Такой подход одновременно позволит: повысить эффективность производства эмульсионных каучуков, решить задачу утилизации вторичных полимерных материалов и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

1.1 Модификация полимеров

В настоящее время развитие техники выдвигает проблему создания новых типов полимерных материалов с комплексом свойств, которыми не обладают известные ныне композиты. Огромное количество появляющихся научных публикаций и проводимых в разных странах исследований позволяет утверждать, что модификация полимеров в настоящее время остаётся одним из приоритетных направлений развития полимерной химии и технологии.

Необходимость как физической, так и химической модификации большинства полимеров обусловлена несколькими основными причинами [1]:

- необходимостью придания промышленным маркам полимеров требуемых эксплуатационных и технологических характеристик;
- неполноценностью их химической и надмолекулярной структуры, обусловленной неоднозначным протеканием процессов синтеза, в результате которого в реальном полимере появляются нарушения регулярности структуры: разветвления, ненасыщенные группы, пространственная неоднородность и другие, оказывающие существенное и чаще всего негативное влияние на весь комплекс его свойств;
- возможностью достижения значительного экономического эффекта, как за счет удешевления полимерных композиций, так и упрощения технологии изготовления изделий из модифицированных полимеров;
- возможностью восстановления или изменения свойств отработанных изделий, обеспечивающих их повторное использование, и необходимостью защиты окружающей среды;
- ограничением некоторых природных ресурсов, в частности, ценного натурального каучука.

Известные способы модификации полимеров можно классифицировать по нескольким признакам [2] (рис. 1.2).

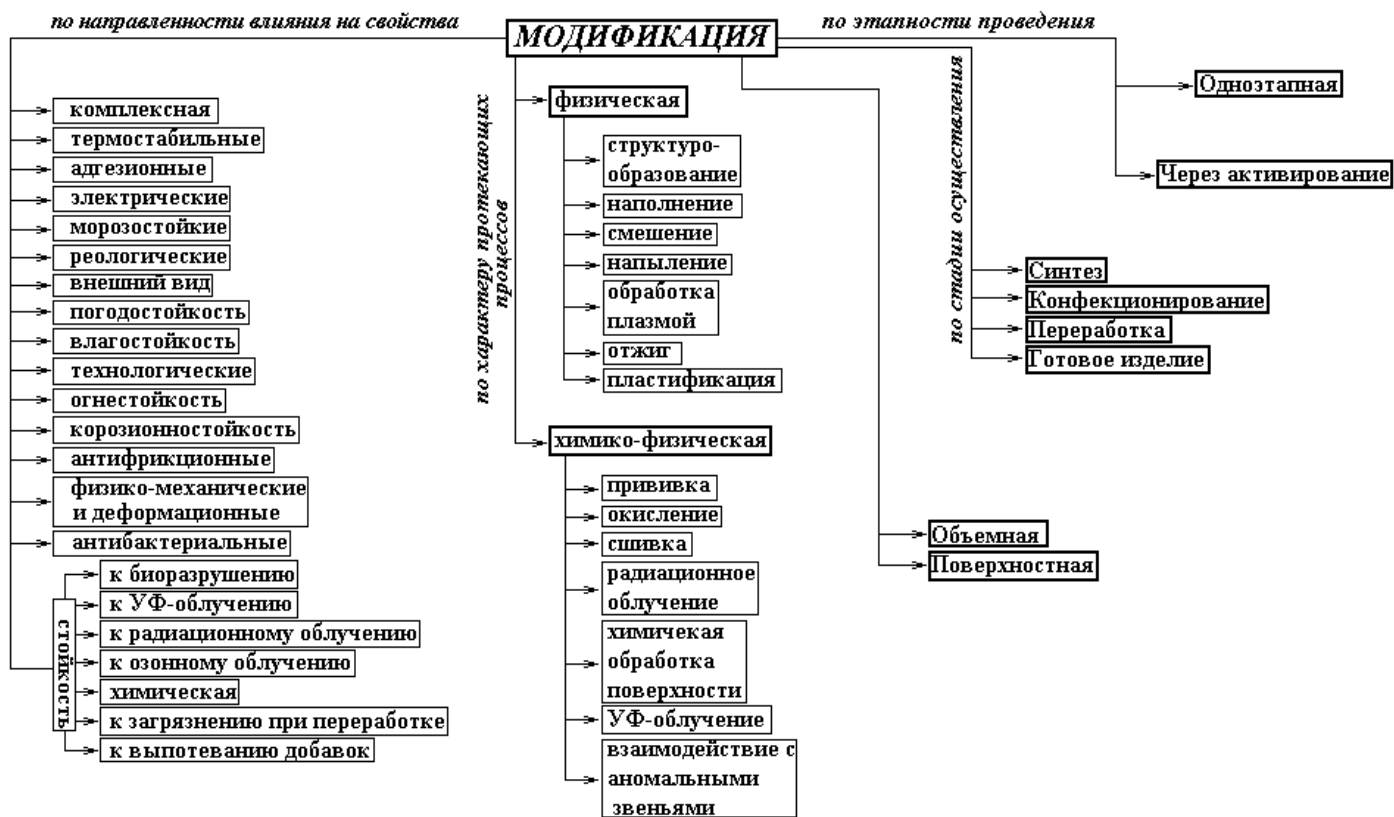


Рис. 1.2 Классификация способов модификации полимеров

По характеру протекающих процессов модификацию можно разделить на две большие группы: химическую и физическую.

Принято считать, что химико-физическая модификация полимеров – «направленное изменение структуры и свойств полимеров при введении в состав макромолекул малого количества фрагментов иной природы» [3]. В широком толковании целесообразнее под химико-физической модификацией понимать направленное изменение структуры и свойств полимеров, обусловленное изменением макромолекулярной структуры. Известные и достаточно многочисленные способы такой модификации полимеров можно разделить на одностадийные (непосредственные) и двухстадийные (опосредованные) с предварительным активированием макромолекул или последствием.

Физическая или же структурная модификация – «направленное изменение физических (прежде всего механических) свойств полимеров, осуществляемое преобразованием их надмолекулярной структуры под влиянием различных физических воздействий: изменением температурно-временного режима структурообразования твердого полимерного тела из расплава; изменением природы растворителя и режима его удаления при образовании из растворов полимеров покрытий, пленок и волокон; введением в полимер малых количеств других веществ, влияющих на кинетику образования и морфологию надмолекулярной структуры» [3]. При физической модификации строение молекул сохраняется.

Направленное изменение и регулирование физической структуры кристаллических полимеров путем пластификации, введения искусственных зародышеобразователей, механического воздействия является эффективным способом повышения их термостабильности, физико-механических и других показателей.

К числу основных проблем, возникающих при проведении структурной модификации, можно отнести энергоемкость процесса, необходимость введения новой стадии обработки продукта для преобразования уже сложившейся надмолекулярной структуры материала путем механических воздействий и использование дополнительных реагентов для получения возможности управления условиями испарения растворителя или осаждения полимера при получении изделий с заданной структурой из раствора.

Модификация полимеров может осуществляться на разных стадиях: синтеза, конфекционирования, переработки и даже эксплуатации.

Модификацию можно также классифицировать по направленности влияния на свойства, которые можно существенно и селективно изменять в широком диапазоне: термостабильность, адгезионные, электрические, морозостойкость, реологические, стойкость к биоразрушению, стойкость к УФ-облучению, внешний вид, теплофизические, влагостойкость, стойкость к радиационному облучению, технологичность, стойкость к озонному

облучению, огнестойкость, коррозионностойкость, антифрикционные, химическую стойкость и др. Несмотря на множество предложенных способов модификации полимеров в настоящее время практически не существует таких, которые обеспечивали бы комплексное улучшение их свойств. Логично предположить, исходя из термофлуктуационного характера разрушения, что к такому комплексному улучшению свойств полимеров могут привести, любые способы модификации, ведущие к заживлению дефектов различной природы и изменению характера разрушения [1].

Во многих случаях физической модификации (наполнении, смешении) образуются композиционные материалы. Под композиционными материалами понимаются материалы, образованные сочетанием двух или большего числа химически разнородных компонентов с четкой границей между ними [4]. В полимерном композиционном материале непрерывная фаза или дисперсионная среда образована полимером, а дисперсная фаза - любым диспергированным веществом.

Композиционные материалы классифицируют по различным признакам, в частности, поскольку все они состоят из полимерной матрицы и наполнителя, то, по мнению А.Е. Заикина, «можно провести классификацию по агрегатному состоянию и геометрической форме наполнителя» [4]. Все наполнители могут находиться в полимерной матрице в твердом, жидком и газообразном состояниях и как особый вид состояния наполнителя, можно выделить полимерное состояние». Твердые наполнители играют усиливающую роль, повышая прочностные свойства полимеров, кроме того, придают им нужный цвет, электропроводность, теплопроводность, снижают коэффициент трения и горючесть; волокнистые и пластинчатые также усиливают полимеры, но в основном реактопласты; газообразные – позволяют получать звуко- и теплоизоляционные материалы, чувствительные к ударам и вибрации, мягкие игрушки [1].

Одним из способов физической модификации (рис. 1.2) является наполнение полимеров. Наполнение полимеров - сочетание полимеров с

твердыми, жидкими или газообразными веществами, которые относительно равномерно распределяются в объеме образующейся композиции и имеют четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой [3].

А.Е. Заикин [4] отмечает, что химический состав поверхности многих наполнителей отличается от объемного. На поверхности наполнителей находится много функциональных групп, например, у технического углерода - гидроксильных, карбоксильных, хиноидных групп, а также связанного водорода, которые существенно повышают адгезию наполнителей к полярным полимерам.

Е.В. Лебедевым вводится критерий деления наполнителей на активные и инертные. Таким критерием является прочность адгезионной связи полимер - наполнитель, которая у активных наполнителей больше, а у инертных меньше когезионной прочности матрицы [5]. Инертный наполнитель можно перевести в разряд активных с помощью полимерного модификатора. Функция полимерной добавки как поверхностного модификатора наполнителей состоит в облегчении смачивания и в создании экранирующего слоя, исключающего непосредственное взаимодействие матрица - наполнитель.

При рассмотрении механизма усиливающего действия наполнителей в термопластах необходимо принимать во внимание целый ряд факторов: природу полимера и наполнителя, состояние поверхности, форму и размеры частиц наполнителя, предысторию формирования наполненных систем и т.д. Условия формирования наполненных систем, в свою очередь, определяют процесс образования поверхностного контакта полимер - наполнитель, характер адгезионного взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя, а также степень воздействия поверхности наполнителя на надмолекулярную структуру полимера.

В подавляющем большинстве случаев для получения наполненных полимерных материалов применяют твердые наполнители: тонкодисперсные с частицами зернистой (сажа, двуокись кремния, древесная мука, мел,

каолин) или пластинчатой (тальк, слюда, графит) формы, а также разнообразные волокнистые материалы.

Для эмульсионного каучука в качестве наполнителя могут быть использованы вещества различной химической природы, причем значения релаксационных характеристик каучуков, содержащих технический углерод, вулкасил, каолин, будут зависеть от активности применяемого наполнителя [6]. Для получения вулканизатов с пониженной пожарной опасностью целесообразно применение $\text{Al}(\text{OH})_3$, хорошими технологическими свойствами с высоким уровнем физико-механических показателей обладают резины, наполненные окафилом - отходом сахарного производства, содержащим в своем составе до 83% карбоната кальция, физико-механические свойства также могут регулироваться введением в качестве наполнителя различных саж, полистирола, железистых кварцитов, кубового остатка ректификации алкилата [1]. На реологические свойства смесей на основе эмульсионного каучука и морфологию поверхностного разрушения оказывает влияние степень наполнения порошком утильной резины [7], также морфология разрушения и модуль Юнга саженасыщенных резин зависит от количества сажи. Когезионная прочность таких резиновых композиций будет зависеть от размера частиц сажи и значительно возрастать с уменьшением последнего [1].

1.2 Полимеризация в эмульсии

Латексы — водные коллоидные дисперсии полимеров завоевали прочное расположение среди полимерных материалов широкого потребления [8, 9]. Латексы принято делить на натуральные, синтетические и искусственные. К синтетическим латексам можно отнести латексы полимеров и сополимеров бутадиена, изопрена, хлоропрена и ряд других мономеров в самых различных комбинациях и соотношениях [10].

При полимеризации в гетерогенной эмульсионной системе обязательными компонентами являются: дисперсная фаза (мономер или

смесь мономеров при проведении сополимеризации), дисперсионная среда (вода), эмульгатор и инициатор полимеризации [11, 12].

В качестве основных мономеров в производстве синтетических каучуков применяют бутадиен и хлоропрен, а дополнительными могут быть стирол, акрилонитрил, α -метилстирол, 2-метил-5-винилпиридин, метакриловая кислота и др. Эмульгаторы увеличивают устойчивость эмульсии мономеров в воде и стабилизируют коллоидную дисперсию образующегося полимера [13-15]. Все эмульгаторы являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), способными адсорбироваться на границе раздела фаз [16-18], что приводит к существенному снижению поверхностного натяжения.

Основные закономерности эмульсионной полимеризации заключаются в следующем:

1) В начале процесса, до конверсии мономера порядка 10-15 % происходит возрастание скорости, затем она становится постоянной до конверсии примерно 65-75 %, после чего начинает уменьшаться.

2) Поверхностное натяжение системы в процессе полимеризации изменяется – сначала не изменяется, что свидетельствует о наличии в системе мицелл эмульгатора в водной фазе ниже критической концентрации мицеллообразования, к концу - постепенно уменьшается.

3) Молекулярная масса образующегося полимера весьма высока и ее значение практически не зависит от скорости полимеризации.

4) Размер частиц образующегося латекса значительно меньше капель мономера в исходной эмульсии.

Приведенные закономерности показывают, что эмульсионная полимеризация протекает по особому механизму. Качественные представления о нем впервые сформулированы А.И. Юрженко и Харкинсом в 1945-1947 гг. [19]. В соответствии с ними полимеризация начинается в мицеллах эмульгатора (состоящих из 20-30 молекул), которые содержат в солюбилизированном виде молекулы мономера (до 30-50 молекул). Размер

мицелл – примерно 0,01 мкм, капля мономера - порядка 10 мкм, частиц конечного латекса – в интервале 60-120 нм. Их концентрации равны, соответственно, около 10^{18} , 10^9 и 10^{15} (см³)⁻¹.

Вследствие того, что концентрация мицелл значительно превышает концентрацию капель мономера и суммарная поверхность соприкосновения с водной фазой у мицелл значительно больше, чем у капель, вероятность протекания полимеризации в каплях мономера ничтожна.

Полимеризация начинается не во всех мицеллах - число мицелл примерно на три порядка больше числа конечных частиц. Масса уже первой макромолекулы примерно на два порядка выше, чем количество мономера, которое может сольбилизовать мицелла. Поэтому почти сразу мицелла, в которой начинается рост молекулярной цепи, вырастает в полимерно-мономерную частицу (ПМЧ). По мере исчерпывания мономера в мицелле (а затем и в частице) в нее поступают новые порции мономера из капель, являющихся как бы резервуарами. С ростом массы ПМЧ увеличивается и ее поверхность, на которую сорбируются молекулы эмульгатора.

Расход эмульгатора на защиту образующейся поверхности раздела сопровождается распадом мицелл, в которых полимеризация не началась.

Согласно современным представлениям, мицеллы находятся в динамическом равновесии с окружающей средой, непрерывно распадаясь и образуясь. При этом каждая молекула эмульгатора несет с собой одну две молекулы мономера и взаимодействие радикала инициатора с мономером происходит, скорее всего, в водной среде. После присоединения третьей или четвертой молекулы мономера растущий радикал приобретает поверхностно-активные свойства и участвует в формировании мицелл, а при достижении молекулярной массы порядка 10^4 - теряет подвижность и превращается в реакционную точку, сорбируя на себе достаточное количество эмульгатора с сольбилизованным мономером. По мере роста цепи количество сорбируемого эмульгатора и мономера возрастает (при этом концентрация мономера не изменяется или изменяется в узких пределах, вследствие его

исчерпывания). К конверсии порядка 10-15 % свободных мицелл не остается. Дальнейший рост частиц сопровождается повышением поверхностного натяжения латекса в результате сорбции на растущей поверхности раздела эмульгатора из водного раствора. Принято считать, что с этого момента наступает вторая стадия процесса полимеризации. Новые частицы теперь не образуются, и дальнейший рост полимера происходит в сформированных ранее частицах. Этому должны способствовать, с одной стороны, уменьшение концентрации растворенных в воде молекул эмульгатора, несущих на себе молекулы мономера и, с другой стороны, поглощение или захват радикалов, достигших поверхностно-активного состояния, сформировавшимися частицами с ненасыщенной поверхностью. Растворимые в воде молекулы эмульгатора несут с собой мономер, поскольку система насыщена мономером (в присутствии отдельной фазы мономера – капель).

В этих условиях остается неясным, при какой концентрации эмульгатора в воде (при каком поверхностном натяжении) прекращается образование частиц и поверхностно-активных радикалов (водной фазе). Возможно, что некоторую роль в формировании частиц играет и слияние небольших проточастиц, состоящих из одно, двух макромолекул, хотя это и маловероятно, если учесть достаточную устойчивость латекса по отношению к коалесценции на последующих стадиях полимеризации с гораздо большим поверхностным натяжением.

Рост макрорадикалов в частицах продолжается до некоторого предела, когда более выгодным становится перенос цепи на мономер либо другое присутствующее в системе соединение (например, регулятор). Тогда образуется "нейтральная" макромолекула и новый радикал, который, в свою очередь, начинает расти. Вторая стадия процесса продолжается до тех пор, пока не исчерпается весь свободный мономер в каплях. Момент прекращения второй стадии полимеризации и начала третьей стадии зависит от

способности частиц сорбировать мономер. Обычно это соответствует, как указывалось выше, конверсии порядка 65-75 %.

На второй стадии образуется основное количество полимера. Показано, что полимеризация контролируется не диффузией мономера из капель к частицам, а кинетикой присоединения новых звеньев мономера к растущей цепи, что в частицах непрерывно, на протяжении всей второй стадии, поддерживается состояние равновесного набухания полимера в мономере. Диаметр латексных частиц за период второй стадии возрастает не более, чем в 2-2,5 раза (например, от 40-50 до 100 нм), так что концентрация мономера в латексных частицах на этой стадии изменяется незначительно. Суммарная поверхность капель мономера, по крайней мере, на два порядка меньше поверхности ПМЧ. Поэтому при перекачке мономера из капель в частицы, ликвидация поверхности раздела с исчезновением капель мономера остается незаметной, а вот увеличение поверхности частиц, вследствие их роста, существенно [20]. Если диаметр их вырастает в два раза (на протяжении второй стадии), то поверхность в четыре раза, при этом, соответственно, уменьшается степень адсорбционной насыщенности поверхности раздела эмульгатором (до 20-30 %). Таким образом, вторая стадия полимеризации характеризуется монотонным повышением поверхностного натяжения латекса. Уменьшение степени адсорбционной насыщенности сопровождается, также, увеличением степени гидратации эмульгатора (отчасти это напоминает большую гидратацию одиночных молекул по сравнению с такими же молекулами, объединившимися в мицеллы). Поэтому вторая стадия полимеризации сопровождается также монотонным повышением вязкости латекса, вследствие уменьшения количества воды, участвующей в течении (можно представить, что вода, входящая в гидратные слои около твердой поверхности, в течении не участвует), несмотря на то, что полимеризация сопровождается повышением плотности дисперсной среды, и, таким образом, уменьшением ее объемной доли [21].

После исчезновения капель мономера начинается третья стадия полимеризации. Концентрация мономера в частицах убывает. Это приводит к замедлению полимеризации, усугубленному повышением вязкости системы полимер-мономер из-за увеличения концентрации полимера. Одновременно усиливается роль конкурирующих реакций взаимодействия радикалов с полимерными цепями (разветвление, сшивка и др.). Вследствие контракции уменьшается объемная доля дисперсной фазы и суммарная поверхность раздела. Это проявляется в небольшом уменьшении вязкости латекса и его поверхностного натяжения [20].

1.3 Технология выделения эмульсионных каучуков из латекса

Основными и наиболее важными технологическими процессами являются процессы выделения каучуков из латексов (процессы коагуляции). Дегазированные латексы, являются высокодисперсными двухфазными системами, в которых мельчайшие частицы каучука, называемые глобулами, равномерно распределены в водной среде (серуме), содержащем незначительные количества солей и веществ, применяемых в процессах синтеза латексов [19].

Основой технологии коагуляции латексов является процесс снятия защитного барьера поверхностного заряда латексных глобул, при котором силы отталкивания между одноименно заряженными частицами исчезают, что приводит к резкому увеличению количества эффективных соударений частиц в процессе броуновского движения, их укрупнению и последующему необратимому разделению дисперсной системы (латекса) на серум и крошку каучука. Снятие защитного барьера (нейтрализация поверхностного заряда) латексных глобул может осуществляться поэтапно или одномоментно введением в латекс (систему) различных веществ, оказывающих влияние на размеры и суммарный заряд защитного барьера латексных глобул по различным механизмам:

- введение в латекс растворов электролитов (солей), не взаимодействующих химически с COO^- -группами эмульгатора, приводит к увеличению ионной силы серума и снижению степени диссоциации молекул эмульгатора, что, в свою очередь, приводит к уменьшению эффективного радиуса защитного барьера латексных глобул за счет снижения концентрации ионизированных COO^- -групп, формирующих отрицательно заряженный электростатический барьер на поверхности латексных глобул. Уменьшение эффективного радиуса защитного барьера приводит к уменьшению расстояний взаимного сближения латексных частиц, увеличению числа эффективных столкновений и, в конечном итоге, к укрупнению латексных глобул с сохранением достаточной устойчивости без необратимого разделения латекса на каучук и серум;

- введение в латекс растворов веществ, химически взаимодействующих с COO^- -группами эмульгатора с образованием недиссоциирующих соединений, не имеющих заряда (растворы кислот, растворы солей 2-х, 3-х валентных металлов, растворы органических соединений, содержащих четвертичный ион аммония или амины в кислой среде) приводит в зависимости от дозировки к частичному или полному удалению защитного барьера латексных глобул и, соответственно, к флокуляции или коагуляции латекса [12].

После проведения процесса флокуляции в латексную систему вводятся растворы коагулянтов:

- при солевой коагуляции – раствор серной кислоты (с образованием недиссоциирующих свободных органических кислот);

- при малосолевых вариантах – растворы солей магния бишофита или алюминия (с образованием недиссоциирующих солей органических кислот);

- при бессолевом варианте – органические полимеры с четвертичным азотом (белкозин, ОМП, ВПК-402 с образованием недиссоциирующих комплексов) [22].

Отжим жидкой фазы из крошки каучука происходит за счет сжатия влажного продукта при одновременном его перемешивании и перемещении в механическом устройстве (экспеллере). Эффективность отжима зависит от равномерности подачи и величины рН крошки, марки каучука, диаметра отверстий фильерной доски.

Сушку каучука можно рассматривать как два одновременных процесса: диффузия влаги к поверхности крошки каучука и испарение влаги с поверхности. Для оптимального ведения процесса сушки необходимо правильно выбрать температуру по зонам, обеспечить оптимальную влагу после предварительного отжима, обеспечить пористость крошки, ее размер, минимальную полидисперсность, оптимальную толщину слоя крошки, оптимальную скорость конвейера и необходимое обновление поверхности крошки в процессе сушки [12].

1.4 Типы добавок и наполнителей для полимерных композитов

Интенсивное развитие резиновой промышленности, увеличение выпуска существующих и создание новых типов резиновых изделий требуют постоянного совершенствования сырьевой базы. В последнее время все больший интерес вызывает проблема применения в резинах наполнителей различного происхождения.

Добавки и наполнители делятся на активные и неактивные [23]. Активными наполнителями принято считать такие, которые позволяют получить композиционный материал с более высокими физико-механическими свойствами, чем исходный полимер. Неактивные наполнители вводятся в композиции для придания им технологических и специфических свойств.

Наполнители могут быть органического и минерального происхождения. Все минеральные наполнители представляют собой неорганические дисперсные вещества различного химического состава [24].

Различают природные (мел, каолин, диатомит, барит, гипс и др.) и синтетические (коллоидная кремнекислота, оксиды титана, цинка, магния, кальция, силикаты кальция и алюминия, фторид кальция и др.) минеральные наполнители [25]. Отдельную группу представляют наполнители, являющиеся отходами различных химических производств и горнодобывающей промышленности: фосфогипс, каолиновая пыль, отходы флотационного обогащения металлических руд, электрофильтровая зола и пыль, молотый сланец и др. [26].

В то же время наряду с новыми минеральными наполнителями [27] в производстве резинотехнических изделий применяются волокнистые добавки и наполнители, основную часть которых составляют отходы текстильной промышленности. Классифицировать текстильные отходы можно по различным признакам:

- по химической природе волокна: хлопковые, химические и т.д.;
- по технологии производства и вида текстильных материалов: отходы тканей, трикотажа, нетканых материалов и их комбинации;
- по стадии производства текстильных материалов: волокнистые отходы, путанка и концы пряжи, лоскут и обрезки полотен;
- по цвету: белые отходы, светлые (окрашенные в светлые тона: бежевый, светло-желтый, их комбинации) и разноцветные;
- по чистоте: неочищенные и очищенные (подвергшиеся стирке, химчистке, дезинфекции и другим способам чистки).

Некоторая часть образующихся текстильных отходов используется в различных отраслях промышленности. Например, сильно засоренными хлопчатобумажными волокнистыми отходами тампонируют нефтяные скважины при бурении. Часть лоскутов и обрезков могут быть использованы в производстве толя и рубероида. Трудноутилизируемые подкладочные материалы подвергаются разволокнению и используются в виде ват как наполнители в производстве строительных материалов, в качестве тепло- и звукоизолирующей основы под линолеум [28].

К основным видам отходов из природных и химических волокон и нитей, образующихся в трикотажной, швейной и шелковой отраслях, относятся: путанки, концы пряжи и нити, лоскут, срывы, очесы, обрезы и ворс от стрижки искусственного меха и др. Отходы образуются при ведении следующих технологических процессов:

- при разрыхлении и трепании – окрайки и подбор, пух трепальный, подвальный, трубный и фильтров, волокно;
- при чесании – очес шляпочный, очески с главного и съемного барабанов, пух, рвань холстов;
- при прядении – мычка, рвань ровницы, колечки с верхних и чистильных валиков, пух с чистителей, путанка подметь.

В крутильном производстве образуются отходы в виде путанки одиночной трощеной и крученой пряжи и нитей, испытательных моточков нити, подмети отбраковок химических одиночных и крученых нитей.

В ткацком производстве образуются следующие отходы:

- при перематывании и сновании пряжи и нитей – путанки пряжи и нитей; шлихтовании и ткачестве – концы основ, отбраковка крученых нитей, волокнистые отходы в виде отрезанной кромки;
- при отделке и разбраковке – весовой лоскут, лоскут “лапша”, волокно с ворсовательных и стригальных машин, отходы окрашенных нитей.

Использование массовых видов отходов, таких как путанка, лапша, кромочная обрезь, отходы крашенных нитей в условиях предприятий шелковой промышленности из-за отсутствия оборудования, необходимого для их разрыхления (разволокнения), затруднено. Ввиду этого значительное количество этих отходов реализуется на сторону, где применяется не всегда рационально.

Из данных, приведенных в табл. 1.1, видно, что почти треть количества отходов природных и химических волокон и нитей практически не находит какого-либо применения и около 40 % передается на сторону, где используется нерационально. Поэтому поиск наиболее перспективных

направлений по их применению является важной актуальной и народнохозяйственной задачей.

Таблица 1.1

Среднегодовые отходы химических волокон и нитей

Вид отходов	Всего отходов, т/год	Использованные отходы, т/год		
		всего	в своём производстве	реализованные на сторону
Отходы прядения, путанки, концы основ, кромочная обрезь, окаты, лапша и др.	3170	2440	1015	1425
Весовой лоскут	430	430	175	255

1.5 Виды и характеристики волокнистых материалов

1.5.1 Строение волокнистых материалов

В строении волокон и волокнистых материалов можно выделить четыре основных уровня структуры (рис. 1.3) [23].

1. Молекулярный – макромолекулы;
2. Надмолекулярный (нано-)уровень – микрофибриллы и макрофибриллы;
3. Микроуровень – волокно;
4. Макроуровень – волокнистый (нетканый) материал из волокон – пряжа, комплексная нить, трикотаж или другой текстильный материал из нитей.

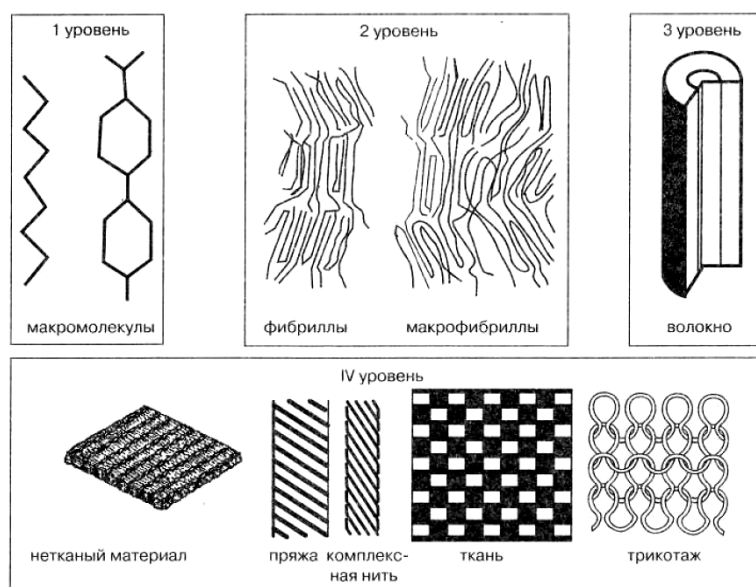


Рис. 1.3 Четырехуровневая структура волокон и волокнистых материалов

На каждом уровне структура характеризуется:

- морфологией (формой, геометрией расположения структурных элементов, их размерами);
- взаимодействием элементов структуры - «энергетикой» структуры (или силами взаимодействия между элементами структуры);
- гетерогенностью (неоднородностью), дефектностью.

1-й структурный уровень – строение молекул волокнообразующих полимеров. Все основные виды волокон состоят из линейных органических полимеров с цепной структурой макромолекул, состоящих из атомов С, О и N. Кроме того, в их состав входят атомы водорода или другие органические радикалы, закрывающие «свободные» валентности трехвалентного азота и четырехвалентного углерода при образовании цепочечных структур. Только эти атомы способны образовывать линейные гибкие макромолекулы, а соответственно и ориентированные полимерные структуры – волокна. Такими полимерами являются природные – целлюлоза и протеины (белки), а также все основные синтетические волокнообразующие полимеры.

2-й структурный уровень. Надмолекулярные (нано-) структура. Морфология волокон на этом уровне характеризуется координацией и

ориентационной упорядоченностью. Параллельно расположенные макромолекулы образуют фибриллы, состоящие из чередующихся аморфных и кристаллических областей.

3-й структурный уровень. Микроструктура волокна. Данный уровень включает размер и форму поперечного сечения, слоевую гетерогенность волокна. Волокна в поперечном направлении имеют многослойную структуру. При рассмотрении механических свойств волокон используется модель цилиндра с коаксиально расположенными слоями.

4-й структурный уровень. Волокнистый материал. Волокнистые полимерные материалы включают широкий ряд разновидностей, основными из которых являются текстиль, бумаги и волокнистые полимерные композиты, различающиеся волокнистым составом, расположением волокон и взаимодействием между ними и, соответственно, свойствами [23].

1.5.2 Виды и свойства волокон природного происхождения

По происхождению природные волокна подразделяются на волокна животного (шерсть, шелк), растительного (хлопок, лен, джут) и минерального (асбест) происхождения [29].

Основная часть шерсти – кератин, относится к белкам амфотерной природы. Волокно шерсти имеет чешуйчатое строение, что обуславливает развитость его поверхности, и характеризуется невысокой прочностью, значительной гигроскопичностью, малой теплопроводностью [30]. Обычно в качестве наполнителей применяют отходы шерсти длиной 3-10 мм.

Из волокон растительного происхождения наиболее широкое применение получили целлюлозные волокна. Содержание целлюлозы в волокнистом наполнителе различно. Например, в хлопке содержится до 98 % целлюлозы [31, 32]. Кроме целлюлозы в растительных волокнах содержится гемицеллюлоза [33] и лигнин [34, 35]. Лигнин находится преимущественно в межклеточном веществе. В работе [36] были проведены исследования по

применению лигнина (отхода гидролизной промышленности) в качестве наполнителя в рецептурном составе для низа клееной обуви.

Волокна хлопка, льна, джута обладают необходимыми механическими свойствами и легко поддаются переработке в текстильные и бумажные материалы [23], являющиеся армирующими наполнителями композитов. Молекулярная структура целлюлозы - это линейные молекулы с высокой молекулярной массой, достигающей в природных тканях 3-10 млн. [37]. Высокие значения энергий межатомных связей необходимы для их устойчивости при механических и других внешних воздействиях на волокна. Целлюлоза является полужесткоцепным полимером (длина статистического сегмента составляет приблизительно 10 нм).

По химической природе хлопковая и древесная целлюлоза относится к природным полисахаридам, состоящим из остатков β -Д-глюкозы. Связь между остатками молекул Д-глюкозы осуществляется за счет гликозидного гидроксила одной молекулы и гидроксила, стоящего у четвертого атома углерода другой молекулы. Молекулярная масса целлюлозы составляет 1,5-2 млн. В зависимости от молекулярной массы различают α -, β -, γ - целлюлозу. В составе целлюлозы, являющейся основой хлопкового волокна, содержатся функциональные группы, такие как альдегидные, карбоксильные, гидроксильные [38]. Особенности строения и состава хлопкового волокна обуславливают его хорошие механические свойства. Высокая развитость поверхности хлопка, так же как и шерсти, обеспечивают хорошую прочность связи с резиной за счет увеличения площади контакта.

Наряду с применением хлопкового волокна [39-41] в качестве ингредиента резиновых смесей можно применять различные отходы хлопкоперерабатывающей промышленности. В работе [42] показана возможность применения в качестве ингредиента резиновых смесей одного из отходов масложировой промышленности, который получается при

переработке хлопковых семян - смолы госсиполовой (ГС) взамен традиционных мягчителей и веществ, повышающих клейкость резин.

В [43] показана возможность использования в резинах коротких джутовых волокон, получаемых из стеблей тропических однолетних растений. Применение волокон джута обеспечивает высокую эффективность армирования за счет повышенной прочности на границе раздела волокно - резиновая матрица.

К природным волокнам минерального происхождения относят асбест – минерал, способный расщепляться на тонкие эластичные и очень прочные волокна. Основу асбеста составляют водные силикаты магния, кальция, натрия и железа сложного состава. По химическому строению асбест может быть отнесен к неорганическому полимеру, основным элементарным звеном которого является сочетание орто- и метасиликатов магния [44 - 46].

Более подробно свойства природных волокон освещены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Свойства природных волокон [23]

Показатели свойств	Хлопок*	Лен**	Пенька**	Древесные (хвойные)
Плотность, г/см ³	1,54-1,55	1,52-1,56	1,52-1,56	1,52-1,55
Линейная плотность, текс	0,16-0,22/ 0,11-0,15	1,5-4/12- 20	1,5-4/12-20	-
Длина волокон, мм	25-40/35-45	20-40/ 500-600	10-20/500- 800	3-5
Прочность, сН/текс	25-30/30-40	40-55	40-50	40-60
Удлинение при разрыве, %	6-8/7-9	2-3	2-3	13-20
Влажность (при конд. усл.), %	8-10	10-12	10-12	10-12

* Через дробь средневолокнистый/длинноволокнистый хлопок.

** Лубяные одиночные волокна, не делящиеся в продольном направлении без разрушения, называются элементарными; несколько

продольно склеенных между собой, - техническими волокнами. Через дробь приведены свойства технических волокон.

1.5.3 Виды и свойства химических волокон

Химическими волокнами называются волокна, получаемые путем химической переработки природных или синтетических высокомолекулярных соединений [47, 48].

В зависимости от природы исходного полимера химические волокна подразделяются на искусственные и синтетические. К искусственным относятся волокна, полученные химической переработкой природных высокомолекулярных соединений. К этому классу принадлежат волокна, вырабатываемые из целлюлозы (вискозное, медноаммиачное, ацетатное) и белков (казеиновое). К синтетическим относятся волокна, полученные из синтетических полимеров. В зависимости от строения макромолекул эти волокна в свою очередь подразделяются на гетероцепные и карбоцепные. К гетероцепным относятся волокна, полученные из полимеров, макромолекулы которых, кроме атомов углерода, содержат в основной цепи другие элементы (кислород, азот, серу и др.). К карбоцепным относятся волокна, полученные из полимеров, у которых основные цепи макромолекул построены только из атомов углерода.

Из гетероцепных синтетических волокон наибольшее значение приобрели полиамидные и полиэфирные, а из карбоцепных – полиакрилонитрильные, поливинилхлоридные, поливинилспиртовые и полиолефиновые [49].

На предприятиях химических волокон вырабатываются:

- филаментные нити, состоящие из большого числа одиночных тонких волокон большой длины;
- штапельное волокно, представляющее собой короткие отрезки одиночных тонких волокон;
- моноволокно – одиночное волокно большой длины.

Достоинством всех органических волокон является их низкая плотность позволяющая увеличить содержание волокнистого наполнителя для достижения большего армирующего действия. К недостаткам химических волокон относится химическая инертность и наличие у них гладкой неразвитой поверхности. Эти свойства обуславливают недостаточную прочность связи между волокнами и эластомерной матрицей и, как следствие, снижение усиливающей способности [50]. Когда поверхность волокон не обработана специальными составами, наблюдаются трудности и при распределении волокон в объеме смеси [51].

Наибольшее распространение в резиновой промышленности находят вискозные, полиамидные и полиэфирные волокна. Благодаря особенностям своего строения – на поверхности промышленных вискозных волокон имеются тонкие продольные складки и поперечные продольные бороздки - волокна обладают наиболее высокой из всех органических волокон прочностью связи с резиной [52]. Разработан волокнистый наполнитель с обработанной поверхностью из вискозы. Он представляет собой коротко нарезанные вискозные комплексные технические нити длиной 4 ± 2 мм, обработанные специальным аппретирующим составом, представляющим собой смесь латекса Л-4, Л-7 или ДМВП-10Х с резорцинформальдегидной смолой СФ-280 или СФ-282. Пропитка призвана обеспечить повышенную адгезию с эластомерной матрицей, исключить слипание отрезков и обеспечить диспергирование их в резиновой смеси [53].

В тоже время в резинотехнической промышленности применяются полиамидные волокна [54, 55]. К их недостаткам, следует отнести трудность достижения требуемого фактора формы (отношение длины волокна к диаметру, L/D). Широкое распространение получает волокно из ароматических полиамидов (кевлар), отличающееся от полиамида наличием 85% - ных амидных связей, присоединенных к ароматическим кольцам. По прочности это волокно превосходит другие химические волокна [56, 57], что обусловлено чрезвычайно вытянутой конформацией полимерной цепи. Полиарамидное волокно обладает химической стойкостью, сохраняет свои

высокие механические свойства при повышенных температурах и присутствии влаги.

Поливинилспиртовое волокно [30], несмотря на высокую прочность, стойкость к действию кислот, щелочей, нефтепродуктов, а также довольно хорошие адгезионные свойства по отношению к полимерам, имеет существенные недостатки, ограничивающие возможность его использования в качестве армирующего материала. Эти недостатки связаны с особенностями его производства, узкой сырьевой базой.

Углеродные волокна [58-61] применяют, главным образом, в составе таких материалов, к которым предъявляются требования высокой механической прочности, жесткости и химической стойкости наряду с небольшой массой. Известны случаи армирования углеродным волокном термопластов. В ряде исследований [61] изучалась возможность использования углеродного волокна для армирования резин.

В качестве наполнителей применяются стеклянные волокна. По сравнению с другими волокнами, применяемыми для усиления эластомеров, стеклянные волокна характеризуются более высокой прочностью, модулем упругости [62], отсутствием текучести при длительной нагрузке [63], устойчивостью к термической деструкции в пределах возможных для резины температур [64, 65]. Однако исследователи [66] отмечают, что достоинства стеклянных волокон проявляются не в полной мере в связи с инертностью их поверхности.

Фактор формы волокна может изменяться в широких пределах. При этом следует отметить, что, даже применяя волокна одной природы, практически невозможно обеспечить постоянство длины волокнистого наполнителя, так как волокна, взятые в виде отрезков, а тем более в виде отходов, чрезвычайно неоднородны по размерам. Неоднородность длин ведет к значительным колебаниям фактора формы наполнителя. Для оптимального усиления требуется, чтобы фактор формы волокна составил 100-200. Свойства химических волокон освещены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Свойства химических волокон [23]

Волокно	Состав	Плотность, г/см ³	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	Набухание в воде, %
Вискозное (штапельное)	$[C_6H_9O_4OH]_n$	1,52	450-820 500-620	10,1-24,0 10,1-24,0	62-70 62-65
Полиамидное (штапельное)	$[-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-(CH_2)_2-NH-]$	1,14	740-860 410-620	2,3-3,0 3,1-5,1	9-10 10-12
Полиэфирное (штапельное)	$[-CH_2-CH_2-O-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-O-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-O-]$	1,38	800-1000 400-580	12,4-18,9	3-5 3-5
Полиакрилонитрильное (штапельное)	$[-CH_2-\underset{\text{CN}}{\underset{ }{CH}}-]_n$	1,17	460-560 210-320	4,5-6,0	2 5-6
Поливинилспиртовое (штапельное)	$[-CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}}-]_n$	1,3	640-1000 470-700	10-35	25
Углеродное	C	1,6-1,9	1800-2500	150-420	-
Арамидное	$[-R-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-N-\underset{\text{H}}{\underset{ }{C_6H_5}}-N-\underset{\text{H}}{\underset{ }{C_6H_5}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-]_n$	1,44	2500-3100	60-120	-
Стеклянное	$(SiO_2)_n$	2,56	1300	70-72	-
Металлическое	Латунированная сталь	7,85	2800	2	-

1.6 Подготовка волокнистых материалов

Перед введением в резиновые смеси волокнистые материалы целесообразно подвергать обработке различными составами. Благодаря такой обработке увеличивается адгезия между эластомером и волокном, облегчается введение волокна в резиновые смеси и улучшается их распределение в среде эластомера. Способы повышения адгезии между волокнами и эластомерами [67, 68], хорошо известны в резиновой промышленности и, в основном, сводятся к обработке текстильных

материалов пропиточными составами или к введению в резиновые смеси адгезионных веществ, способных вступать во взаимодействие в процессе вулканизации с эластомером и волокнообразующим полимером (так называемый «беспропиточный» способ крепления) [69]. Для пропитки используют растворы, дисперсии и расплавы термо- и реактопластов, латексы и растворы эластомеров, а также некоторые мономеры и олигомеры. С целью улучшения смачиваемости материалов в пропиточный состав вводят поверхностно-активные вещества [70].

Полиамидные и вязкозные волокна обрабатывают обычно латексно-смоляными пропиточными составами на основе натурального латекса и водных дисперсий синтетических эластомеров. При этом наличие в молекулах эластомеров активных функциональных групп (карбоксильных [970], пиридиновых, метакриламидных, эпоксидных и других) способствует повышению адгезии резин к этим волокнам. Важной составной частью пропиточных составов являются синтетические смолы, так как без них не обеспечивается необходимый уровень прочности связи, причем наибольшее распространение получили водорастворимые резорцинформальдегидные смолы.

Ранее было исследовано [71] влияние модифицирующих добавок и предварительной обработки поверхности базальтового волокнистого наполнителя (БВН) полимерным латексно-резорцинформальдегидным (ЛРФ) связующим на свойства резин. Первоначальные попытки повысить адгезию к коротким волокнам сводились к обработке нитей известными пропиточными составами с последующей нарезкой нитей на требуемые длины. В дальнейшем различными адгезивами (в том числе ЛРФ составами) стали обрабатывать предварительно нарезанные до нужных длин волокна [72].

Пропиточные составы, позволяют улучшить свойства волокнистых наполнителей, а, следовательно, улучшить свойства резин [73-75].

Обработка специальными препаратами измельченных синтетических волокон позволяет повысить равномерность их распределения в резиновых

композитах. В качестве модифицирующего вещества для обработки волокон асбеста и хлопка рекомендован олеат магния. Известен способ модифицирования целлюлозных волокон путем обработки растворами кислот с последующей нейтрализацией и активизацией поверхности волокон стеариновой кислотой [30]. Способ получения волокнистого наполнителя из древесины твердых пород позволяет использовать остающийся в волокнах, кроме целлюлозы, лигнин в качестве агента, облегчающего взаимодействие частиц наполнителя с каучуком [76].

Многие адгезивы способны к химическому взаимодействию с компонентами древесины, в частности, с лигнином взаимодействуют фенолформальдегидные смолы [77]. Для уменьшения слипания волокон друг с другом их обрабатывают смачивающими агентами, в качестве которых применимы, такие обычные компоненты резиновых смесей, как пластификаторы, агенты, повышающие клейкость, техуглерод, кремнекислые наполнители [78]. Эффективными смачивающими агентами могут служить воск, аппреты бумаги, не растворимые в воде органические амины и пр. Все виды армирующих волокон и полимерных матриц по особенностям их взаимодействия можно подразделить на две группы (рис. 1.4):

- волокна, которые взаимодействуют с матрицей только по поверхности, а компоненты матрицы не диффундируют внутрь волокон. Такими волокнами являются углеродные, стеклянные и керамические. Соответственно не происходит изменения их свойств [79];

- волокна, в которые диффундируют низкомолекулярные компоненты матрицы (связующего) или другие низкомолекулярные вещества (например, растворители), входящие в состав исходных компонентов матрицы, вызывают их набухание и пластификацию, а соответственно изменяют их свойства [80, 81]. Такими являются большинство волокон из полярных линейных полимеров при взаимодействии с компонентами реактопластов.

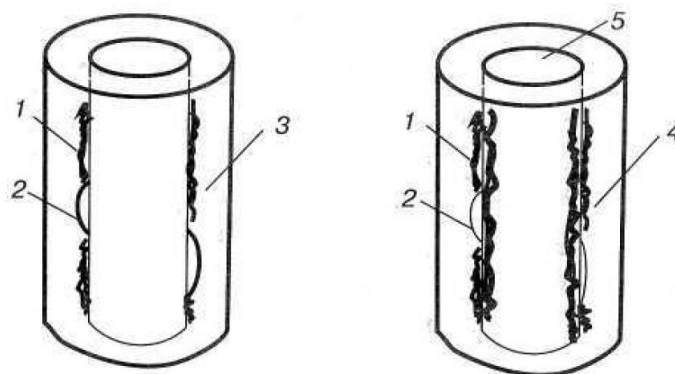


Рис. 1.4 Схема поверхностного (слева) и объемного (справа) межфазного взаимодействия компонентов при получении волокнистых полимерных композитов [23]:

1 – смоченные участки волокон; 2 – несмоченные участки волокон (приповерхностные пузырьки); 3 – слой матрицы с измененной структурой; 4 – слой матрицы с измененной структурой и составом; 5 – набухшее (пластифицированное) волокно.

Взаимодействие волокон с матрицей должно обеспечивать высокую реализацию механических свойств волокон в армированном материале и его монолитность [78]. Для этого необходимы:

- хорошая смачиваемость волокон матрицей (связующим);
- высокая адгезия между волокном и матрицей, характеризующаяся сдвиговой прочностью на границе раздела волокно-матрица;
- отсутствие или минимальное изменение свойств волокон под влиянием компонентов матрицы;
- релаксация внутренних напряжений в элементарном объеме волокно-матрица при термообработке или под влиянием компонентов связующего и другие факторы.

Физические, физико-химические свойства, действие активных сред, другие эксплуатационные свойства волокнистых полимерных композитов определяются свойствами компонентов, однако они же во многом зависят и от их взаимодействия на границе раздела наполнитель-матрица. Так, например, действие влаги и других активных сред обычно начинается с

поверхности раздела компонентов, ослабляя адгезию и соответственно нарушая монолитность материала. В то же время, матрица в ряде случаев может служить защитным слоем по отношению к волокнам и, соответственно, внешним воздействиям на армированный материал [78].

Большинство используемых для армирования химических волокон на основе линейных полимеров (алифатические и ароматические полиамидные, полиэфирные, поливинилпиррольные, полиамидобензимидазольные и некоторые другие волокна) содержат полярные функциональные группы, как в основной молекулярной цепи, так и в боковых заместителях. Наличие полярных групп обеспечивает высокую температуру стеклования волокон, необходимую для достижения нужного комплекса физико-механических свойств, и в то же время приводит к значительному взаимодействию их с полярными компонентами связующих (растворителями, отвердителями, пластификаторами) и влагой [82].

Это взаимодействие происходит в аморфных участках структуры и тем заметнее, чем меньше степень упорядоченности надмолекулярной структуры волокон. Взаимодействие с компонентами связующих, прежде всего, протекает на границе раздела фаз, в то же время для химических волокон из линейных полимеров оно может одновременно происходить и в объеме самих волокон, вызывая нежелательное изменение их свойств вследствие процессов набухания и пластификации. В некоторых случаях можно заметить проникновение олигомерных компонентов связующих в волокна и протекание реакции в объеме волокон с образованием межмолекулярных сшивок, что ранее было замечено при модифицировании гидратцеллюлозных волокон термоактивными смолами.

Несмотря на то, что факты взаимодействия химических волокон с компонентами термоактивных смол известны, исследования в этой области применительно к задачам армирования немногочисленны. В работе [78] рассмотрено взаимодействие различных армирующих нитей с эпоксидным связующим. Адгезионное взаимодействие волокон и матриц (связующих) в

композите на границе волокно-матрица определяется несколькими факторами:

- образование химических связей между компонентами – межатомных или ионных;
- образование межмолекулярных связей – ванн-дер-ваальсовых и/или водородных;
- фрикционным взаимодействием поверхностей.

Наибольшие значения адгезии, отмечающиеся при образовании химических связей, обусловлены наличием на поверхности волокон реакционноспособных функциональных групп, взаимодействующих с компонентами реактопластов. В таком случае армирующий наполнитель, сохраняя свои механические характеристики, образует монолит со связующим. Такой композит наиболее надежен при эксплуатационных воздействиях [83-85].

В настоящее время изготавливаются и применяются в резиновых изделиях различные виды волокнистых наполнителей. Применение дешевых отходов волокнистых материалов ограничено трудностями введения их в резиновые смеси, поэтому является целесообразным расширение ассортимента пропиточных составов для улучшения их свойств.

1.7 Порошкообразные добавки и наполнители для полимерных композитов

Дисперсные добавки и наполнители – наиболее распространенный вид наполнителей полимерных композиционных материалов, в качестве которых выступают самые разнообразные вещества органической и неорганической природы [86-89].

В качестве дисперсных наполнителей выступают порошкообразные вещества с различным диаметром частиц от 2-10 до 200-300 мкм. Обычно размер частиц не превышает 40 мкм, однако в последнее время при создании

наноккомпозитов используют частицы размером менее 1 мкм. Содержание дисперсных добавок и наполнителей в полимерных композиционных материалах меняется в широких пределах.

К числу важнейших требований, предъявляемых к дисперсным наполнителям, относятся способность совмещаться с полимером или диспергироваться в нем, хорошая смачиваемость расплавом или раствором полимера, отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность их размера, а также низкая влажность (как правило, необходима сушка).

Для улучшения смачивания наполнителя полимером, улучшения адгезии, снижения склонности частиц к агломерации поверхность порошкообразных наполнителей часто обрабатывают поверхностно-активными веществами. Улучшению адгезии на поверхности раздела «наполнитель-полимер» могут способствовать также реакционно-способные функциональные группы, имеющиеся в наполнителе или специально сформированные [90, 91].

Рассмотрим свойства некоторых наиболее распространенных видов дисперсных минеральных наполнителей.

Карбонат кальция (мел) - один из наиболее дешевых и распространенных видов дисперсных наполнителей. К преимуществам этого наполнителя относится белый цвет, низкая твердость, широкий интервал возможного размера частиц, стабильность свойств в широком интервале температур. Для улучшения реологических свойств и смачивания поверхность мела часто обрабатывают стеариновой кислотой, стеаратом кальция или аппретами, что способствует также лучшему распределению частиц мела в матрице полимера. В качестве наполнителя находит широкое применение в материалах на основе ПВХ, полипропилена, полистирола и его сополимеров, в полиэфирных стеклопластиках [92, 93].

Каолин (белая глина - гидратированный силикат алюминия) получается из минерала путем его измельчения. Каолин применяется при наполнении термопластов для придания повышенных значений модуля упругости при

растяжении, а также для повышения объемного электрического сопротивления и водостойкости (прокаленный каолин, связующее - фенолформальдегидный олигомер) [94].

Тальк (гидратированный силикат магния) получается из ряда природных пород: путем обогащения, дробления, измельчения (тонкого помола) и фракционирования. Наиболее широко применяется в качестве наполнителя термопластов, в первую очередь полипропилена (автомобилестроение, приборостроение).

Диоксид кремния (кварц). Существует ряд модификаций диоксида кремния аморфной и кристаллической структуры, используемых в качестве дисперсных наполнителей. Широко применяется для наполнения термопластов конструкционного назначения, а также реактопластов с повышенными механическими и электрическими характеристиками.

Плавленный кварц – аморфный стеклообразный диоксид кремния, получаемый путем измельчения, расплавленного в дуговых печах кварцевого песка. Используется при получении материалов, стойких к тепловым ударам, обладающих повышенной стабильностью размеров и высокими прочностными показателями.

Микрокристаллический кварц - получается из ряда минералов класса трепелов путем измельчения и дробления породы. Находит широкое применение в клеевых составах, в отверждающихся компаундах и герметиках на основе полиуретанов, эпоксидных, полиэфирных и кремнийорганических смол. Используется также в качестве наполнителя полипропилена, полиамидов, полисульфонов и других термопластов [95].

Аэросил - пирогенетический диоксид кремний - аморфная форма SiO_2 , имеющая сферических частиц коллоидных размеров (3-10 нм). Широко используется в качестве наполнителя; характеризуется пониженной склонностью к расслаиванию в композициях. Имеющиеся на поверхности частиц аэросила силанольные группы способствуют образованию системы водородных связей между частицами. Широко применяется для

регулирования реологических свойств материалов на основе эпоксидных, полиэфирных, силоксановых смол [96].

Полевой шпат и нефелин - близкие по составу безводные алюмосиликаты, получаемые из минерального сырья. Их применение оказалось более эффективным при наполнении полярных полимеров (АБС-пластики, полиамиды, полиуретаны), где отмечено повышение жесткости, прочности при изгибе и теплостойкости. Перспективно также их применение для наполнения полиэфирных премиксов, позволяющее повысить содержание дисперсного наполнителя; при этом удастся повысить размерную стабильность готовых изделий и существенно снизить расход пигментов.

К числу наиболее распространенных порошкообразных наполнителей органического происхождения относится древесная мука и углеродные материалы (сажа, графит, кокс) [97, 98].

Древесная мука - порошкообразная древесина, она получается путем измельчения на мельницах отходов обработки древесины (опилки, стружки, щепа и т.д.). Наиболее широко применяется в производстве фенольных и мочевино-формальдегидных пресс-материалов общего назначения. За рубежом находит также применение мука из скорлупы орехов - миндаля, грецкого, лесного, кокосового, арахисового и др. Эта мука позволяет получать материалы с более высокими твердостью, влагостойкостью и электроизоляционными свойствами.

В качестве порошкообразных наполнителей пластмасс большое место занимают углеродсодержащие материалы, в первую очередь, сажа (технический углерод). Важнейшими характеристиками, определяющими область применения саж и их эффективность, являются интенсивность черного цвета (обратно пропорциональная размеру частиц) и структурность (способность образовывать цепочные структуры). Сажа может также выполнять функцию светостабилизатора, защищая полимер от УФ-излучения. Кроме того, важной функцией сажи является придание

электропроводящих свойств, способствующих стеканию статического электрического разряда. Оптимальное сочетание свойств достигается соответствующим выбором сажи, ее концентрации и правильным диспергированием.

Из материалов растительного происхождения для наполнения пластмасс используется измельченная лузга подсолнечника, рисовая шелуха, кукурузные початки, стебли сахарного тростника и другие виды отходов сельского хозяйства, как правило, после сушки и измельчения. Их применение представляет особый интерес в связи с проблемой утилизации использованных полимеров, носящей глобальный характер. Применение растительных отходов позволяет получать биодеструктируемые материалы, которые постепенно разлагаются и усваиваются при контакте с микроорганизмами и бактериями почвы. Это послужило причиной повышенного интереса к применению в качестве наполнителей пластмасс крахмала - важнейшего компонента в большинстве зерновых культур и картофеля, а также хитина - материала скорлупы большинства ракообразных, добываемых ежегодно в количестве нескольких миллионов тонн.

Крахмал - тонкодисперсный белый порошок; не плавится, стоек к нагреванию в отсутствие влаги, что делает возможной его переработку в качестве наполнителя в ряде пластиков на основе таких полимеров, как полиэтилен, полистирол, полипропилен и др.

Хитин - основа панцирей большинства ракообразных (раки, креветки, лангусты и др.). По своей химической структуре близок к целлюлозе и только ей уступает по распространенности в природе. На основе хитина в результате его деацетилирования при обработке щелочью получается хитозан, содержащий помимо гидроксильных в каждом глюкозидном звене одну аминогруппу. По своему строению и химическому составу хитозан близок к целлюлозе, что проявляется и в близости их свойств. Хитин и хитозан относятся к биоразлагаемым наполнителям, которые достаточно быстро разлагаются на воздухе при контакте с микроорганизмами [99, 100].

В качестве дисперсных наполнителей все более широкое применение находят металлические порошки. Такие наполнители, сравнительно мало влияя на прочностные характеристики наполненного материала, позволяют в широких пределах изменять тепло- и электропроводность, теплоемкость, магнитные характеристики, электрические свойства. Наиболее широко распространены порошки меди, железа, алюминия, цинка покрыты оксидной пленкой. Такие пленки могут затруднять непосредственный контакт «материал - полимерная матрица» и препятствовать достижению необходимых прочностных, электрических и магнитных свойств. Вместе с тем в ряде случаев поверхность специально покрывают аппретами (чаще всего силановыми) для повышения адгезионного взаимодействия на поверхности раздела и уменьшения адсорбции влаги.

Особую группу составляют также наполнители, используемые для придания полимерным материалам магнитных свойств. Основную массу таких наполнителей составляют оксидные изотропные ферриты бария и стронция, к которым в последнее время добавились также порошки из легированных сплавов редкоземельных металлов с железом и бором. Все применяемые магнитные наполнители характеризуются достаточно высокой твердостью, и их измельчение до требуемых размеров сопряжено со значительными трудностями.

В ряде случаев для повышения некоторых характеристик наполненных материалов в качестве наполнителей находят применения порошкообразные полимеры, такие как полиформальдегид, политетрафторэтилен и др. В сочетании с другими порошкообразными и волокнистыми наполнителями они могут способствовать улучшению таких характеристик, как износостойкость, коэффициент трения, диэлектрические характеристики.

Минеральные (неорганические, керамические, металлические) наполнители в виде порошков, волокон и текстильных (нетканых) форм из волокон (нити, жгуты, ровинги, ленты, ткани различной структуры) наряду с органическими наполнителями (древесная мука, природные волокна хлопка,

льна, конопля) длительное время были основными наполнителями в производстве наполненных полимерных композиций [45].

Большое разнообразие минеральных наполнителей позволяет регулировать в широких пределах упругопрочностные, электрические, теплофизические, химические и другие свойства [101, 102]. На основе минеральных наполнителей разработан большой ассортимент полимерных композиционных материалов с дисперсными наполнителями, с наполнителями в виде волокон, с наполнителями в виде тканей. Особую группу полимерных материалов представляют наноккомпозиты, использующиеся в качестве наполнителей минеральные наноразмерные частицы.

Дисперсные наполнители минеральной природы в виде порошков (табл. 1.4) и коротких волокон широко используются для получения полимерных композиций с требуемыми эксплуатационными свойствами.

Целесообразно наполнять дисперсными наполнителями реакто- и термопласты, имеющие низкую вязкость расплава (полиэтилен, полипропилены) и большие усадки. Форму частиц наполнителей выбирают исходя из конфигурации деталей. Для изделий малых размеров с тонкой арматурой в качестве наполнителей используют порошки, для изделий с более высокими прочностными свойствами – дискретные волокна длиной не более 15 мм не перекрывающие литьевые каналы [103].

Исходя, из выше изложенного можно сделать вывод, что все рассматриваемые наполнители и добавки имеют те или иные недостатки. К основным недостаткам относится дороговизна наполнителя. Поэтому поиск перспективных дешевых наполнителей является актуальным. С этой целью и могут быть использованы вторичные полимерные материалы, содержащиеся в отходах различных производств.

Таблица 1.4

Основные характеристики неорганических дисперсных наполнителей [45]

Тип наполнителя	Удельная поверхность, м ² /г	Модуль упругости частиц, ГПа	Форма частицы	Диаметр частиц, мкм	Плотность частиц, г/см ³
Стеглосферы (монолитные)	0,3	60	сферическая	25-44	2,8
Мел молотый	1,2	26	блочная	5-35	2,71
Волластонит	1,1-1,4	30	блочная	0,6-4,4	2,9
Барит	0,6	30	блочная	3-40	4,5
Кварцевая мука	0,8	30	блочная	10-74	2,65
Каолин	18-22	20	блочно-чешуйчатая	0,6-10	2,58
Тальк	6-8	20	блочно-чешуйчатая	6-60	2,8
Слюда	30	30	чешуйчатая	5-14	2,82
Гидроксид алюминия	6-8	30	чешуйчатая	0,7	2,4
Асбест	0,6	145	волокнистая	0,17	2,4-2,6

1.8 Свойства композитов, содержащих волокнистые и порошкообразные добавки и наполнители

1) Технологические свойства

Широкое распространение эластомеров, наполненных короткими волокнами, обусловлено специфичностью их свойств и возможностью переработки на обычном смесительном оборудовании [104].

Наиболее важными факторами, определяющими свойства вулканизатов, армированных короткими волокнами, является их размер, соотношение длины к диаметру, сохранение этих размеров в процессе смешения, степень адгезии и содержание волокна в резиновой матрице [105].

Органические волокна, не подвергшиеся специальной обработке, очень трудно диспергируются в смесях эластомеров, то же можно сказать и о волокнах с фактором формы больше 250. Волокна с фактором формы меньше 40 в процессе приготовления смеси проявляют сходство с порошкообразными наполнителями. Тенденция к неоднородности распределения волокон наблюдается как в области очень низких, так в области высоких концентраций [106].

В процессе приготовления и обработки резиновых смесей волокна обнаруживают тенденцию к ориентации вдоль направления течения [107], что обуславливает создание ориентированных макроструктур, от характера которых и их изменения при деформации зависят свойства резин и долговечность изделий. Ориентация волокон приводит к анизотропии свойств материала, благодаря чему в одном материале можно получить сочетание жесткости и гибкости. Отмечают [108], что примерное значение глубины ориентирующего эффекта коррелирует со значениями плотности энергии когезии: чем меньше разница между энергиями когезии матрицы и волокна, тем выше ориентирующий эффект волокнистого наполнителя.

Иногда для определения степени анизотропии используют набухание [109, 110] образцов различной формы: в направлении ориентации волокон оно затруднено, в других - почти нет. Исследования физико-механических свойств резиноволокнистых систем показали, что для достижения максимальной анизотропии требуется, чтобы фактор формы волокна составлял 100-200. Авторами [111] были проведены исследования в области наполнения каучуков различными видами наполнителей. В качестве наполнителей использовали технический углерод, низкомолекулярные штапельные углеродные волокна и графен с длиной резки волокна 10 мм. Из

экспериментальных данных следует, что штапельные углеродные волокна обеспечивают эффект усиления резин, величина которого зависит от степени наполнения и вида каучука. Для изучения возможности улучшения свойств резиноволокнистых композитов проводились исследования в области наполнения каучуков различными видами наполнителей, и комбинации из волокнистого и дисперсного наполнителя [112].

2) Механические свойства

Механические свойства композитов, содержащих короткие волокна, определяются следующими показателями: фактором формы волокна, его концентрацией, ориентацией, состоянием дисперсности и степенью адгезии к эластомерной матрице.

Основным эффектом при армировании эластомерных композитов короткими волокнами по сравнению с дисперсными наполнителями является получение материалов с значительно более высоким модулем жесткости. Известно, что с ростом длины волокна жесткость композита возрастает. Напротив, способность короткого волокна к ориентации в процессе переработки резиноволокнистых композитов (РВК) падает с ростом его длины [113, 114]. Увеличение объемной доли волокон [115] приводит к повышению модуля упругости в любом направлении, что обусловлено уменьшением пространства между волокнами и усилением деформации, связанной с наличием волокон, а также с повышением скорости релаксации напряжений на границе раздела фаз.

Адгезионная прочность резин, не содержащих химических модификаторов к текстильным материалам, снижается с увеличением концентрации дисперсных наполнителей из-за уменьшения поверхности контакта эластомера с поверхностью волокна. Авторами [116] было исследовано влияние природы и концентрации дисперсных наполнителей на адгезионную прочность поликапроамидных нитей с резинами, содержащими в качестве модификаторов бисмалеимиды. Из полученных данных следует, что активные наполнители в зависимости от природы функциональных групп

на их поверхности повышают адгезионную прочность резин с поликапроамидной нитью в 1,9-3,7 раза. Однако эффективный адгезионно-активный химический модификатор резин должен обладать способностью образовывать химические связи с функциональными группами не только волокна и эластомера, но и дисперсного наполнителя [117, 118]. Из результатов исследований [119], проведенных с целью изучения возможности армирования эластомерных материалов для изготовления рулонной гидроизоляции полиакрилонитрильными волокнами, следует, что оптимальное содержание армирующего волокна в вулканизированном материале составляет 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Практический интерес для прогнозирования долговечности изделий представляет оценка усталостной выносливости резиноволокнистых композитов (РВК) [120, 121]. Для повышения усталостной выносливости волокнонаполненных резин авторы [122, 123] предлагают ввести в смеси тонкоизмельченный вулканизат, что говорит о целесообразности использования бикомпонентного полимерного наполнителя (БКН), включающего дисперсно-волокнуистую часть и тонкоизмельченный резиновый порошок.

Одним из приоритетных направлений развития промышленности является создание производства современных конструкционных полимерных материалов для обеспечения выпуска конкурентоспособной продукции [124]. К перспективным композиционным материалам относятся резиноволокнистые композиты, получаемые по традиционной технологии изготовления и обладающие рядом специфических свойств.

3) Процессы деформации резиноволокнистых композитов

Несмотря на огромную практическую важность деформационно-прочностных свойств волокнистых композиций, теоретически они проанализированы значительно хуже, чем упругие свойства [125-127]. Для большинства композиционных материалов на основе эластомеров,

наполненных короткими волокнами, характерна значительная анизотропия показателей [128-133].

Высоконаполненные латексно-волокнистые композиции широко используются в производстве прокладочных и фрикционных материалов. Свойства их в значительной мере определяются адгезионным сцеплением между полимером латекса и волокном. Непременным условием формирования прочного адгезионного соединения является равномерное отложение полимера латекса на волокне и достаточное количество физических и химических связей между компонентами. В работах [134] показано влияние различных факторов на отложение полимера на хризотил-асбесте и асбестовом волокне, при их введении в латекс.

Замена асбестового волокна на другие виды волокон создало определенные сложности при формировании прочного контакта между волокном и полимером ввиду резкого сокращения количества реакционно-способных центров на волокнах – заменителях асбеста. Проблема повышения адгезии может быть решена как за счет расширения ассортимента латексов в направлении увеличения количества и повышения реакционной способности функциональных групп. В работе [135] проведено исследование влияния типа волокна и некоторых целевых добавок на кинетику коагуляции латексов на волокнах различного типа. Установлено, что при механической обработке композиции латекс-волокно происходит гомо- и гетерокоагуляция латексов. Соотношение этих процессов определяется типом волокна и латексов. Наиболее устойчивыми к гомокоагуляции являются бутадиен-нитрильные и бутадиен-стирольные латексы с карбоксильными и сложноэфирными группами. Сопоставление экспериментальных данных с рассчитанной величиной предельной адсорбции показало, что только на асбесте наблюдается многослойное отложение полимера латекса. В случае волокон – заменителей асбеста многослойное отложение характерно для бутадиен-нитрильного латекса с карбоксильными группами. Предварительная модификация волокон некоторыми целевыми добавками заметно повышает

гетерокоагуляции и увеличивает количество отложенного полимера латекса на волокне. В зависимости от природы волокна выбран модифицирующий агент и тип латекса, которые обеспечивают скорость и степень отложения полимера, близкие по своим значениям к системе латекс – волокно [136].

Таким образом, использование волокон в качестве наполнителей позволяет не только улучшить механические и физико-механические свойства композиционных материалов, но и обеспечивает анизотропию свойств в материале.

1.9 Основные области применения наполненных композитов

Перспективным является использование волокнистых наполнителей для повышения деформативности и прочности асфальтобетонных покрытий. Применение в асфальтобетонах измельченных отходов кордного волокна из изношенных шин показало значительный рост прочности при сжатии и стойкости к растрескиванию. Введение таких наполнителей в гипсолитовые изделия приближает их по характеру разрушения к дереву.

Особый интерес представляет применение волокнистых наполнителей в качестве основных ингредиентов РВК [137]. Например, из волокнистых наполнителей с добавками полимерного связующего при повышенных температурах и давлениях формируют пластины. Используют волокнистые наполнители в составах резин для внутренних деталей обуви, придавая им повышенную прочность и жесткость при изгибе [61].

Системы с волокнистыми наполнителями применяются в производстве клиновых ремней [61]. Помимо клиновых ремней, резины с волокнистыми наполнителями находят применение в других резиновых технических изделиях, к числу которых относятся конвейерные ленты и рукавные изделия. Благодаря ценным механическим свойствам резин, наполненных волокнами, появилась возможность применять их в некоторых видах конвейерных лент в качестве сердечника, заменяющего полностью или

частично тканевый каркас [61]. Резины, наполненные волокнами, используются в производстве шин [138]. В производстве гибких шлангов (для пневматических систем) с повышенной разрывной прочностью используется композиция на основе термопластичного полимера, усиленного короткими волокнами, ориентированными в радиальном направлении. Присутствие волокнистого наполнителя снижает набухание резин в маслах и растворителях, способствуя значительному улучшению качества уплотнителей и армированных манжет [61].

Таким образом, применение резин, наполненных волокнами различной природы, открывает новые пути разработки резиновых технических изделий высокого качества и надежности.

На основании анализа вышеизложенных литературных источников, можно сделать следующие выводы:

- разработка новых способов модификации полимеров и новых видов модификаторов в настоящее время является одним из приоритетных направлений развития химии и технологии полимеров;

- почти треть количества вторичных полимерных материалов, таких как побочные продукты и отходы нефтехимической и легкой промышленности практически не находит какого-либо применения. Поэтому исследования в направлении применения отходов и побочных продуктов нефтехимии, текстильных отходов легкой промышленности в качестве многофункциональных добавок в эластомерные композиции, являются актуальными и имеют важное научно-практическое значение.

- поиск, создание и разработка новых коагулирующих агентов и технологий, позволяющих снизить загрязнение окружающей среды от производства эмульсионных каучуков, является не менее важной научно-практической задачей.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Во второй главе приведены физико-механические и физико-химические показатели и характеристики исследуемых и используемых материалов, применяемое оборудование, рассмотрены используемые методы анализа.

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).

В табл. 2.1 представлена характеристика латекса производства каучука СКС-30 АРК (ТУ 38.40355-99).

Таблица 2.1

Характеристика латекса производства каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Значение
Сухой остаток, %	17-22
Поверхностное натяжение, $[\sigma]$, мН/м	54-57
рН латекса	10,0-10,4
Размер латексных частиц $[r]$, нм	7,5-8,1
Содержание связанного стирола, %	22,0-23,5

Для получения модифицирующих добавок использовали:

- волокно вискозное (ГОСТ 10546-80);
- нить полиамидная для текстильной промышленности (ГОСТ 10063-93);
- нити льняные и льняные с химическими волокнами (ГОСТ 14961-91);
- нити швейные хлопчатобумажные и синтетические (ГОСТ 6309-93);
- нить полиамидная для резинотехнических изделий (ГОСТ 22693-98);

- микрокристаллическая порошкообразная целлюлоза (ТУ 9199-026-21428156-09);
- стиролсодержащий олигомер, синтезированный из отходов производства полибутадиена (ТУ 38.303027-89);
- масло ПН-6 (ТУ 38.1011217-89);
- отход производства фталевого ангидрида, содержащего малеиновую кислоту (ОМК).

В табл. 1 (приложение 1) представлены свойства хлопкового, вискозного и капронового волокна.

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 магний (ГОСТ 4209-77);
- хлористое олово (II) (ТУ 6-09-5384-88);
- хлористый алюминий (шестиводный) (ГОСТ 3759-86);
- хлористое олово (IV) (пятиводное) (ТУ 6-09-3084-87);
- кислота серная (ГОСТ 4204-77).

Методы исследования, использованные в работе:

- инфракрасная спектроскопия (ИКС) (Инфралюм ФТ-08);
- гелепроникающая хроматография (ГПХ) (Knauer Smartline RI 2300);
- дифференциальный термический анализ (термогравиметрия (ДТГ) (STA 449 F3 Jupiter);
- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (STA 449 F3 Jupiter);
- термогравиметрия (ТГ) (STA 449 F3 Jupiter);
- рентгеновская дифрактометрия (HZG 4);
- электронная микроскопия (JSM-6380 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy-250);

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Kratos Axis Ultra DLD);
- химические методы анализа;
- стандартные методики анализа нефтепродуктов и композиционных материалов, каучуков и другие.

Решение поставленных задач базируются на экспериментальных результатах и известных теоретических положениях химических процессов переработки. Достоверность полученных результатов подтверждается корректностью разработанных математических моделей, их адекватностью по известным критериям оценки изучаемых процессов, сходимостью полученных теоретических результатов с данными эксперимента и результатами промышленного внедрения, использованием известных теорий фундаментальных наук, а также с результатами исследований других авторов.

2.1 Методика проведения коагуляции латекса

Коагуляцию каучукового латекса СКС-30 АРК проводили согласно ГОСТ 28643-90 с использованием в качестве коагулянта 24 % мас. водного раствора хлорида натрия, подкисляющего агента 1,0-2,0 % мас. водного раствора серной кислоты при температуре 60-65 °С. Процесс выделения каучука из латекса изучали на коагуляционной установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством и помещенную для поддержания заданной температуры в термостат. В емкость загружали 20 мл латекса, термостатировали в течение 15-20 минут, после чего вводили водные растворы коагулирующих агентов и серной кислоты. Коагуляцию проводили при рН= 2,0 - 2,5 [138,139].

Образующуюся крошку каучука отделяли от серума, промывали теплой водой, и после отжатия высушивали в сушильном шкафу при температуре 75-80 °С.

В ходе эксперимента использовали следующие методики и оборудование:

- Каучук синтетический. Методы определения потери массы при сушке (ГОСТ 19338-90);
- Каучук бутадиен-стирольный. Определение содержания органических кислот и мыл (ГОСТ 19816.1-91);
- Каучук. Определение содержания смолы (ИСО 247-90);
- Латекс каучуковый. Метод определения коагулюма (ГОСТ 28643-90);
- Латексы каучуковые. Определение общего содержания сухого вещества (ГОСТ 28862-90);
- Весы лабораторные электронные Vibra AJH – 220CE (220 г/0,001 г) соответствуют сертификату об утверждении типа средства измерения JP.C.28:010.A;
- Шкаф сушильный ШС-80-01 СПУ ПГИЖ 681945.006 – 004, соответствует требованиям ТУ 9452-010-00141798-2005;
- Водяная баня LT-2, сертификат соответствия РОСС CN.AE25.A22096.

2.2 Определения молекулярной массы полимера

Молекулярная масса полимера и его молекулярно-массовое распределение (ММР) являются одними из важнейших показателей, характеризующих полимерные материалы. Интерес к теоретическим и экспериментальным исследованиям ММР определяется тем, что наряду с химическим строением молекул, оно оказывает существенное влияние на свойства, в частности, реологические. С ростом молекулярной массы резко возрастает вязкость и концентрация растворов линейных полимеров и, одновременно, расширяется температурный интервал высокоэластичного состояния, а также другие макроскопические свойства полимеров. Средняя молекулярная масса и особенно вид ММР, в свою очередь, во многом

определяют механические свойства полимеров. Значение молекулярной массы и вид ММР зависят от способа и условий получения полимера [141].

Наиболее распространенным, простым и доступным методом определения молекулярной массы полимеров в широкой области изменения значений молекулярной массы является вискозиметрический метод [142] и гель-проникающая хроматография [143]. Для проведения гель-проникающей хроматографии использовали ВЭЖХ система Knauer серия Smartline. Детектор – рефрактометр. Детекторы коэффициента преломления (индекса рефракции) Smartline предоставляют некоторые преимущества по сравнению со своими не менее успешными предшественниками. Благодаря усовершенствованию оптической схемы такие важные параметры, как значение дрейфа, шума и стабильность к колебаниям температуры, были значительно улучшены. Рефрактометрические детекторы KNAUER серии Smartline отвечают всем требованиям современных хроматографических систем с необходимостью детектирования коэффициента преломления – при детектировании компонентов, не поглощающих излучение УФ диапазона, как при работе в режиме обычной ВЭЖХ, так и в режиме гель-проникающей хроматографии. Колонки: 3 шт. Waters Styragel HT 6 E THF, HT 4 THF, HT 2 THF (7.8× 300 мм каждая колонка), элюент – хлороформ или тетрагидрофуран, расход – 1.0 мл/мин, термостат колонок – 25 °С. Калибровка для расчёта ММР по стандартам полистирола при 25 °С.

2.3 Математические методы планирования эксперимента

2.3.1 Планирование эксперимента с помощью латинского и греко-латинского квадратов

Эксперимент по плану латинского квадрата 4-го порядка [144-146] позволяет охарактеризовать кинетику в различных ситуациях при отсутствии предварительной информации об эффективности протекании процесса. Указанное планирование дает возможность определить конкретную область

изменения факторов, в которой реакции протекают более полно и с большей скоростью или обеспечить условия достижения других целей. Схема латинского квадрата 4-го порядка указана в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Схема латинского квадрата 4-го порядка

A	B			
	b_1	b_2	b_3	b_4
a_1	c_1 y_1	c_2 y_2	c_3 y_3	c_4 y_4
a_2	c_2 y_5	c_3 y_6	c_4 y_7	c_1 y_8
a_3	c_3 y_9	c_4 y_{10}	c_1 y_{11}	c_2 y_{12}
a_4	c_4 y_{13}	c_1 y_{14}	c_2 y_{15}	c_3 y_{16}

В данной схеме A , B , C - факторы, каждый из которых варьируется на четырех уровнях a_i , b_i , c_i ; $i = 1, 2, 3$; y_j - значение функции отклика в опытах, индекс j переменной y совпадает с номером опыта.

Сущность эксперимента по исследованию влияния содержания, длины волокнистой добавки и расхода коагулянта на выделение каучука из латекса заключалось в получении кинетических кривых изменения ряда наиболее существенных параметров процесса коагуляции в условиях эксперимента. В качестве факторов, влияющих на процесс были выбраны: фактор A – длина волокна, мм (l); фактор B – содержание волокнистой добавки, кг/т каучука (b); фактор C – расход коагулянта, кг/т каучука (q). В качестве функций отклика была выбрана полнота коагуляции каучукового латекса, оцениваемая по выходу крошки каучука (A , %). Результаты эксперимента для анализа и необходимых расчетов по оценке целевой функции и прогнозированию её значений были обработаны на ЭВМ и обобщены в виде регрессионных уравнений:

$$Y = S \cdot F_1(l) \cdot F_2(b) \cdot F_3(q),$$

где Y - целевая функция (выход крошки каучука);

S - коэффициент;

l - длина волокна, мм;

b – содержание волокнистой добавки, кг/т каучука;

q - расход коагулянта, кг/т каучука;

d – природа волокнистой добавки;

F_n – функция одного переменного: $F_1=F_1(l)$ - характеризует влияние длины волокна, на значение целевой функции;

$F_2=F_2(b)$ - характеризует влияние содержания волокнистой добавки на значение целевой функции;

$F_3=F_3(q)$ - характеризует влияние расхода коагулянта на значение целевой функции;

Все они являются непрерывными функциями, и возможные экспериментальные погрешности сглаживаются предположением о данной зависимости в виде полинома первой степени.

Преимуществом планирования по схеме греко-латинского квадрата 4-го порядка [144] является значительное сокращение объема эксперимента для выявления и оценки влияния факторов, и получения регрессионных уравнений, позволяющих одновременно оценить влияние всех факторов, а также указать значение факторов в пределах их варьирования, обеспечивающих наилучший результат эксперимента по тому или иному критерию, характеризующему либо качество конечного продукта, либо эффективность процесса. Это особенно важно, когда взаимодействие факторов отсутствует или им можно пренебречь. Открывается эффективная возможность работать без параллельных опытов. Схема греко-латинского квадрата 4-го порядка указана в табл. 2.3. В данной схеме A, B, C, D - факторы, каждый из которых варьируется на четырех уровнях a_i, b_i, c_i, d_i ;

$i = 1,2,3,4$; y_j - значение функции отклика в опытах, индекс j переменной y совпадает с номером опыта.

Таблица 2.3

Схема греко-латинского квадрата 4-го порядка

A	B			
	b_1	b_2	b_3	b_4
a_1	$c_1 \quad d_1$ y_1	$c_2 \quad d_2$ y_2	$c_3 \quad d_3$ y_3	$c_4 \quad d_4$ y_4
a_2	$c_2 \quad d_3$ y_5	$c_3 \quad d_4$ y_6	$c_4 \quad d_1$ y_7	$c_1 \quad d_2$ y_8
a_3	$c_3 \quad d_4$ y_9	$c_4 \quad d_3$ y_{10}	$c_1 \quad d_2$ y_{11}	$c_2 \quad d_1$ y_{12}
a_4	$c_4 \quad d_2$ y_{13}	$c_1 \quad d_1$ y_{14}	$c_2 \quad d_4$ y_{15}	$c_3 \quad d_3$ y_{16}

Сущность эксперимента по исследованию влияния природы, содержания, длины волокнистой добавки и расхода коагулянта на полноту выделения каучука из латекса заключалось в получении кинетических кривых изменения ряда наиболее существенных параметров процесса коагуляции в условиях эксперимента.

В качестве факторов, влияющих на процесс были выбраны: фактор A – длина волокна, мм (l); фактор B – содержание волокнистой добавки, кг/т каучука (b); фактор C – расход коагулянта, кг/т каучука (q); фактор D – природа волокна (d). В качестве функций отклика была выбрана полнота коагуляции каучукового латекса, оцениваемая по выходу крошки каучука (A , %). Результаты эксперимента для анализа и необходимых расчетов по оценке целевой функции и прогнозированию её значений были обработаны на ЭВМ и обобщены в виде регрессионных уравнений:

$$Y = S \cdot F_1(l) \cdot F_2(b) \cdot F_3(q) \cdot F_4(d),$$

где Y - целевая функция (выход крошки каучука);

S - коэффициент;

l - длина волокна, мм;

b – содержание волокнистой добавки, кг/т каучука;

q - расход коагулянта, кг/т каучука;

d – природа волокнистой добавки;

F_n – функция одного переменного: $F_1=F_1(l)$ - характеризует влияние длины волокна, на значение целевой функции;

$F_2=F_2(b)$ - характеризует влияние содержания волокнистой добавки на значение целевой функции;

$F_3=F_3(q)$ - характеризует влияние расхода коагулянта на значение целевой функции;

$F_4=F_4(d)$ - характеризует влияние природы волокнистой добавки на значение целевой функции.

Все они являются непрерывными функциями, и возможные экспериментальные погрешности сглаживаются предположением о данной зависимости в виде полинома первой степени.

2.3.2 Планирование эксперимента с помощью полного факторного эксперимента и униформ-ротатабельного планирования

Полный факторный эксперимент (ПФЭ) дает возможность получить математическое описание исследованного процесса в виде уравнения вида:

$$\vec{y} = f(x_0, x_1, \dots, x_m, \theta_0, \theta_1, \dots, \theta_m) + \varepsilon = f(\vec{x}, \vec{\theta}) + \varepsilon, \quad (2.1)$$

где $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_m)^T$ - факторы (независимые переменные);

$\vec{\theta} = (\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_p)^T$ - параметры модели;

$\vec{y}$ - отклик.

До планирования эксперимента производится выбор вектора отклика $\vec{y}$, к компонентам которого предъявляется требование быть измеримыми и

чувствительными к изменению уровней факторов $\vec{x}$. Выбор факторов $\vec{x}$ производится на основании априорной информации (по интуитивным, физическим соображениям, опросам специалистов) или на основании пробных экспериментов [146].

Факторы $\vec{x}$ должны быть измеримы, устанавливаться и поддерживаться на требуемых уровнях вне зависимости от уровней других факторов. Интервалы варьирования (изменения) по каждой компоненте вектора $\vec{x}$, выбираются такими, чтобы приращение величины $\vec{y}$ к базовому значению $\vec{y}_0$ ($\vec{x} = \vec{x}_0$) можно было бы выделить на фоне "шума", то есть на базе собственной изменчивости $\vec{y}$, оценкой которого является дисперсия воспроизводимости – S_e^2 .

Центр плана или точка, в окрестности которой ставятся опыты

$$\vec{x}_0 = \frac{\vec{x}_{\min} - \vec{x}_{\max}}{2} \quad (2.2)$$

выбирается в точке предполагаемого значения экстремума функции отклика или в центре исследуемой области. Для упрощения обработки результатов эксперимента, производят кодирование значений факторов по выражению:

$$x_i^* = \frac{x_i - x_{0i}}{\Delta x_i}; \quad x_{i0} = \frac{(x_{i\min} + x_{i\max})}{2}; \quad \Delta x_i = \frac{(x_{i\max} - x_{i\min})}{2}; \quad i = 1, 2, \dots, m$$

где x_i - натуральное значение i -го фактора;

x_{0i} - натуральное значение основного уровня (центра плана по фактору x_i);

Δx_i - интервал варьирования фактора;

x_i^* - кодированный безразмерный фактор.

В результате такого кодирования получается матрица спектра плана в безразмерных величинах x_i^* . Далее мы будем иметь дело с кодированными переменными, поэтому звездочку будем опускать. Кроме того необходимо сделать предположение о виде уравнения регрессии для функции отклика

$f(\vec{x}, \vec{\theta})$, исходя из характера физико-химических процессов и величины диапазона изменения значений факторов $\vec{x}$ в эксперименте. Обычно бывает достаточно линейной или квадратичной зависимости. Линейная модель регрессии имеет вид:

$$f(\vec{x}, \vec{\theta}) = \theta_0 + \sum_{i=1}^m \theta_i x_i \quad (2.3)$$

Учет взаимодействия факторов приводит к линейной модели со взаимодействием:

$$f(\vec{x}, \vec{\theta}) = \theta_0 + \sum_{i=1}^m \theta_i x_i + \sum_{j < i}^m \theta_{ij} x_i x_j \quad (2.4)$$

Учет квадратичной зависимости приводит к модели:

$$f(\vec{x}, \vec{\theta}) = \theta_0 + \sum_{i=1}^m \theta_i x_i + \sum_{j < i}^m \theta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^m \theta_{ii} x_i^2 \quad (2.5)$$

В ПФЭ реализуются все возможные сочетания уровней факторов. Если число уровней каждого фактора равно двум (верхний и нижний), то имеем полный факторный эксперимент (ПФЭ) типа 2^m , где m - число факторов. Число опытов ПФЭ равно $n = 2^m$, а кодированные значения факторов будут равны: $+1$ (верхний уровень); -1 (нижний уровень). Пусть имеем дело с двумя факторами и планируем эксперимент типа $2^2 (n=4)$. Точки опытов расположатся в вершинах квадрата, центр которого совпадает с центром плана. Матрица планирования (известных коэффициентов) представлена в табл. 2.4.

Во втором столбце таблицы приведены значения $f_0 = 1$, соответствующие коэффициенту θ_0 уравнения $f(\vec{x}, \vec{\theta}) = \theta_0 + \theta_1 x_1 + \theta_2 x_2 + \theta_{12} x_1 x_2$. В третьем и четвертом столбцах приведены значения $f_1 = x_1$ и $f_2 = x_2$, в пятом столбце даны значения произведения $f_3 = x_1 x_2$. В матрицах планирования иногда обозначают вместо $(+1)$ просто $(+)$, вместо (-1) просто $(-)$.

Таблица 2.4

Матрица планирования ПФЭ

Номер опыта	f_0	$f_1 = x_1$	$f_2 = x_2$	$f_3 = x_1 x_2$	y
1	1	-1	-1	+1	y_1
2	1	+1	-1	-1	y_2
3	1	-1	+1	-1	y_3
4	1	+1	+1	+1	y_4

Если линейные уравнения связи (линейная модель) между параметром оптимизации и факторами оказываются неадекватными, а также, если до начала экспериментов предполагается эта зависимость нелинейной, то необходимо планировать эксперименты, позволяющие получить полином второго порядка, таким является ротатабельный центральный композиционный план.

Ротатабельное планирование, обеспечивающее погрешность предсказания выходной величины по уравнению регрессии, зависящую лишь от расстояния точки факторного пространства до центра эксперимента, позволяет предсказывать с одинаковой точностью значение функции отклика, а, следовательно, преобразовывать систему координат с целью упрощения уравнения регрессии. Ротатабельный план может быть симметричным, когда точки плана располагаются симметрично друг друга.

У ротатабельных планов второго порядка точки плана располагаются на двух концентрических гиперсферах с радиусами R_1 и R_2 . В таких планах

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n x_{iV}^2} = \text{const}_1 = R_1, \quad (2.6)$$

для $V=1, \dots, N_0$ и

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n x_{iW}^2} = \text{const}_2 = R_2, \quad (2.7)$$

для $W=1, \dots, n_0$,

где V и W – текущие номера точек плана в двух подмножествах опытов N_0 и n_0 из их общего количества N , относящихся к двум разным концентрическим сферам. Одна из сфер может быть вырожденной, когда $R_2=0$. Ротатабельный план может быть ортогональным, если выполняется условие

$$\sum_{U=1}^N x_{iU} \cdot x_{jU} = 0, \quad (2.8)$$

где $i=1, \dots, m; j=1, \dots, m; m>n; i \neq j$ – номера столбцов плана.

Ротатабельный ортогональный центрально-композиционный план (РОЦКП) строится аналогично ортогональному центральному композиционному плану. К использованному в качестве ядра плану ПФЭ 2^n добавляются “звездные” точки – по две на каждый фактор и несколько точек в центре плана. “Звездные” точки должны располагаться на поверхности гиперсферы с радиусом R , на которой лежат и точки плана ПФЭ 2^n , то есть величина плеча “звездных” точек должна равняться радиусу R . Это может быть обеспечено, при выполнении условия ортогональности, только при соответствующем выборе числа наблюдений в центральной (нулевой) точке плана n_0 . Для РОЦКП n_0 зависит от числа факторов n . Запишем общие выражения для всех четных моментов:

1. Нулевого порядка $\sum_{i=1}^N x_{i0} = N$
2. Второго порядка $\sum_{i=1}^N x_{ij}^2 = 2n + 2\alpha^2, i = \overline{1, n}$
3. Четвертого порядка $\sum_{i=1}^N x_{ij}^2 x_{iu}^2 = 2^n; j, u = \overline{1, n}; j \neq u;$
 $\sum_{i=1}^N x_{ij}^4 = 2^n + 2\alpha^4, j = \overline{1, n}$

Отсюда условие ротатабельности: $\frac{3 \cdot 2^n}{N} = \frac{2^n + 2\alpha^4}{N}$, или $\alpha^4 = 2^n$.

Следовательно, чтобы центральный композиционный план (ЦКП) второго порядка обладал свойствами ротатабельности, значение «звездного» плеча должно составлять $\alpha = 2^{n/4}$.

Как и в случае ортогональных ЦКП, α зависит от числа n входных величин. Для определения числа опытов в центре плана («нулевой» точке) необходимо исходить из условия невырожденности информационной матрицы Фишера [180] для ротатабельных планов:

$$\frac{\lambda_4}{\lambda_2^2} = \frac{2^n(2^n + 2n + N_0)}{(2^n + 2\alpha^2)^2} = \frac{2^n + 2n + N_0}{(2^{n/2} + 2)^2} \neq \frac{n}{n+2}, \quad (2.9)$$

Из последнего соотношения видно, что для построения ротатабельного ЦКП с невырожденной информационной матрицей Фишера достаточно в центре плана проводить один опыт. Увеличение числа n_0 опытов в центре плана приводит к увеличению числителя и позволяет усилить неравенство до требуемой степени.

Часто исследователя интересует информация о функции отклика в некоторой окрестности центра плана, т.е. требуется, чтобы информация о выходной величине, полученная на основании уравнения регрессии, была практически одинаковой (постоянной) внутри гипершара радиуса $\rho = 1$ для $\rho \in [0,1]$. Такое планирование называется равномер-ротатабельным. Для его получения достаточно обеспечить равенство дисперсии в центре плана ($\rho = 0$) и на поверхности гиперсферы радиуса $\rho = 1$. Этого добиваются подбором числа наблюдений N_0 в центре плана.

При использовании равномер-ротатабельных планов второго порядка отпадает необходимость в постановке дополнительных параллельных опытов для оценки дисперсии воспроизводимости. Дисперсию воспроизводимости определяют по опытам в центре плана.

2.4 Методика испытаний резиновых смесей и вулканизатов

На основе полученного в присутствии различных коагулянтов каучука без добавок и с волокнистыми, порошкообразными и волокноолигомерными добавками СКС-30 АРК готовили резиновые смеси согласно требованиям ГОСТ 15627-79 с использованием стандартных ингредиентов и методик:

- Каучук бутадиен-стирольный эмульсионной полимеризации. Рецепттура смесей для испытаний и оценки характеристик вулканизации (ИСО-2322-85);
- Смеси резиновые экспериментальные. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы (ИСО -2393-73);
- Каучуки и резиновые смеси. Метод определения пластозластических свойств на пластометре (ГОСТ 415-75);
- Общие требования к проведению физико-механических испытаний (ГОСТ 269);
- Метод определения условной прочности, относительного и остаточного удлинения (ГОСТ 21751);
- Метод испытания на тепловое старение (ГОСТ 9.024).

Кинетику вулканизации изучали на реометре R-100 фирмы "Монсанто" при 160 °С. Оценка свойств была проведена по методам международных и государственных стандартов.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли по ГОСТу 12535-84, по реограммам, снятым на реометре фирмы "Монсанто". Определяются минимальный и максимальный крутящие моменты, время начала вулканизации, оптимальное время и показатели скорости вулканизации. Сущность метода заключается в измерении во времени крутящего момента при сдвиговой деформации образца, вызываемой колебаниями ротора с биконическим диском при заданной температуре испытания.

Показатель скорости вулканизации (R_V , мин⁻¹) рассчитывается по формуле

$$R_V = \frac{100}{t_{c(90)} - t_s}, \quad (2.10)$$

где $t_{c(90)}$ – оптимальное время вулканизации, мин; t_s – время начала вулканизации, мин.

Упруго-прочностные свойства при растяжении резины определяли в соответствии с ГОСТ 270-75.

Условная прочность при растяжении (f_p , МПа) рассчитывается по формуле:

$$f_p = \frac{P_p}{db_0}, \quad (2.11)$$

где P_p – сила, вызывающая разрыв образца, МПа; d – среднее значение толщины образца до испытания, мм; b_0 – ширина образца до испытания, мм.

Относительное удлинение (E_p , %) рассчитывается по формуле

$$E_p = \frac{l_p - l_o}{l_o} \cdot 100, \quad (2.12)$$

где l_p – расстояние между метками в момент разрыва образца, мм; l_o – расстояние между метками образца до испытания, мм.

Исследования по оценке свойств каучуков, резиновых смесей и вулканизатов проводили в соответствии с ГОСТами, приведенными в табл. 2.5.

Устойчивость образцов к многократному растяжению определяют по ГОСТ 261-67. Для испытания отбирают образцы по допускам на размеры и наносят метки по ГОСТ 270-64. Устанавливают заданную частоту деформации. Температуру в камере доводят до заданной.

Наименование ГОСТ испытаний технологических физико-механических
показателей резин

Наименование стандартов	Номер ГОСТа
Общие требования к проведению физико-механических испытаний	269-66
Метод определения условий прочности, относительного и остаточного удлинения	21751-76
Определение твердости по Шору А (ТМ-2)	263-75
Определение кинетики вулканизации	12535-67
Метод определения эластичности	108-74
Определение вязкости по Муни	10722-64

В соответствии с заданными деформациями образцов, которые определяют по длине рабочего участка, устанавливают независимо друг от друга величины динамического и статического смещения зажимов машин.

Величину динамического смещения определяют при помощи отдельного установочного образца, взятого от характеризуемой пробы. Длину рабочего участка l_1 , мм, при заданной динамической деформации и статической деформации $\varepsilon_{ст} = 0$ вычисляют по формуле:

$$l_1 = \frac{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot l_0}{100} + l_0, \quad (2.13)$$

где ε_0 - амплитуда динамической деформации, %; l_0 - длина рабочего участка нерастянутого образца, мм.

Установив величину динамического смещения, зажимы фиксируют на минимальном расстоянии друг от друга и закрепляют в низ образцы по установочным меткам так, чтобы исключить во время испытания выползание образцов. Зажим перемещают так, чтобы длина рабочего

участка образца l_{cm} , мм при заданной статической деформации ε_{cm} была равна:

$$l_{cm} = \frac{2 \cdot \varepsilon_{cm} \cdot l_0}{100} + l_0, \quad (2.14)$$

где ε_{cm} - статистическая деформация, %; l_0 - длина рабочего участка нерастянутого образца, мм.

Включают машину и определяют число циклов до разрушения образца. Температура испытания, а также частота и амплитуда динамической деформации устанавливаются стандартами и техническими условиями на изделия. Число образцов от каждой характеризуемой пробы должно быть не менее 12.

Показателем испытания на многократное растяжение является динамическая выносливость N , характеризуемая числом циклов до разрушения образца. При этом отмечают тип образцов, температуру испытания, среднюю деформацию $\bar{\varepsilon}$, амплитуду динамической деформации ε_0 и ее частоту. За результат принимают среднее арифметическое из показателей испытания не менее 12 образцов и указывают пределы изменения показателей. Результаты испытания сравнимы для образцов, имеющих одинаковые размеры и испытанных в одних условиях [147, 148].

Определение устойчивости резин к тепловому старению определяли по ГОСТ 271-67. Образец резин маркируют, закрепляют нерабочим участками на нитях или стержнях из материала, не изменяющего свои свойства при испытании, и помещают в термостат. Расстояние между образцом и стенками должно быть не менее 10 мм. Продолжительность старения устанавливается 72 часа. Температура устанавливается $100 \pm 1^\circ \text{C}$.

За результат испытания принимают коэффициент старения резины, определенный по пределу прочности или относительному удлинению при разрыве. Коэффициент старения резины, K , вычисляется по формуле:

$$K = \frac{P_2}{P_1}, \quad (2.15)$$

где P_1 – показатель, характеризующий свойство резины до старения;
 P_2 – показатель, характеризующий свойство резины после старения.

При записи результатов испытания указывают форму образцов, продолжительность и температуру старения [149, 150].

Выводы ко второй главе: Экспериментальные исследования проводились с метрологическим обеспечением в научно-исследовательской лаборатории ФБГОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», а также на промышленных предприятиях г. Воронежа (ОАО «Воронежсинтезкаучук», Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»), г. Москва (лаборатории Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН) и других городов. Использованные теоретические и экспериментальные методы исследования позволили с высокой точностью и надежностью исследовать свойства композиционных материалов, содержащих волокнистые, порошкообразные, волокноолигомерные добавки.

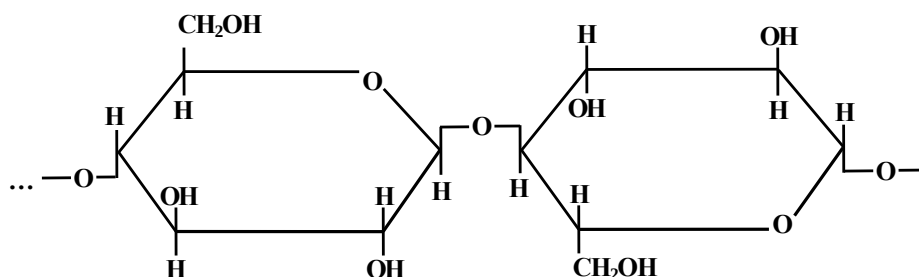
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА КАУЧУКА

Проведенный литературный анализ показал, что на современном этапе актуальной является разработка эффективных технологических решений по переработке вторичного полимерного сырья, образующегося и накапливающегося в виде отходов и побочных продуктов на ряде предприятий, в волокнистые, порошкообразные, олигомерные добавки, выполняющие роль модификаторов.

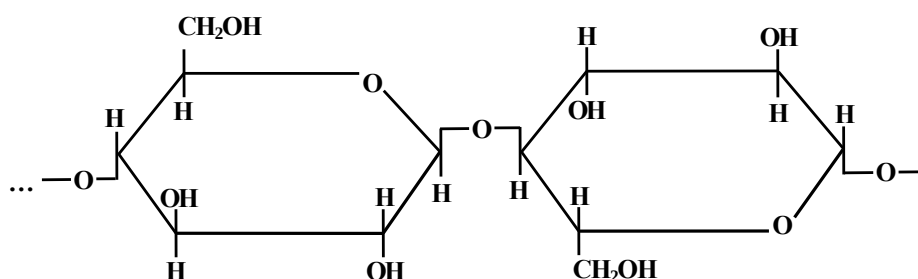
3.1 Получение волокнистых добавок из текстильных отходов

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. Структурные формулы полученных волокнистых добавок имеют вид:

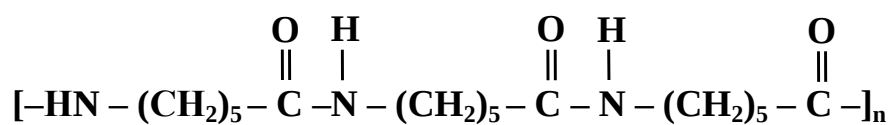
а) природное – целлюлозное волокно (хлопковое);



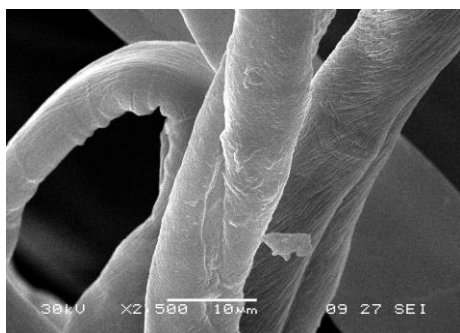
б) искусственное – гидратцеллюлозное волокно (вискозное);



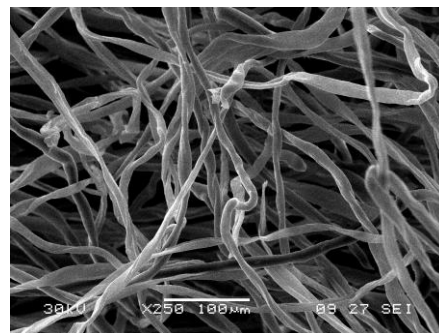
в) синтетическое – полиамидное волокно (капроновое).



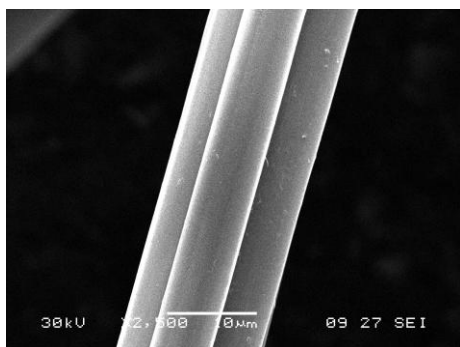
Вид волокнистых добавок, полученный с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380 LV представлен на рис. 3.1 (а, б, в).



а



б



в

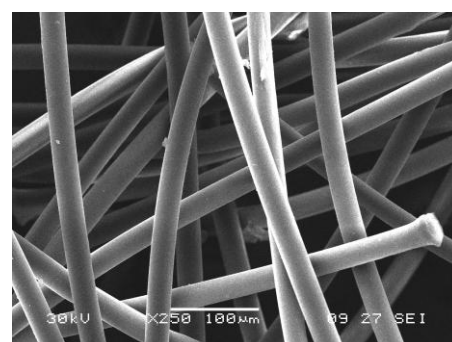
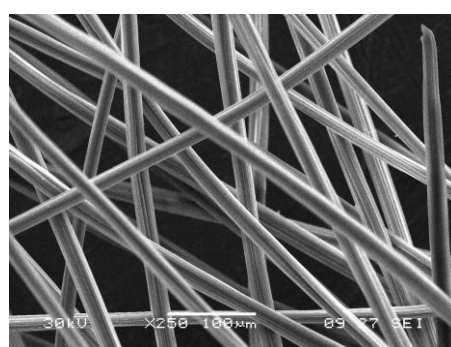


Рис. 3.1 Вид волокнистых добавок

а – хлопковое волокно; б – вискозное волокно; в – капроновое волокно.

Данные изображения получены в режиме вторично-электронной эмиссии. Для предотвращения термического разрушения образцов и электрической зарядки под действием электронного пучка на образцы было предварительно осаждено покрытие золота толщиной 10 нм.

3.2 Получение порошкообразных добавок из целлюлозосодержащих текстильных отходов

Волокнистые добавки имеют широкую, разноплановую сырьевую базу, являющуюся практически безграничной. Большое количество разнообразных волокнистых отходов образуется на текстильных предприятиях, швейных мастерских и других. Поэтому важной и актуальной практической задачей является поиск наиболее перспективных направлений по их переработке и применению [151].

В опубликованных работах представлены результаты исследований по влиянию небольших дозировок волокнистых добавок (до 10 кг/т каучука) на процесс выделения каучука из латекса и свойства получаемых композитов. В работе [152] отмечена сложность использования в технологическом процессе волокнистых добавок с дозировкой более 10 кг/т каучука.

Интересным в этом плане может оказаться перевод волокнистых добавок в порошкообразное состояние с фактором формы менее 40, чтобы приблизить их по свойствам к порошковым добавкам [153, 1154]. Это должно позволить ввести в каучук на стадии его производства большее количество добавки с достижение равномерного распределения его в каучуковой матрице.

Порошкообразные добавки находят широкое применение в шинной и резинотехнической промышленности [45, 155, 156]. Подавляющее количество используемых порошковых добавок имеют неорганическую природу, и вводятся в состав резиновых смесей на вальцах в процессе их приготовления. Данный способ ввода не позволяет достичь равномерного

распределения добавки в резиновой смеси, что в дальнейшем отражается на свойствах изделий. Поэтому разработка новых способов ввода порошкообразных целлюлозных добавок в состав полимерных композитов с целью получения изделий, обладающих комплексом новых свойств, является важным как с научной, так и с практической точки зрения.

Для получения порошкообразных добавок на основе целлюлозы использовали отходы, содержащие хлопковое волокно. Перевод хлопкового волокна в порошкообразное состояние сопровождался следующими операциями. На первом этапе волокнистый компонент измельчали до размера 1-2 см. В дальнейшем измельченные волокна загружали в реактор и при перемешивании обрабатывали раствором серной кислоты с концентрацией 20-30 % мас. Реакционную смесь нагревали до 60-80 °С и выдерживали при этой температуре 1,5-2,0 ч. Образовавшуюся кашеобразную массу (волокна + раствор серной кислоты) фильтровали. Полученную порошкообразную добавку сушили 1-2 часа при температуре 70-80 °С. После завершения сушки порошкообразную массу дополнительно измельчали до более мелкодисперсного состояния (размер основной фракции 0,5 мм) [157, 158].

При этом необходимо отметить, что действие кислот на целлюлозу сопровождается реакцией гидролиза [159, 160]. Наряду с химическим взаимодействием кислот с целлюлозой происходит и её набухание, сопровождающееся изменением её структуры. Промежуточными продуктами гидролиза целлюлозы могут быть гидроцеллюлоза, декстрины, олигосахара и др. Параллельно деполимеризации и неполному гидролизу может протекать этерификация гидроксильных макромолекул целлюлозы кислотами. Образующиеся при действии концентрированных кислот продукты деполимеризации и гидролиза в растворе концентрированных кислот претерпевают с течением времени ряд изменений, приводящих к протеканию обратного процесса, т.е. увеличению молекулярной массы продуктов (реверсия).

Получаемая таким образом кислая порошкообразная целлюлозная добавка (КПЦ) содержит остатки серной кислоты, а также продукты её взаимодействия с целлюлозой. Однако этот недостаток превращается в преимущество в случае использования КПЦ в производстве эмульсионных каучуков, где осуществляется подкисление системы на завершающей стадии выделения каучука из латекса. Введение кислой порошкообразной целлюлозной добавки должно снизить расход серной кислоты и стабилизировать процесс коагуляции.

Для полноты оценки влияния порошкообразной добавки на процесс коагуляции и свойства получаемых композитов, целесообразно было провести нейтрализацию полученной КПЦ раствором щелочи. Для этого кислую порошкообразную целлюлозную добавку, содержащую остатки серной кислоты обрабатывали 1-2 % мас. раствором гидроксида натрия и получали нейтральную порошкообразную целлюлозную добавку (НПЦ). Для сравнительной оценки проводимых исследований влияния добавок на основе целлюлозы на процесс коагуляции эмульсионного каучука использовали микрокристаллическую порошкообразную целлюлозу (МКЦ).

Фракционный состав получаемых порошкообразных целлюлозных добавок и МКЦ представлен на рис. 3.2.

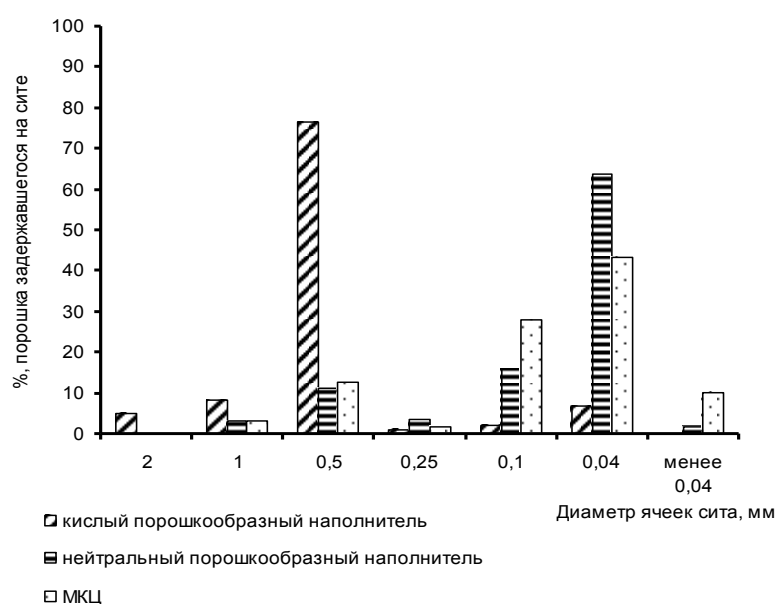


Рис. 3.2. Фракционный состав порошкообразных целлюлозных добавок

Проводили с использованием набора сит лабораторных поверочных У1-ЕСЛ-П, изготовленных в соответствии с ТУ-5149-003-0932154-97. Исходя из фракционного состава порошкообразных целлюлозных добавок, установлен их средневзвешенный размер частиц: КПЦ $\approx 0,57$ мм; НПЦ $\approx 0,14$ мм; МКЦ $\approx 0,15$ мм. Расчетная удельная поверхность частиц этих порошкообразных добавок при плотности целлюлозы $\rho=1,5$ г/см³ составляет 70, 286 и 267 см²/г, соответственно.

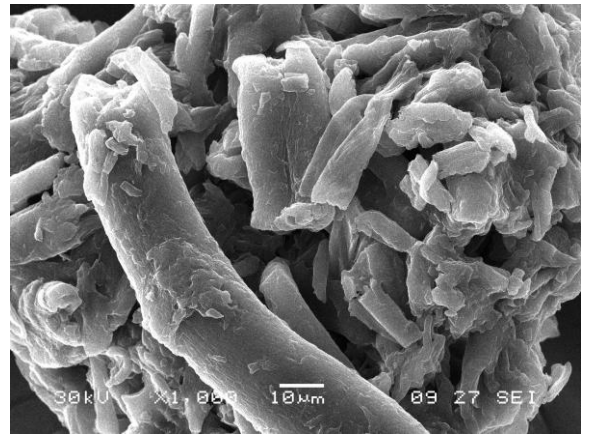
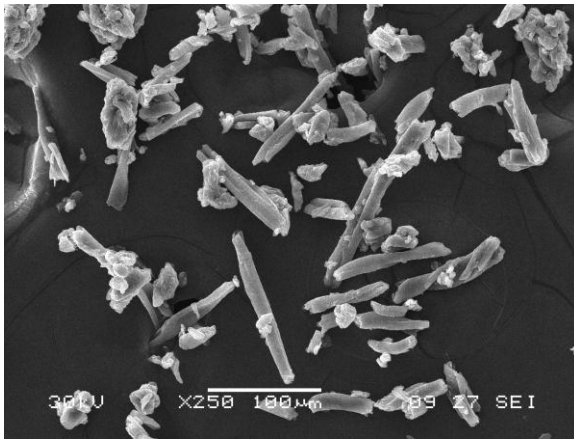
Вид (рис. 3.3) и элементный состав порошкообразных целлюлозных добавок (табл. 3.1) получены методом локального рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy-250 [161,162].

Данные изображения получены в режиме вторично-электронной эмиссии. Для предотвращения термического разрушения образцов и электрической зарядки под действием электронного пучка на образцы было предварительно осаждено покрытие золота толщиной 10 нм.

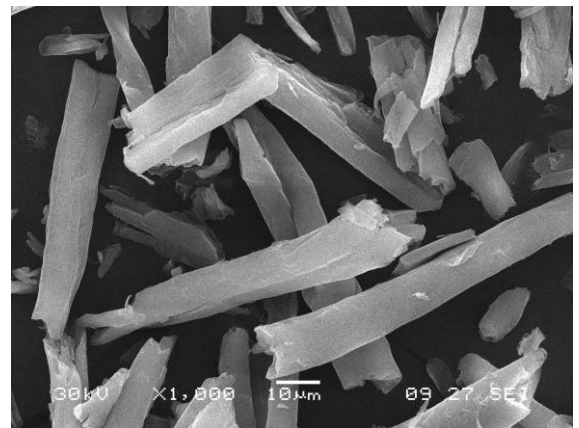
При увеличении в 220-250 раз частицы порошкообразной целлюлозы представляли собой преимущественно кристаллы с фактором формы (отношение длины l к диаметру d) l/d для КПЦ $1\div 9$, НПЦ $1\div 12$ и МКЦ $1\div 8$. Это так же косвенно подтверждается величиной насыпной плотности порошков: МКЦ = 0,79, НПЦ = 0,44 и КПЦ = 0,68 г/см³.

В свою очередь, анализ элементного состава частиц показал присутствие связанных сульфатных групп в КПЦ и полное их отсутствие в НПЦ и МКЦ (табл. 3.1).

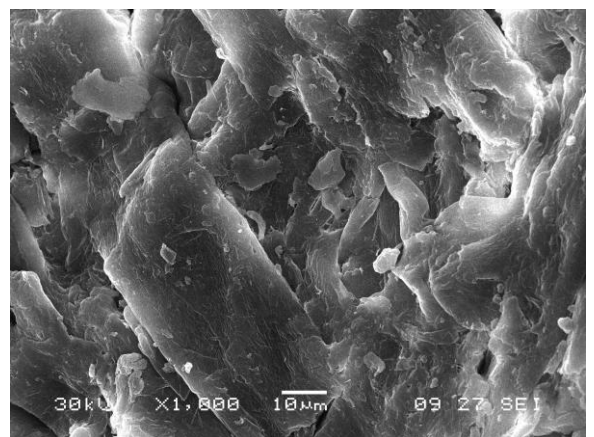
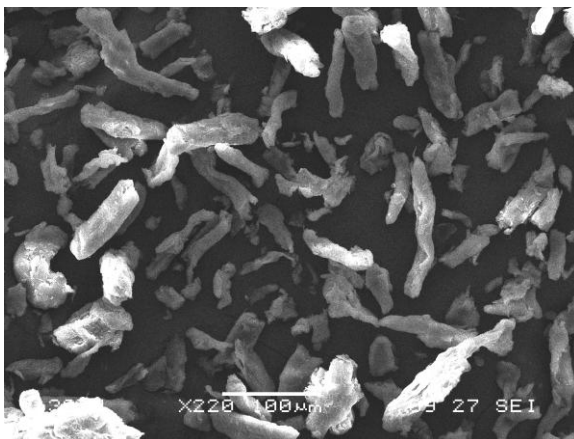
Анализ элементного состава показал, что МКЦ является «чистой» (без примесей) порошкообразной целлюлозной добавкой. КПЦ содержит в своем составе остатки серной кислоты, и небольшие примеси. Присутствие натрия в НПЦ объясняется тем, что после нейтрализации, ионы натрия в небольшом количестве остались в добавке, несмотря на его водную отмывку.



а



б



в

Рис. 3.3. Вид порошкообразных целлюлозных добавок

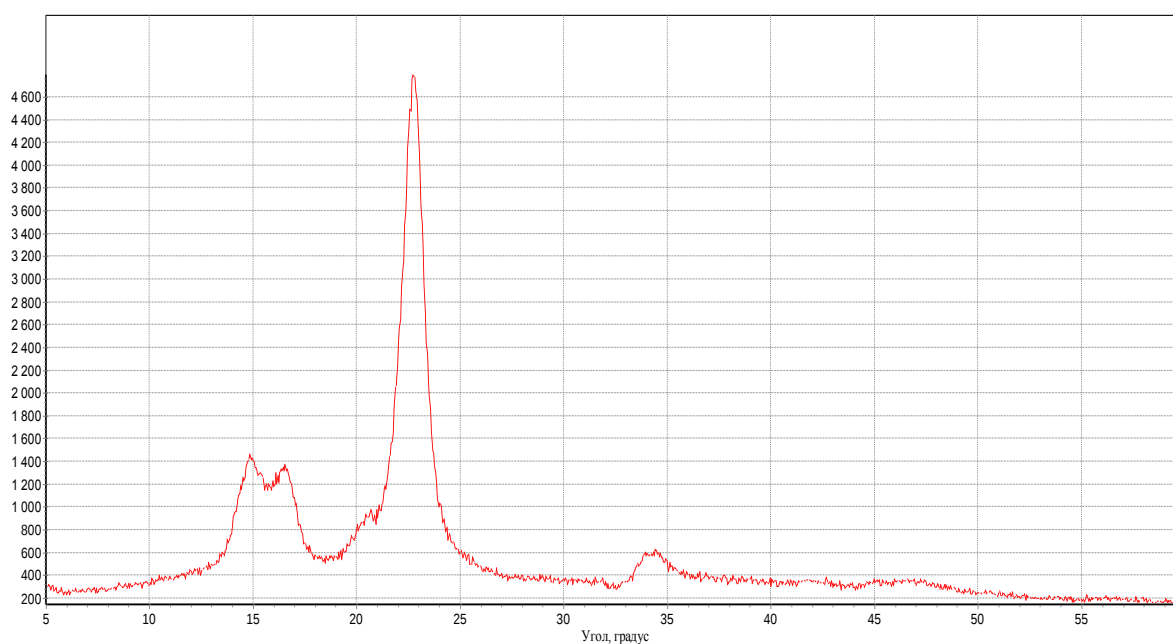
а - КПЦ; б – НПЦ; в – МКЦ.

Таблица 3.1

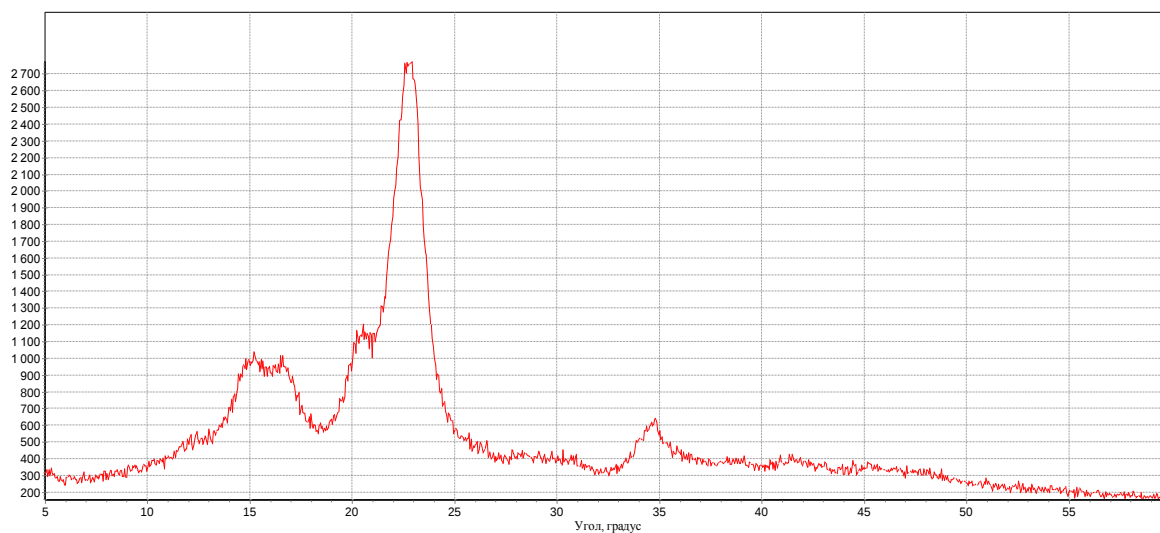
Элементный состав порошкообразных целлюлозных добавок

Элемент	Количество в пробе, % мас.		
	КПЦ	НПЦ	МКЦ
C	39,02	43,71	44,53
O	53,47	54,80	55,47
S	5,49	-	-
Примеси	2,02	0,89	-
Na	-	0,60	-

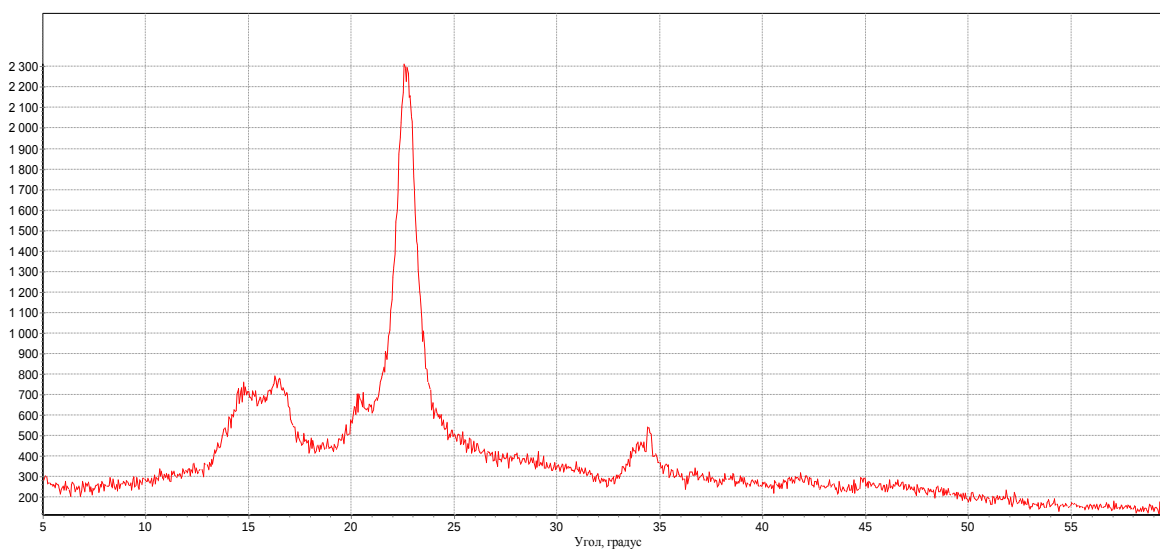
Далее было проведено рентгеновское дифракционное исследование НПЦ, МКЦ и КПЦ на дифрактометре HZG 4 в геометрии по Брэггу-Брентано (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,542 \text{ \AA}$). Порошкообразные целлюлозные добавки запрессовывали в стеклянную кювету, смачивая при этом этанолом (диаметр образца 28 мм, толщина слоя образцов 2 мм). Дифрактограммы НПЦ, МКЦ и КПЦ, измеренные по одинаковой методике (запрессовка порошков в кювету с добавлением этанола, начало измерения через ~ 1 час после запрессовки), приведены на рис. 3.4 (а, б, в).



а



а



б

Рис. 3.4. Дифрактограмма порошкообразных целлюлозных добавок
а – НПЦ, б – МКЦ, в – КПЦ.

Эти же дифрактограммы для удобства сравнения показаны вместе на рис. 3.5 и после нормировки на максимальное значение интенсивности – на рис. 3.6.

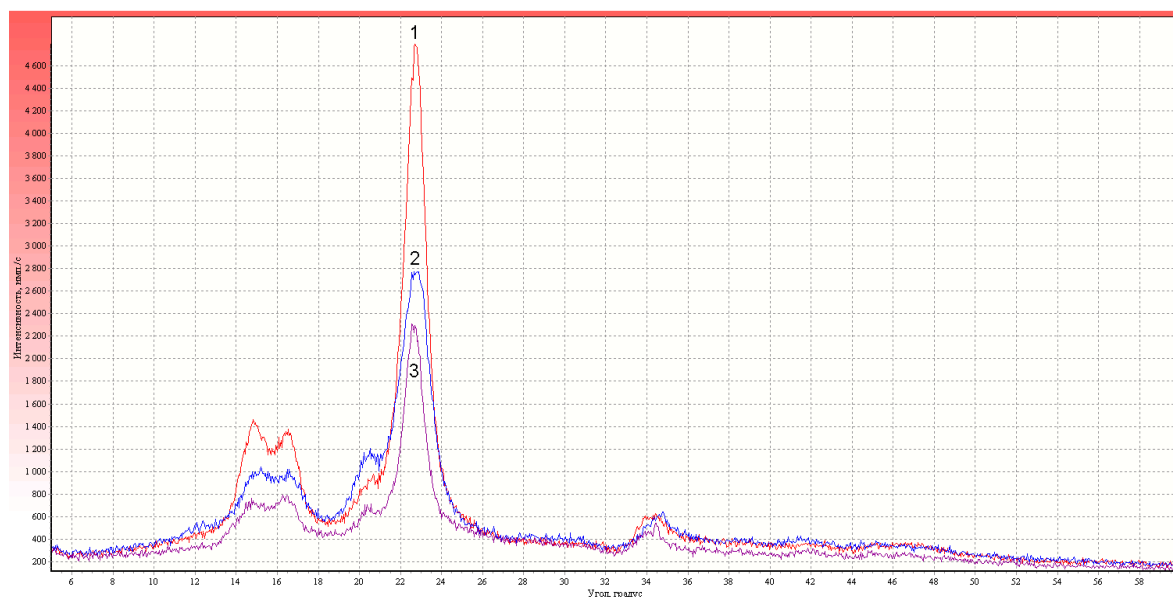


Рис. 3.5. Дифрактограммы НПЦ (1), МКЦ (2) и КПЦ (3).

Положение дифракционных пиков на дифрактограммах образцов всех порошкообразных целлюлозных добавок совпадает (рис. 3.4, 3.5). Следовательно, кристаллическая структура (параметры кристаллических решеток) для всех этих целлюлозных добавок одинаковая. Ширина основных дифракционных пиков для МКЦ ($2\theta \approx 15-23^\circ$) больше, чем для НПЦ и КПЦ.

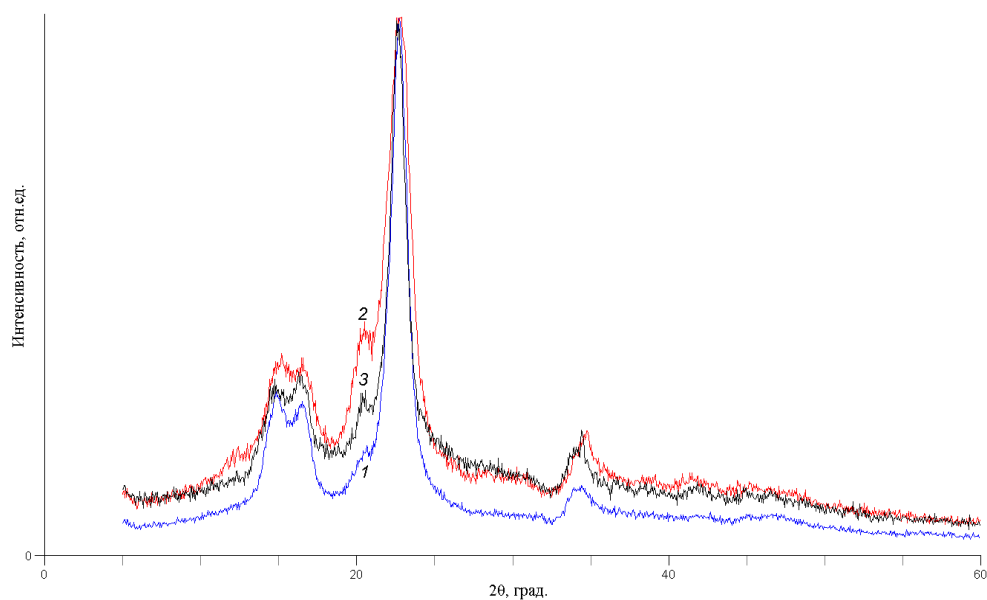


Рис. 3.6. Дифрактограммы НПЦ (1), МКЦ (2) и КПЦ (3) нормированные по максимуму интенсивности

Это свидетельствует о меньшем размере кристаллических областей когерентного рассеяния или/и о более низкой упорядоченности этих областей в образце микрокристаллической целлюлозы.

Отношение интенсивности дифракционных пиков кристаллической фазы к интенсивности гипотетического гало от аморфной фазы (в качестве одного из значений интенсивности такого гало, по-видимому, можно взять интенсивность при $2\theta \approx 18,5^\circ$) для НПЦ значительно выше, чем для МКЦ или КПЦ. Судя по этому, степень кристалличности для НПЦ существенно выше, чем для МКЦ или КПЦ. В целом интенсивность всей дифрактограммы для КПЦ заметно ниже, чем для НПЦ и МКЦ. Возможно, это связано с тем, что коэффициент поглощения рентгеновского излучения для КПЦ выше, чем для НПЦ или МКЦ.

3.3 Получение олигомерных добавок из побочных продуктов нефтехимии

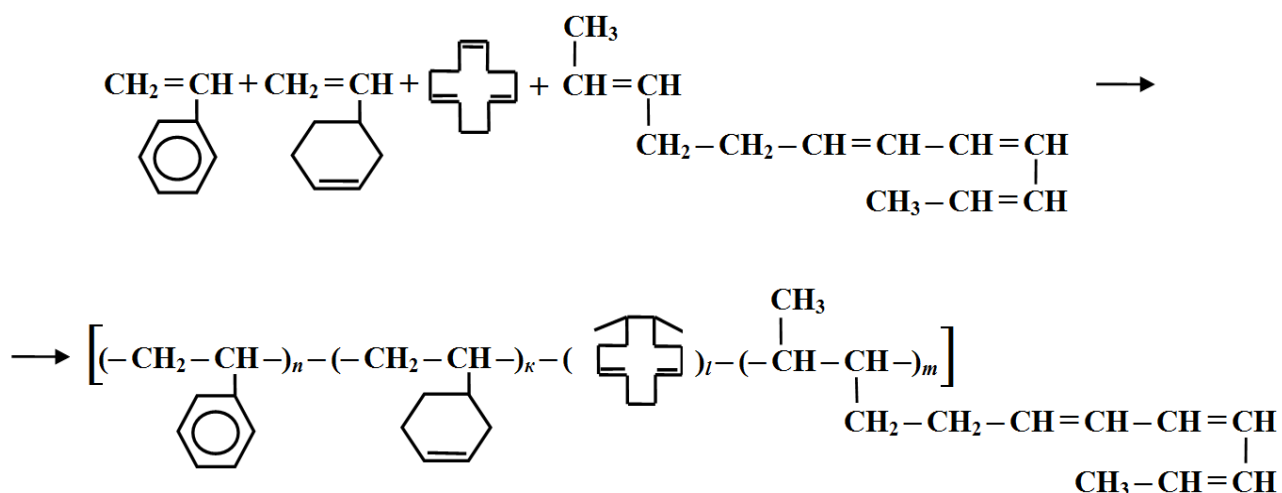
В настоящее время большое внимание уделяется разработкам малоотходных и безотходных технологических процессов, включающих в свой цикл переработку и использование отходов и побочных продуктов химических, нефтехимических производств [163-165], к которым относят и предприятия, производящие синтетические каучуки.

Полимеризация бутадиена в присутствии катализаторов Циглера-Натта сопровождается образованием побочных продуктов – димеров и тримеров бутадиена. Литературные данные [164] свидетельствует о том, что димеры и тримеры бутадиена, являясь, с одной стороны побочными продуктами нефтехимических процессов с участием бутадиена, с другой стороны – сами могут служить ценным исходным сырьем для продуктов органического и нефтехимического синтеза, а также для получения на их основе полимерных материалов, которые могут быть использованы в производстве лакокрасочных и пропиточных составов, в полимерных композициях и т.п. [164, 166, 167]. Решение вопросов комплексного использования сырья,

включающее переработку отходов и побочных продуктов, позволяет наиболее полно использовать имеющиеся материальные ресурсы и в значительной степени уменьшить загрязнение окружающей среды.

Механизм олигомеризации диенов в процессе их полимеризации и сополимеризации достаточно хорошо описан в ряде работ [168, 169]. Подробно процессы образования димеров и тримеров диенов были изложены в своих работах К. Циглером, Т. Вильке, и др.

Основными непредельными соединениями, содержащимися в кубовом остатке ректификации толуола (КОРТ), являются димер бутадиена – 4 - винилциклогексен (ВЦГ) и тримеры бутадиена – циклододекатриен - 1,5,9 (ЦДТ) и н-додекатетраен - 2,4,6,10 (НДТ). Содержание этих соединений в кубовом остатке достигает 40 - 50 %. Качественный и количественный анализ показали, что фракция димеров бутадиена составляет 50 - 70 % от общей массы непредельных соединений. Одна из возможных схем процесса сополимеризации непредельных соединений, содержащихся в кубовом остатке ректификации возвратного толуола, со стиролом, может быть представлена в следующем виде:



Анализ состава побочных продуктов синтеза диеновых углеводородов и низкомолекулярных продуктов, образующихся в процессе получения диеновых каучуков, показывает, что все они содержат в своем составе ряд

ценных органических соединений и могут использоваться для получения полимерных материалов, в органическом и нефтехимическом синтезах. Основная сложность при использовании этих отходов заключается в их большой неоднородности, широких колебаниях, как по качественному, так и по количественному составу. Кроме того, в состав побочных продуктов входит ряд соединений, строение и содержание которых в кубовых остатках ещё до конца не выяснено, что также усложняет поиск путей наиболее эффективной переработки данных отходов.

Учитывая тот факт, что получаемые из отходов и побочных продуктов вторичные полимерные материалы не обладают требуемым комплексом свойств, то их в ряде случаев подвергают модификации. Модификация позволяет существенно расширить области применения полимерных материалов, придавая им новые свойства [170-174].

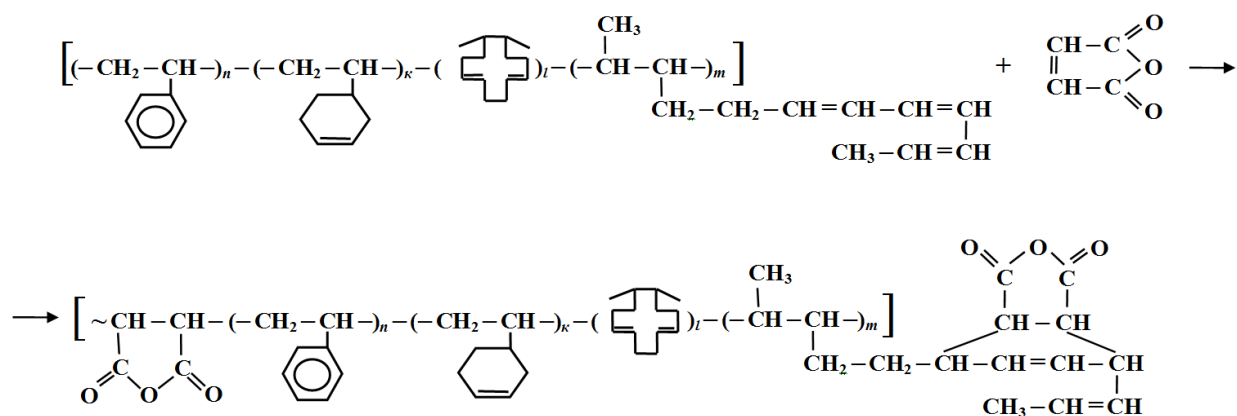
В промышленных масштабах был реализован процесс получения стиролсодержащего олигомера (Полидиена М) - сополимеризата непредельных соединений, содержащихся в КОРТ производства полибутадиена, каучука и стирола (ТУ 38.303027-89) [175]. Основным направлением по применению данного продукта является лакокрасочная промышленность. Анализ имеющихся литературных данных [176-180] показал, что на основе олигомеров, синтезированных из отходов и побочных продуктов нефтехимических производств возможно получение искусственных водных дисперсий с последующим их вводом в латекс синтетического каучука перед подачей на коагуляцию.

Однако, перспективность этих исследований, с точки зрения внедрения их в реальных промышленных масштабах сдерживается необходимостью применения органического растворителя вследствие того, что синтезированные полимерные продукты являются высоковязкими или твердыми при нормальных условиях. Это несколько усложняет технологический процесс и снижает его эффективность. Кроме того, появляется новая проблема, связанная с улавливанием и регенерацией

данных растворителей. Устранить или существенно снизить необходимость применения углеводородных растворителей представляется возможным за счет снижения молекулярной массы полимерных материалов и перевод их из твердого состояния в жидкое, маслообразное состояние.

Анализ стиролсодержащего олигомера (ССО) методом ИК-спектроскопии (приложение 1, рис.1) 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).

Высокотемпературное взаимодействие МА с ССО из отходов производства полибутадиена может протекать по нескольким направлениям, основными из которых являются: деструкция полимерных цепей ССО приводящая к снижению молекулярной массы ССО; присоединение МА по двойным связям – реакция Дильса-Альдера, приводящая к снижению непредельности; присоединение МА к олигомерным цепям по двойным связям и образующимся радикалам. Таким образом, в системе будут протекать несколько последовательно-параллельных процессов.



С одной стороны будет протекать снижение молекулярной массы ССО за счет реакции окислительной деструкции полимерных цепей, а с другой стороны, рост молекулярной массы за счет присоединения МА к макромолекулам ССО.

Спектральные исследования ССО, модифицированного МА (приложение 1, рис. 2) показали, что в ИК-спектрах присутствуют типичные полосы поглощения, характерные для монозамещенного бензольного кольца, группы C=O и ангидридной группы CO–O–CO, что подтверждает присоединение МА к исходному ССО.

Высокотемпературная обработка ССО в присутствии ГП сопровождается снижением молекулярной массы в первые 15 - 18 ч процесса (рис. 3.7), что свидетельствует о протекании процессов окислительной деструкции, приводящей к образованию кислородсодержащих функциональных групп, а также возрастанием кислотного числа с 0,4 - 0,6 до 2,3 - 3,0 мг/100 г (рис. 3.8) с увеличением его дозировки.

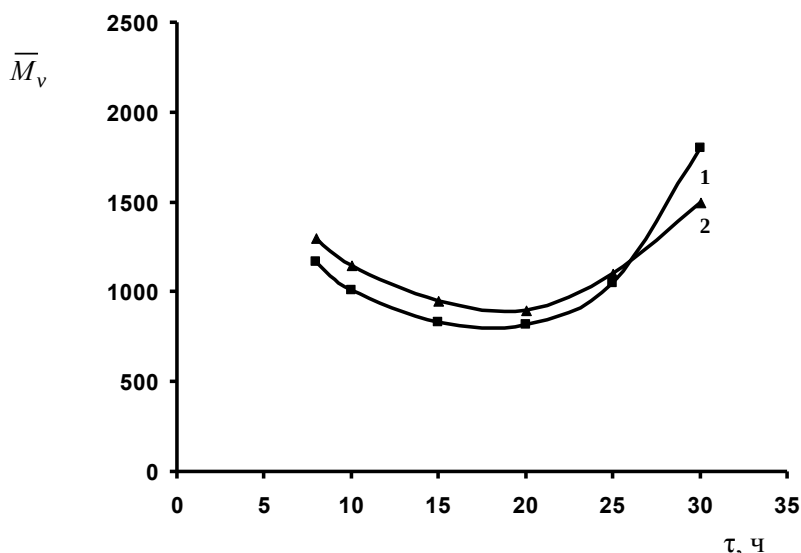
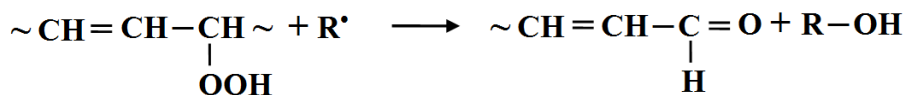


Рис. 3.7 Влияние продолжительности модификации (τ , ч) на среднюю молекулярную массу олигомера ($\overline{M}_v$) ССО ГП (1), ССО МА (2)

Анализ экспериментальных данных показывает, что в присутствии ГП снижение молекулярной массы происходит более сильно, чем при высокотемпературной обработке ССО МА.

Процесс деструкции полимерных цепей ССО может быть представлен как процесс окислительной деструкции звеньев, содержащих двойные связи, с сохранением стирольных блоков.

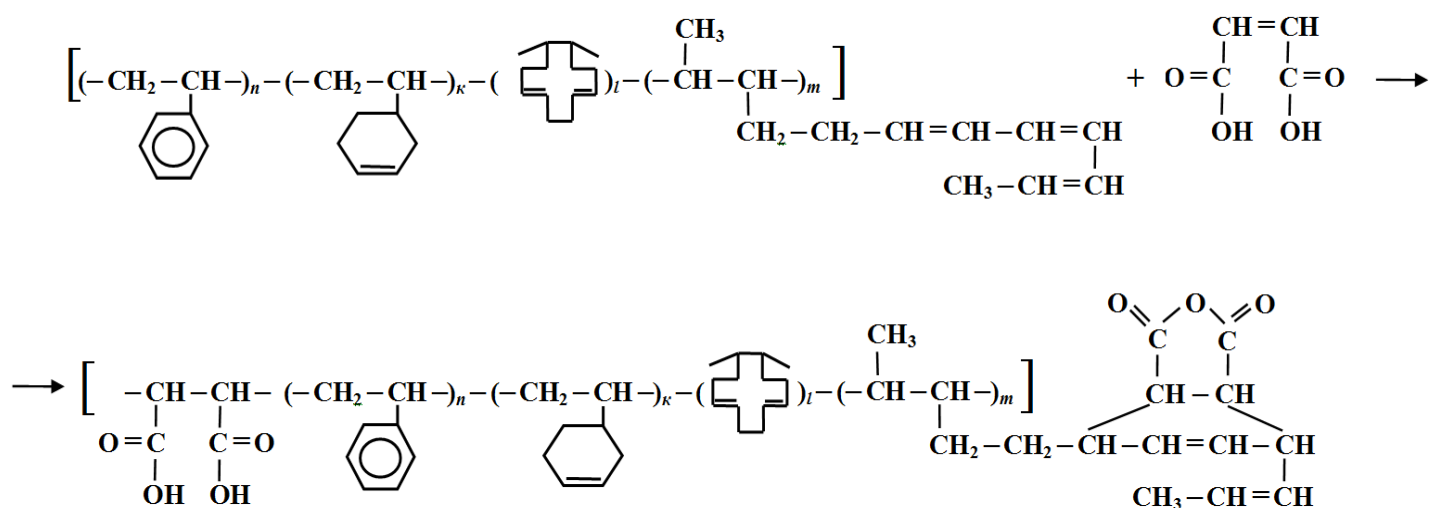

$$\begin{array}{ccc} \sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H} \sim & \longrightarrow & \sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\ & & | \\ & & \text{O} \\ \sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \dot{\text{O}} + & & \\ \sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \sim & \longrightarrow & \sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\ & & | \\ & & \text{O} \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\underset{\text{O}}{\overset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}\sim \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad + \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\overset{|}{\text{C}}}\text{H}\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\overset{|}{\text{C}}}\text{H}\sim \end{array}$$

90

снижением молекулярной массы (усилением деструкционных процессов) и возрастанием кислотного числа с увеличением дозировки ГП. 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.

Молекулярно-массовые характеристики немодифицированного и модифицированного ССО по данным гель-проникающей хроматографии представлены в табл. 3.2.

Значительно отличается характер процесса при обработке ССО ОМК (рис. 3.9, 3.10) отходом производства фталевого ангидрида, содержащим малеиновую кислоту (ОМК) (приложение 1, табл. 2):



Данная модификация ОМК позволяет получить олигомер с повышенным содержанием функциональных групп и одновременно решить вопросы экологического характера.

Таблица 3.2

Молекулярно-массовые характеристики олигомеров

Наименование показателя	ССО	ССО МА	ССО ГП	ССО ОМК
$\overline{M}_n$	1200	1180	720	1430
$\overline{M}_w$	6830	20450	890	10840
$\overline{M}_v$	4420	13011	850	2110
$\overline{M}_z$	84173	185080	1260	90370
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	5,7	17,3	1,2	7,6
$\overline{M}_z / \overline{M}_w$	12,3	9,1	1,4	8,3

В реактор загружали 100 г 70 % мас. толуольного раствора низкомолекулярного содержащего стирол олигомера и вводили ОМК, в пересчете на исходный олигомер. Дозировку ОМК выдерживали от 3,0 до 9,0 % мас. на олигомер. Температура модификации – 150-210 °С при продолжительности от 8 до 30 ч. Ход процесса контролировали аналитическими методами по изменению средней молекулярной массы $\overline{M}_v$, кислотного и бромного чисел путем отбора проб через определенные промежутки времени.

Анализ зависимости (рис. 3.9) показал, что повышение содержания ОМК и температуры приводит к возрастанию средней молекулярной массы получаемых продуктов. Это может быть объяснено тем, что в системе протекают процессы структурирования, связанные с присоединением ОМК к макромолекулам по месту разрыва двойных связей полимерных цепей. Важно отметить, что ОМК и другие кислоты, содержащиеся в отходе производства фталевого ангидрида, при повышенных температурах могут выполнять функции катализаторов катионного типа и ускорять приведенные выше реакции.

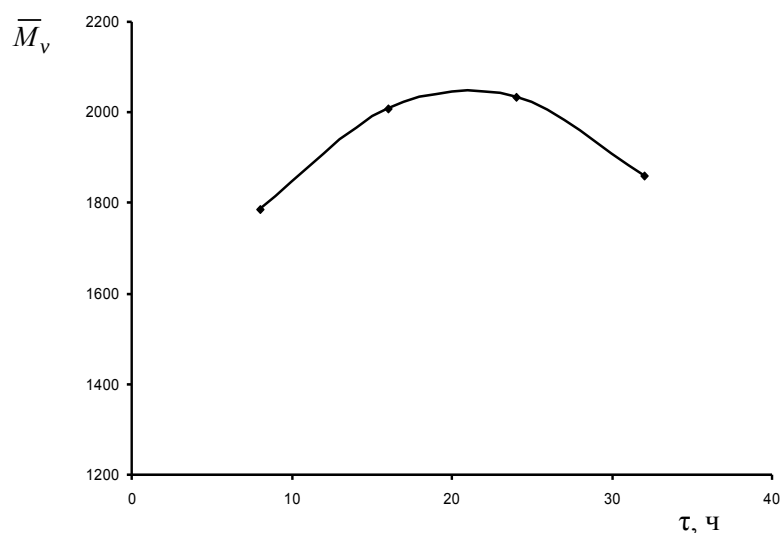


Рис. 3.9. Влияние продолжительности модификации (τ , ч) ССО ОМК на его среднюю молекулярную массу ($\overline{M}_v$)

Продолжительность реакции оказывает на процесс модификации более сложное и многоплановое влияние. Это свидетельствует о том, примерно через 17-20 часов в системе начинают усиливаться деструкционные процессы.

Анализируя изменение кислотного числа (рис. 3.10) можно сделать вывод о том, что оно проходит через максимум с увеличением содержания ОМК и других компонентов отхода фталевого ангидрида в реакционной смеси. Это может быть связано с частичной дегидратацией малеиновой кислоты, фталевой кислоты и превращением их в соответствующие ангидриды. Данный процесс особенно активно протекает во времени при повышенных температурах. Так, из литературных данных следует, что этот процесс начинает активно протекать при температуре выше 130 °С, а при температуре 150 °С через 0,3 часа устанавливается равновесие с 50 %-ной конверсией [181].

Наблюдаемое снижение бромного числа свидетельствует об уменьшении количества двойных связей в получаемом олигомере. Молекулярно-массовые характеристики ССО ОМК представлены в табл. 3.2.

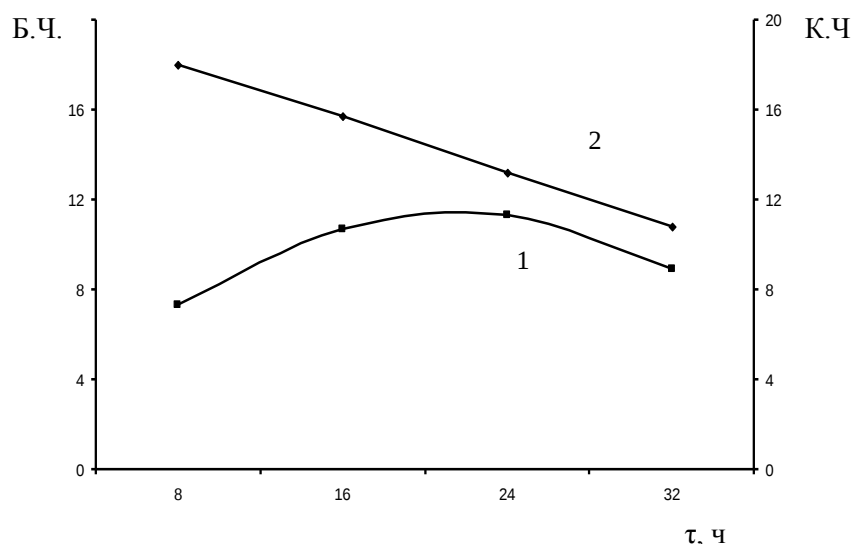


Рис. 3.10 Влияние продолжительности модификации (τ , ч) ССО ОМК на кислотное число (1) (мг КОН/100 г) и бромное число (2) (мг Br_2 /100 г)

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

Выводы к третьей главе:

- волокнистые текстильные отходы легкой промышленности могут служить ценным исходным сырьем для получения волокнистых и порошкообразных целлюлозных многофункциональных добавок;
- из побочных продуктов и отходов нефтехимии могут быть получены олигомерные добавки для эластомерных композиций;
- проведение процессов модификации олигомерных добавок малеиновым ангидридом, гидропероксидом пинана и отходом, содержащим малеиновую кислоту, позволяет улучшить свойства получаемых олигомерных добавок.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ РАЗРАБОТАННЫМИ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

Проведение процесса модификации эмульсионных каучуков на стадии латекса: во-первых, улучшает равномерность распределения многофункциональных добавок в объеме получаемой композиции, что в дальнейшем положительно отражается на свойствах получаемых вулканизатов, во-вторых, не требует дополнительных конструктивных изменений 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, необходимо провести комплексные исследования процесса выделения каучука из латекса в присутствии электролитов различной природы с применением планирования эксперимента.

4.1 Исследование процесса выделения каучука из латекса в присутствии различных коагулянтов

Одно из ведущих мест в мировой промышленности занимают каучуки, получаемые методом эмульсионной сополимеризации [9]. Основными достоинствами данного способа являются - отсутствие пожаро-, взрывоопасных и вредных для здоровья человека органических растворителей. Эмульсионные каучуки выпускаются в мировой практике в широком ассортименте, что объясняется доступностью исходных мономеров, высокой однородностью свойств и хорошим качеством получаемого полимера. Благодаря этому эмульсионные каучуки получили широкое

распространение в шинной и резинотехнической промышленности [10, 11, 19, 182].

Одной из основных стадий технологического процесса производства эмульсионных каучуков является выделение их из латексов с использованием водного раствора хлорида натрия и подкислением коагулируемой системы раствором серной кислоты [9]. Основным недостатком данного коагулянта - высокий расход, составляющий 180 - 250 кг/т каучука. Это приводит к значительному загрязнению сточных вод, сбрасываемых в канализацию из цехов выделения каучуков, хлоридом натрия, серной кислотой и другими компонентами эмульсионной системы. Очистить сточные воды от хлорида натрия на очистных сооружениях не представляется возможным. Сбрасываемый в природные водоемы водно-солевой раствор с очистных сооружений загрязняет почву и грунтовые воды. Поэтому с момента организации производства эмульсионных каучуков ученые всего мира активно разрабатывают новые технологии выделения каучуков из латексов, включающих поиск новых коагулянтов [183-193].

В литературных источниках [194-202] описано много коагулянтов как неорганического, так и органического происхождения. Однако возникающие проблемы по применению их в реальных промышленных масштабах являются решающим сдерживающим фактором. Так, водные растворы белковых коагулянтов обладают невысокой стабильностью, особенно при повышенных температурах. Разложение белков протекает с выделением вредного и неприятного запаха, приводящим к загазованности производственных помещений. Другие коагулянты обладают высокой дефицитностью, стоимостью, что делает их мало перспективными для реально действующего технологического процесса. Поэтому до настоящего времени в производстве эмульсионных каучуков в качестве основного коагулянта кроме хлорида натрия, активно применяется хлорид магния (бишофит) при температурном режиме процесса выделения 50 - 65 °С [203, 204].

Анализируя имеющиеся литературные данные, производственно-технический опыт работы цехов выделения можно прийти к выводу, что наиболее перспективными коагулянтами могут служить соли металлов различной валентности. Результаты опубликованных исследований показывают [11], что применение в технологическом процессе выделения каучуков из латексов солей двух и трехвалентных металлов позволяет резко снизить их расход. Имеющиеся литературные данные относятся к исследованиям, которые были проведены более 30 лет тому назад. Замена используемых в настоящее время в технологическом процессе эмульгаторов на менее токсичные и стойкие к биологическому разрушению привело и к изменению устойчивости коллоидных систем. Однако эти изменения не нашли своего отражения в последующих исследованиях по влиянию измененной эмульгирующей системы на расход коагулянтов.

В настоящее время в промышленных масштабах при производстве эмульсионных каучуков в качестве эмульгирующих агентов широко применяются мыла на основе таллового масла, диспропорционированной канифоли и солей жирных кислот при разном их соотношении. В качестве диспергатора в промышленности используется лейканол – биологически стойкое соединение. Поэтому в настоящее время проводятся поисковые исследования по замене лейканола на другой диспергатор, обладающей меньшей экологической опасностью.

В связи с этим представило интерес изучить процесс выделения каучука из латекса в присутствии не только общеизвестного коагулянта (хлорида натрия), но и в присутствии других коагулянтов, таких как хлорид магния, хлорид алюминия, хлорид олова (+4). Водные растворы коагулянтов готовили из соответствующих солей NaCl , MgCl_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Содержание солей в водных растворах выдерживали следующее: NaCl - 24 % мас., MgCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4 - 10 % мас. Выбор данных электролитов базируется на их доступности, широком применении в промышленных масштабах и невысокой токсичности. В качестве подкисляющего агента использовали H_2SO_4 , расход которого составлял 12-15 кг/т каучука.

Анализ полученных экспериментальных зависимостей представленных на рис. 4.1 показывает, что увеличение заряда катиона металла от +1 до +3

способствует резкому снижению расхода коагулянта, что хорошо согласуется с результатами ранее опубликованных работ.

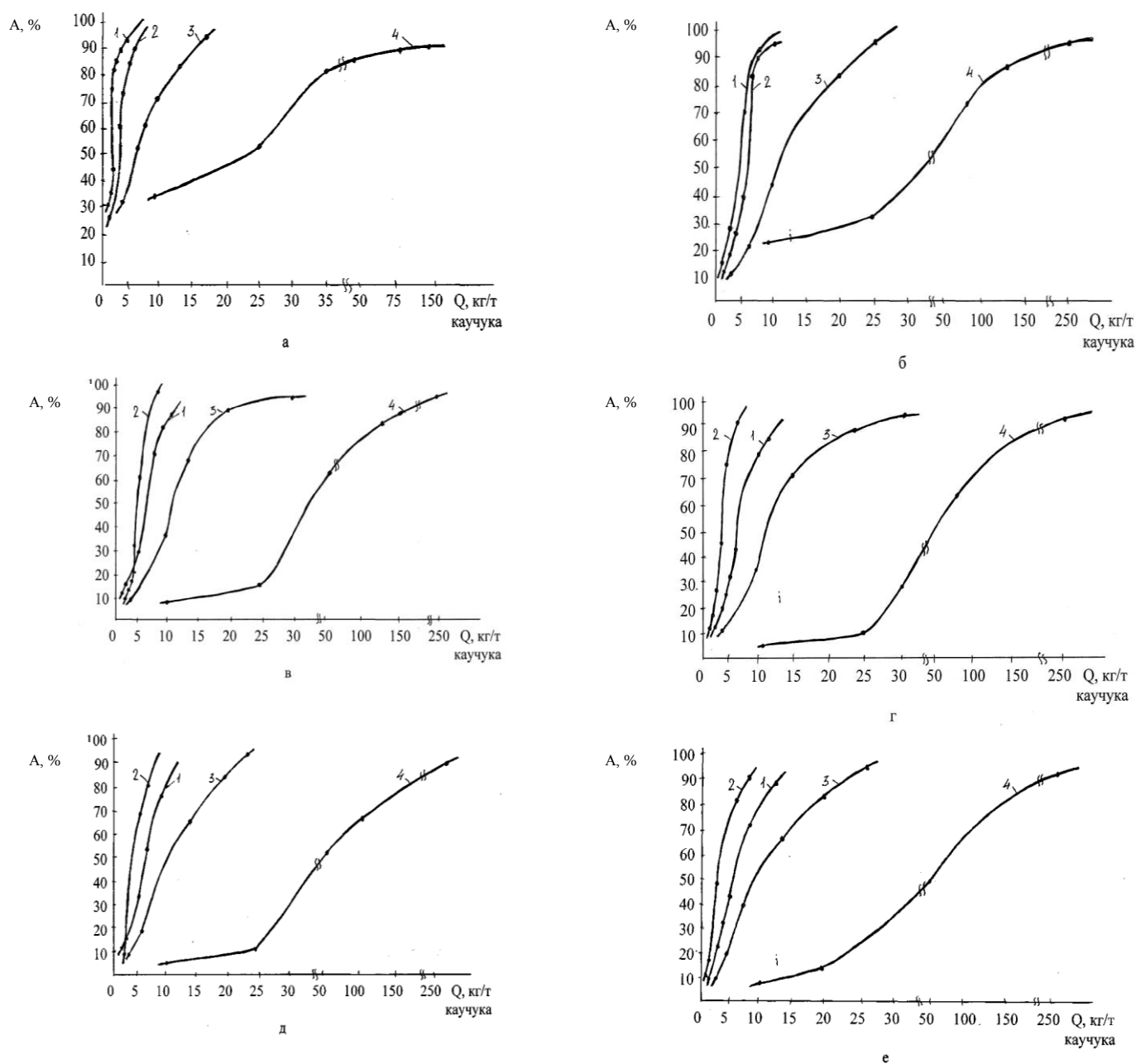


Рис. 4.1. Зависимость влияния температуры, расхода и природы коагулянта на выделение каучука из латекса

A, % – выход выделяемой крошки каучука. Q, кг/т каучука – расход коагулянта.

Температура коагуляции:

а – 2 °С; б – 20 °С; в – 40 °С; г – 60 °С; д – 80 °С; е – 90 °С

Коагулянты – хлориды металлов:

1 – олова (IV); 2 – алюминия; 3 – магния; 4 – натрия.

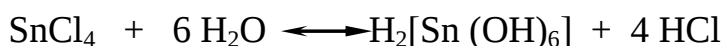
Однако в случае применения катиона олова +4 отмечаются некоторые особенности, которые связаны, прежде всего с тем, что при пониженной температуре коагуляции (2 °С) [205] расход хлорида олова, требуемый для полного выделения каучука из латекса ниже хлорида алюминия, как самого активного коагулянта из исследованных, и равен 6 кг/т каучука, т.е. сохраняется правило Шульце-Гарди.

Повышение температуры до 20 °С практически полностью устраняет это преимущество хлорида олова, как коагулянта и расход достигает 9 кг/т каучука. Дальнейшее повышение температуры до 40 °С и более (до 90 °С) приводит к тому, что расход хлорида олова, требуемого для полного выделения каучука из латекса, начинает превышать расход хлорида алюминия и достигает 12 кг/т каучука, что отклоняется от правила Шульце-Гарди. Из чего следует, что катион олова +4 проявляет свою высокую коагулирующую способность лишь при пониженных температурах.

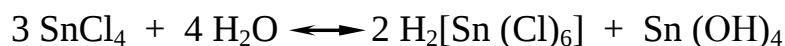
Из литературных источников [206-208] известно, что при введении в латекс электролитов с многозарядным противоионом (неиндефферентных электролитов), происходит снижение ξ -потенциала вплоть до его перезарядки на противоположный знак, что приводит к нейтрализационной коагуляции, которая не подчиняется правилу Шульце-Гарди.

Важной особенностью хлорида олова (+4), как коагулянта является то, что в случае его применения не требуется дополнительное подкисление коагулируемой системы серной кислотой.

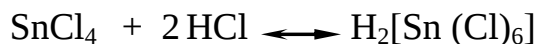
Кислая среда коагуляции создается в данном случае хлоридом олова. Это связано с тем, что в водном растворе хлорид олова подвергается гидролизу. Как показано в [209], гидролиз SnCl_4 может протекать по нескольким направлениям: с образованием хлористоводородной и оловянной кислот



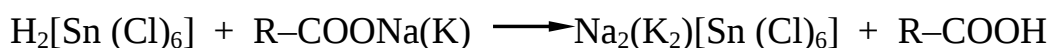
гексахлороловянной кислоты



Кроме того, образование гексахлороловянной кислоты возможно в результате взаимодействия хлористоводородной кислоты с SnCl_4



Гексахлороловянная кислота является сильной кислотой. Ее устойчивые соли в растворе имеют нейтральную реакцию. Они не гидролизуются даже при кипячении. Поэтому поверхностно-активные вещества эмульгирующей системы могут реагировать с гексахлороловянной кислотой



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

Процесс гидролиза SnCl_4 приводит к снижению концентрации (содержания) соли в коагулируемой системе, что отражается и на ее расходе. Общеизвестно, что процесс гидролиза наиболее сильно протекает при повышенных температурах [210].

Этим так же можно объяснить наблюдаемое выше явление, когда при низких температурах (2 °C) расход SnCl_4 был ниже хлорида алюминия, а с повышением температуры расход SnCl_4 практически сравнивался с хлоридом алюминия и даже превышает его. Однако, как было отмечено выше, в случае применения SnCl_4 не требуется дополнительное подкисление коагулируемой системы раствором серной кислоты.

Другой интересной особенностью процесса коагуляции с применением SnCl_4 является образование мелкодисперсной крошки каучука, что нельзя считать положительным эффектом в случае применения классической 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 менее 20 °С.

Проведенные исследования состава серума, образующегося при использовании различных коагулянтов (табл. 4.1), указывают на закономерное снижение хлор-ионов с переходом от NaCl к AlCl₃, а также смоляных кислот и сухого остатка.

Таблица 4.1

Результаты анализа серума

Показатель	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃ 6H ₂ O	SnCl ₄ ·5H ₂ O
Сухой остаток, г/л	48,60	10,79	9,28	10,16
pH	1,65	1,67	1,72	1,2
Хлор-ион, г/л	22,2	2,40	0,80	2,53
Смоляные кислоты, г/л	0,023	0,011	0,0057	2,58

Анализ состава серума при применении в качестве коагулянта хлорида олова (+4) отличается повышенным содержанием хлор-ионов и особенно содержанием смоляных кислот.

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) (табл. 4.2, приложение 2, табл. 1-8).

Таблица 4.2

Влияние природы коагулянта на полноту выделения каучука из латекса

Вид коагулянта	Расход коагулянта, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
		СКС-30 АРКПН	СКМС-30 АРК	СКС-30 АРКМ-15	СКС-30 АРКМ-27
NaCl	180	96,5	95,4	96,3	96,9
MgCl ₂	25	97,2	96,3	95,7	97,1
AlCl ₃	6	98,9	98,1	98,6	98,3
SnCl ₄	9	97,4	97,5	97,2	97,6

Примечание: температура коагуляции 20 °С.

4.2 Математическое описание процесса коагуляции латекса эмульсионных каучуков

На процесс коагуляции влияет несколько факторов: температура реакционной смеси, концентрация коагулянтов и их соотношение. Степень влияния каждого фактора зависит от уровня на котором находится другой фактор. В качестве целевой функции в математической модели процесса было выбрано количество выделяющейся крошки каучука (y). Для описания функции отклика была выбрана ее аппроксимация алгебраическим полиномом, а областью планирования гиперкуб. Для определения параметров математической модели проведен полный факторный эксперимент, основанный на варьировании четырех факторов на двух уровнях [144]. Основные уровни факторов и интервалы варьирования были выбраны исходя из ранее проведенных экспериментов. При планировании по схеме полного факторного эксперимента (ПФЭ) реализованы все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях.

1) Исследование процесса коагуляции латекса эмульсионного каучука в присутствии хлорида магния.

Расширенная матрица планирования полного факторного эксперимента 2^4 для исследования процесса представлена в табл. 9 (приложения 2), а уравнение регрессии с коэффициентами парного, тройного и четвертичного взаимодействия имеет следующий вид:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4 \quad (4.1)$$

Членами уравнения регрессии третьего и более высокого порядка можно пренебречь ввиду их незначительного влияния на выходную величину. Тогда уравнение регрессии принимает следующий вид:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 \quad (4.2)$$

Матрица полного факторного эксперимента 2^4 представлена в табл. 10 (приложения 2). Значения варьированных факторов приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Значения варьируемых факторов

Фактор			Уровни фактора			Интервал варьи- рования
Параметры оптимизации	обозначение		верх- ний	ниж- ний	основ- ной	
	натураль ное	кодирован ное				
Расход, кг/т каучука:						
- хлорида магния	V ₁	x ₁	25	3	14	11
- серной кислоты	V ₂	x ₂	18	9	13,5	4,5
Температура коагуляции, °С	V ₃	x ₃	80	20	50	30
Продолжитель- ность коагуляции, мин	V ₄	x ₄	7	1	4	3

Согласно составленной матрице было проведено на верхнем и нижнем уровнях варьируемых факторов $N = 2^4 = 16$ опытов.

Для расчета дисперсии воспроизводимости, которая характеризует ошибку эксперимента, каждый опыт дублировался дважды ($n = 2$), вычисляли построчные дисперсии этих опытов.

Подтверждение однородности дисперсии по критерию Кохрена (отношение максимальной построчной дисперсии к их сумме ($g = S_{n(\max)}^2 / \sum S_n^2$)) меньше табличного значения квантиля распределения Кохрена при числе степеней свободы построчной дисперсии $f = n - 1 = 1$, число опытов $N = 16$ и уровне значимости $q = 0,05$; $g < g_{1-q}(N, f)$; $0,245/2,075 = 0,118 < 0,47$) позволило определить дисперсию воспроизводимости S_y^2 как среднюю величину из построчных дисперсий.

По результатам проведенных опытов определяем коэффициенты регрессии:

$$b_0 = 1/N(\sum_{u=1}^N \bar{y}_u); \quad b_i = 1/N(\sum_{u=1}^N x_{iu} \bar{y}_u); \quad b_{ij} = 1/N(\sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} \bar{y}_u) \quad (4.3)$$

где b_0 - свободный член регрессии;

b_i – коэффициенты регрессии при линейных членах;

b_{ij} – коэффициенты регрессии при парных взаимодействиях;

$\bar{y}_u$ – среднее значение выходной величины в каждом опыте

Оценку значимости коэффициентов регрессии определяем с помощью критерия Стьюдента.

Для этого находим дисперсию коэффициентов регрессии как отношение дисперсии воспроизводимости к количеству всех опытов

$$S_{(bi)}^2 = S_y^2 / (N \cdot 2) = 0,1297 / (16 \cdot 2) = 0,0041$$

затем среднее квадратичное отклонение

$$S_{(bi)} = \sqrt{S_{bi}^2} = 0,0637$$

и вычисляем величину

$$t_i = |b_i| / S_{(bi)}$$

Коэффициент регрессии значим, если выполняется условие

$$t_i \geq t_{1-q/2}(f_y)$$

где $t_{1-q/2}(f_y)$ – критерий Стьюдента, величина которого зависит от уровня значимости q (принимает $q = 0,05$) и числа степеней свободы дисперсии воспроизводимости f_y .

При $q = 0,05$ и $f_y = N(n - 1) = 16$, критерий Стьюдента равен 2,12

По этой оценке были признаны незначимыми коэффициенты b_{13} , b_{24} , b_{34} . Это означает, что попарные взаимодействия данных факторов оказывает слабое влияние на выходную величину и соответствующий член регрессии можно исключить из уравнения.

Подставляя полученные значения коэффициентов и кодированные значения факторов, получили расчетные (теоретические) значения выходной величины, $\hat{y}$ для каждого опыта. Дисперсию адекватности, которая связана с отклонением экспериментальных значений выходной величины от рассчитанных по уравнению регрессии, вычисляем по формуле:

$$S_{ad}^2 = [n / (N - p)] \sum_{u=1}^N (\bar{y}_u - \hat{y}_u)^2$$

где p – количество значимых коэффициентов регрессии.

Число степеней свободы этой дисперсии

$$f_{ad} = (N - p) = 16 - 8 = 8$$

$$S_{ad}^2 = [2 / (16 - 8)] \cdot 1,0957 = 0,2739$$

Проверка адекватности проводилась с помощью дисперсионного анализа. Коэффициент детерминации по Пирсону $R=0,999$. Критерий Фишера $F=6447,0$. Полученное значение сравниваем с табличным значением критерия Фишера $F_{\text{табл.}}=2,59$. Условие $F_{\text{табл.}} < F$, выполняется и найденную статистическую модель можно считать адекватной, т.е. уравнение адекватно описывает результаты эксперимента.

Таблица 4.4

Результаты расчета

Переменная	Значение коэффициента	Стандартная ошибка	t - статистика	P-значение
x_0	51,834375	0,092385909	561,0636444	1,14046E-19
x_1	41,378125	0,092385909	447,8835061	6,91568E-19
x_2	1,515625	0,092385909	16,40536972	1,92098E-07
x_3	0,521875	0,092385909	5,648859264	0,000482061
x_4	0,353125	0,092385909	3,822282017	0,00507324
x_1x_2	0,621875	0,092385909	6,73127541	0,000147869
x_1x_4	0,171875	0,092385909	1,860402752	0,099868815
x_2x_3	0,190625	0,092385909	2,063355779	0,072978574

Тогда уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$Y = 51,83 + 41,37x_1 + 1,52x_2 + 0,52x_3 + 0,35x_4 + 0,62x_1x_2 + 0,17x_1x_4 + 0,19x_2x_3$$

С введенными натуральными значениями переменных факторов математическая модель принимает следующий вид:

$$Y = -3,14 + 3,57V_1 + 0,1V_2 + 0,002V_3 + 0,045V_4 + 0,013V_1V_2 + 0,005V_1V_4 + 0,001V_2V_3$$

где 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.

Анализ величин коэффициентов уравнений регрессий позволил наглядно отобразить влияние рассматриваемых факторов на процесс коагуляции, оцениваемое по массе образующейся крошки каучука (рис.4.2).

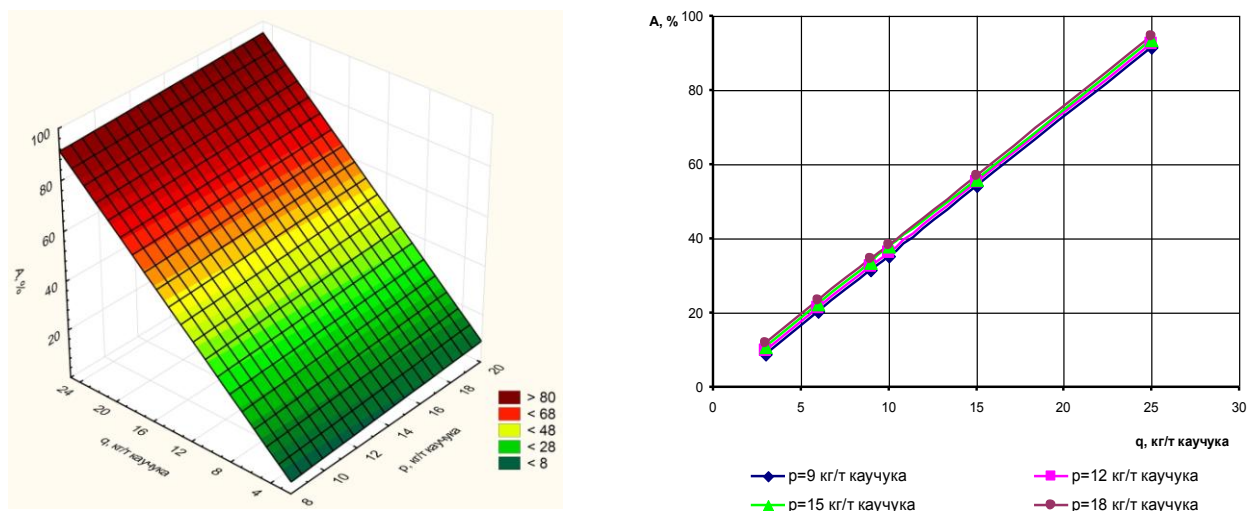


Рис.4.2. Влияние расхода хлорида магния (q, кг/т каучука) и расхода подкисляющего агента (p, кг/т каучука) на процесс коагуляции

Анализ величин и знаков коэффициентов уравнений регрессии позволяет сделать следующие выводы:

- зависимости величины Y от факторов являются преимущественно линейными;
- основное влияние оказывает расход хлорида магния. С ростом расхода хлорида магния увеличивается доля образующейся крошки каучука и достигает значений 90-98 %. Влияние остальных факторов в исследованном диапазоне величин значительно меньше.

2) Исследование процесса коагуляции латекса эмульсионного каучука в присутствии хлорида олова (IV).

Далее был составлен план эксперимента с помощью полного факторного эксперимента 2^3 для коагуляции латекса эмульсионного каучука (СКС-30 АРК) в присутствии хлорида олова (VI). Расширенная матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3 представлена в табл. 11

(приложения 2), а уравнение регрессии с коэффициентами парного и тройного взаимодействия имеет следующий вид:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12} x_1x_2 + b_{13} x_1x_3 + b_{123} x_1x_2x_3 \quad (4.4)$$

Членами регрессии третьего порядка можно пренебречь ввиду их незначительного влияния на выходную величину регрессии.

Тогда уравнение регрессии имеет вид:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12} x_1x_2 + b_{13} x_1x_3 \quad (4.5)$$

Матрица полного факторного эксперимента 2^3 представлена в табл. 12 (приложения 2). Значения варьированных факторов приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Значения варьируемых факторов

Фактор			Уровни фактора			Интервал варьи- рования
Параметры оптимизации	обозначение		верх- ний	ниж- ний	основ- ной	
	натураль- ное	кодиро- ванное				
Расход, кг/т каучука:						
- хлорида олова	V ₁	x ₁	12	0,5	6,25	5,75
- серной кислоты	V ₂	x ₂	10	2	6	4
Температура коагуляции, °С	V ₃	x ₃	80	2	41	39

Согласно составленной матрице было проведено на верхнем и нижнем уровнях варьируемых факторов $N = 2^3 = 8$ опытов. Полученные результаты расчета представлены в табл. 13-14 (приложения 2). Проверка адекватности проводилась с помощью дисперсионного анализа. Критерий Фишера $F=16655,0$. Полученное значение сравниваем с табличным значением критерия Фишера $F_{\text{табл.}}=2,8$. Условие $F_{\text{табл.}} < F$, выполняется и найденную

статистическую модель можно считать адекватной, т.е. уравнение адекватно описывает результаты эксперимента. Коэффициент b_{23} незначим. Тогда уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$Y = 58,88 + 35,22x_1 + 10,83x_2 - 4,67x_3 - 0,25x_1x_2 + 3,50x_1x_3$$

С введенными натуральными значениями переменных уравнение регрессии принимает вид:

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

где V_1 – расход хлорида олова (IV), кг/т каучука; V_2 – расход подкисляющего агента, кг/т каучука; V_3 – температура процесса, °C.

Анализ величин коэффициентов уравнений регрессий позволил наглядно отобразить влияние рассматриваемых факторов на процесс коагуляции, оцениваемое по массе образующейся крошки каучука (рис. 4.3).

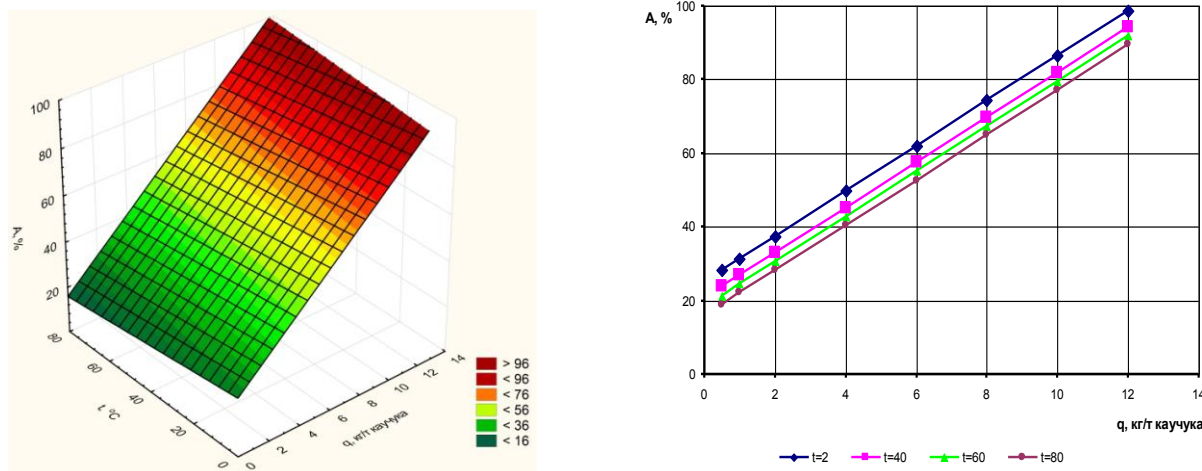


Рис. 4.3. Влияние расхода хлорида олова (IV) (q , кг/т каучука) и температуры (°C) на процесс коагуляции

Анализ величин и знаков коэффициентов уравнений регрессии позволяет сделать следующий вывод, что основное влияние оказывает расход хлорида олова (VI) и температура коагуляции. Причем наблюдается влияние данных факторов друг на друга, что подтверждают полученные

экспериментальные данные. Влияние остальных факторов в исследованном диапазоне величин значительно меньше.

С научной точки зрения и в какой-то степени практической, представляет интерес изучить процесс выделения каучука из латекса с применением хлоридов калия и лития. Хлорид натрия и магния изучен достаточно хорошо и находит применение в промышленности эмульсионных каучуков. В тоже время применение хлоридов калия и лития в процессах выделения каучуков из латексов практически не изучено.

Интерес к изучению возможности применения данных солей в процессе выделения каучука из латекса базируется на том, что:

- в электрохимическом ряду напряжений металлов литий обладает наиболее отрицательным потенциалом (-3,05), чем калий (-2,93) и натрий (-2,71) и, следовательно, более сильной восстановительной способностью;
- в лиотропном ряду щелочных металлов размер радиусов ионов изменяется довольно значительно от 68 для Li^+ до 98 для Na^+ и 132 пм для K^+ .

Этот факт должен повлиять на коагулирующую способность солей с этими катионами при действии на латексы.

Процесс коагуляции промышленного латекса проводили следующим образом [140]. В емкость, помещенную в термостат, загружали латекс эмульсионного каучука (сухой остаток 21,7 % мас.), термостатировали при заданной температуре в течение 10-15 минут и совмещали при постоянном перемешивании с определенными количествами водного раствора электролита. После введения коагулянта систему перемешивали ~ 1 минуту и вводили подкисляющий агент (~ 2,0 % мас. водный раствор серной кислоты) в количестве ~ 12 кг/т каучука, образовавшуюся крошку каучука отделяли от серума, промывали водой и сушили при 75-80 °С.

Эффективность коагулирующего действия солей оценивали гравиметрически (по относительному количеству образующейся крошки каучука) и визуально – по прозрачности серума.

Коагулирующее действие хлоридов лития, натрия и калия изучали также на модельном полистирольном латексе (ПСЛ), синтезированном на 4 массовых частях алкилсульфоната натрия. Определяли пороги быстрой коагуляции (ПБК) методом «минутной» мутности на нефелометре НФМ, согласно методике [8]. Оценка величин электрокинетических потенциалов полистирольного латекса с различными добавками всех трех электролитов проводили методом макроэлектрофореза на приборе Чайковского [8].

Данные по влиянию расхода коагулянта и температуры на массу образующейся крошки каучука представлены на рис. 4.4.

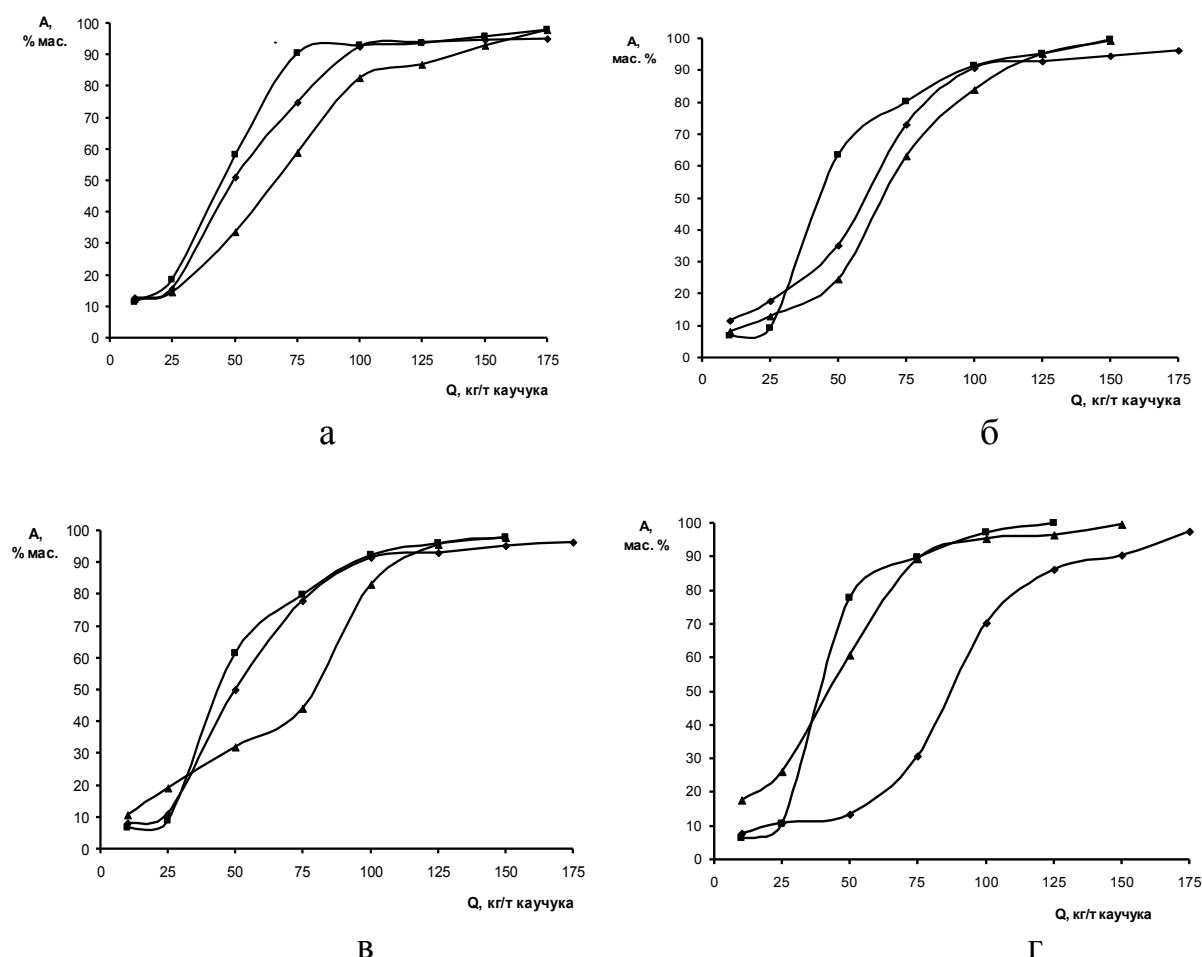


Рис. 4.4. Зависимость влияния температуры, расхода и природы коагулянта на полноту выделения каучука из латекса

Температура: а –20 °C; б –40 °C; в –60 °C; г –80 °C.

◆ – хлорид натрия; ■ – хлорид калия; ▲ – хлорид лития.

Радиус ионов Li^+ 68, и он больше сходен с магнием у которого радиус иона Mg^{+2} 66 пм, это так называемая диагональная периодичность.

Радиус ионов, пм:

Na^+ (98)	K^+ (132)	Li^+ (68)		
Mg^{+2} (66)	Al^{+3} (51)	H^+ (54)	Sn^{+4} (71)	Ca^{+2} (99)

Тогда, применяемый в качестве коагулянта хлорид лития, должен проявлять схожесть по своей коагулирующей способности с хлоридом магния, расход которого составляет 18-25 кг/т каучука. Однако реальный расход хлорида лития составил 125-150 кг/т каучука. Анализ полученных экспериментальных зависимостей представленных на рис. 4.4 показывает, что увеличение радиуса катиона металла от 68 для Li^+ до 132 пм - иона K^+ способствует заметному снижению расхода коагулянта. Так, при 20 °С и расходе хлоридов 80 кг/т каучука коагулирующая способность возрастает от 65 до 90 % при переходе от LiCl к KCl (табл. 4.8).

Установлено, что с увеличением расхода хлоридов во всех случаях повышается масса крошки каучука, выделяемой из латекса. Экспериментальные данные (табл. 4.6 - 4.7) свидетельствуют о том, что при повышении температуры коагуляции с 20 до 60 °С эффективность коагулирующего действия электролитов (при концентрации латекса 18,0 % мас.) практически не меняется. Проведенными исследованиями также установлено, что коагулирующая способность возрастает от хлорида лития к хлориду калия, что вероятнее всего связано с размерами гидратированных ионов. Полученные данные хорошо согласуются с теорией и результатами ранее проведенных исследований [211]. Как известно, одним из определяющих факторов процесса коагуляции латекса СКС-30 АРК при использовании в качестве коагулянтов неорганических солей щелочных металлов можно считать сжатие диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности латексных глобул, что приводит к падению устойчивости системы.

Таблица 4.6

Влияние расхода, природы коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

Расход коагулянта, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %					
	20 °C			40 °C		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
10	12,2	12,7	11,4	8,3	11,5	6,7
25	14,4	15,5	18,6	12,9	17,7	9,1
50	33,8	51,2	58,2	24,5	35,37	63,6
75	58,9	74,7	90,3	62,9	73,1	80,3
100	82,6	92,5	92,9	84,1	90,9	91,4
125	86,8	93,9	93,7	95,3	92,8	95,2
150	92,8	94,6	95,7	99,2	94,5	99,7

Таблица 4.7

Влияние расхода, природы коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

Расход коагулянта, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %					
	60 °C			80 °C		
	LiCl	NaCl	KCl	LiCl	NaCl	KCl
10	10,7	9,6	6,7	17,7	10,8	6,5
25	19,1	11,0	8,8	26,3	13,6	10,5
50	32,2	49,9	61,6	60,9	48,6	77,6
75	44,1	77,9	79,7	89,5	78,3	89,9
100	83,1	91,4	92,2	95,4	90,4	97,1
125	95,5	92,9	95,8	96,4	92,2	99,9
150	97,9	95,2	97,7	99,8	94,5	-

Данные, приведенные в табл. 4.7, свидетельствуют о том, что чем больше радиус катиона коагулянта, тем меньше значение ПБК и,

следовательно, более высокая коагулирующая способность хлорида щелочного металла, что вполне согласуется с данными теории Штерна [211]. Закономерность изменения величин ζ -потенциалов латекса в присутствии всех солей (табл. 4.8) также согласуется с теорией [212] и при всех добавках хлоридов (5, 20, 80 ммоль/л) наибольшим отрицательным значением электрокинетического потенциала обладает латекс с добавками хлорида лития, затем натрия, и, наконец, калия.

Таблица 4.8

Влияние радиуса катиона коагулянта на устойчивость и электрокинетический потенциал модельного полистирольного латекса

Коагулянт	Радиус иона, пм	Порог быстрой коагуляции, ммоль·л	Электрокинетический потенциал (ζ , мВ) в присутствии коагулянтов:		
			5 ммоль/л	40 ммоль/л	80 ммоль/л
LiCl	68	1008	45,6	40,2	31,1
NaCl	98	720	43,6	36,6	29,0
KCl	132	560	41,3	32,5	28,0

Причины этих изменений в лиотропных рядах связаны, во-первых, с тем, что радиус гидратированных ионов в этих рядах наибольший в случае самых маленьких ионов, в нашем случае это наблюдается для иона лития. Поэтому наилучшее вхождение в ДЭС будет наблюдаться у наименее гидратированного иона калия, который вызовет самое большое сжатие диффузной его части (ион калия). Во-вторых, наибольшая поляризуемость иона в этом ряду у калия, что приводит к дополнительному усилению сжатия ДЭС.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- увеличение радиуса катиона металла от 68 для Li^+ до 132 пм - иона K^+ способствует заметному снижению расхода коагулянта;

- увеличение количества вводимых коагулянтов приводит к снижению электрокинетического потенциала полистирольного модельного латекса;

- установлено, что чем больше радиус катиона коагулянта от 68 у Li^+ до 132 у K^+ , тем меньше значение порога быстрой коагуляции и, следовательно, более высокая коагулирующая способность хлорида металла. Наибольшей эффективностью коагулирующего действия на дивинилстирольный и модельный полистирольный латекс обладает хлорид калия;

- повышение температуры коагуляции с 20 до 80 °С практически не влияет на способность хлоридов щелочных металлов к выделению каучука из латекса.

С практической и научной точки зрения является целесообразным изучить процесс коагуляции в присутствии хлоридов цинка и олова (II). В табл. 4.9 представлены данные по влиянию расхода хлорида цинка и температуры на завершенность выделения крошки каучука.

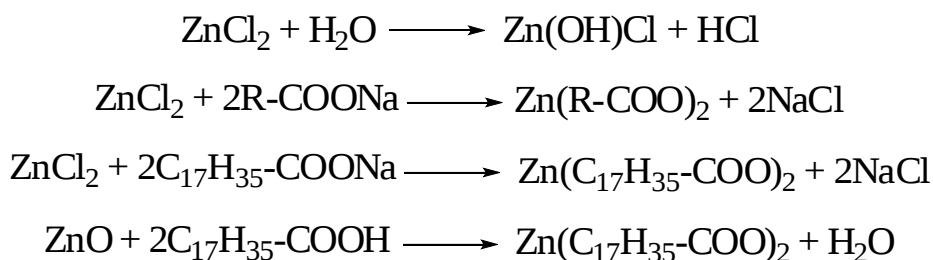
Таблица 4.9

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

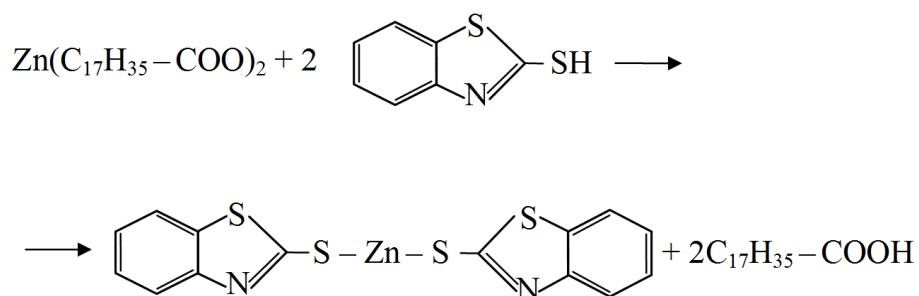
Расход ZnCl_2 , кг/т каучука	Выход крошки каучука, %		
	20 °С	40 °С	60 °С
3	18,2	21,2	21,3
5	25,3	31,2	31,5
10	42,3	48,2	49,0
15	69,5	71,3	72,3
20	81,3	83,2	84,0
25	90,3	91,6	91,8
30	95,6	96,2	97,3

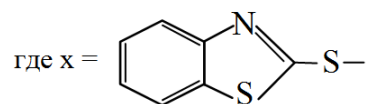
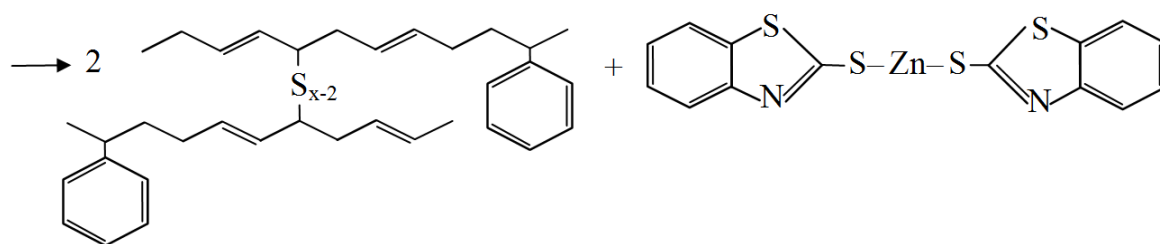
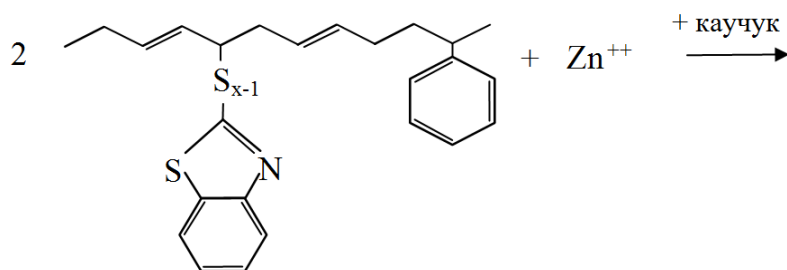
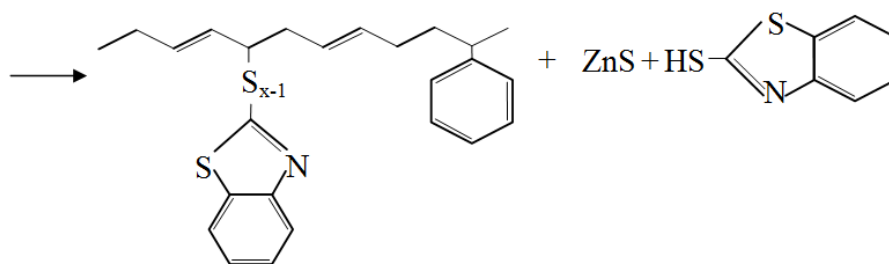
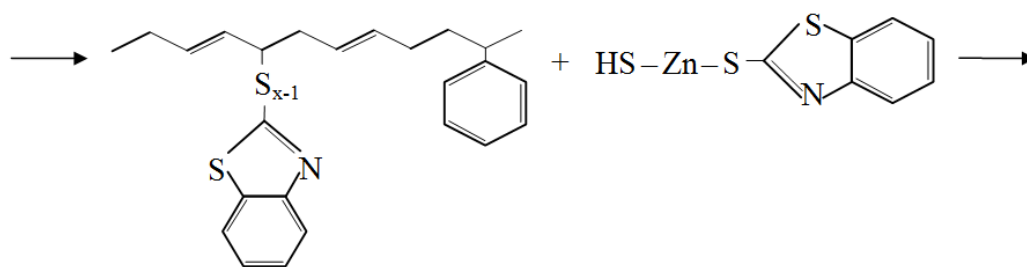
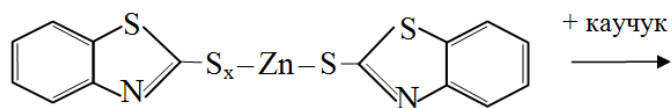
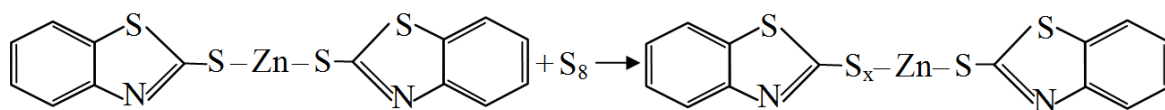
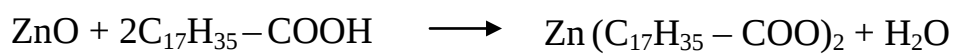
Анализ полученных экспериментальных данных показал, что применение хлорида цинка в качестве коагулянта позволяет снизить его расход, необходимый для полного выделения каучука из латекса, до 30 кг/т каучука, по сравнению с хлоридом натрия, расход которого достигает 150-200 кг/т каучука. В тоже время хлорид цинка может быть получен из отходов различных производств [213]. В процессе коагуляции хлорид цинка взаимодействует с компонентами эмульсионной системы с образованием цинковых солей жирных кислот, дрезинатов и др., которые будут захватываться образующейся крошкой каучука [214].

Схему реакций процесса коагуляции в присутствии хлорида цинка можно представить в следующем виде:



Как известно, в шинной и резинотехнической промышленности в качестве активаторов широко применяются оксиды металлов (оксид цинка), жирные кислоты (стеариновая, олеиновая и т.п.), а также металлические соли жирных кислот [215]. При использовании в качестве активатора оксида цинка + стеарат цинка наблюдается первый порядок реакции расходования серы, энергия активации снижается, а скорость сшивания возрастает. Полагают [216], что в действительности ускорителем в исследуемой системе является промежуточное соединение меркаптобензтиазол (2-МБТ), стеарат цинка и серы. Схема реакции вулканизации имеет вид:





Полагают, что при взаимодействии ускорителей вулканизации 2-меркаптобензтиазола (2-МБТ) и 2,2'-дibenзтиазола (МБТС) с Zn^{2+} в присутствии жирных кислот образуется цинк бензтиазол-2-тиолат (ZnМБТ). ZnМБТ затем реагирует с серой с образованием пертиомеркаптидов цинка, являющихся действительным агентом вулканизации [216]. В присутствии стеарата цинка процесс серной вулканизации происходит эффективнее и концентрация вулканизационных связей гораздо выше, чем в случае использования только стеариновой кислоты [217]. Причина этого заключается в большей доступности ионов цинка, которые ускоряют образование ZnМБТ и катализируют формирование вулканизационной сетки в ходе распада прекурсоров вулканизации [218]. Таким образом, для сохранения технологических свойств резиновых смесей, на основе каучука полученного с применением хлорида цинка, в рецептуре необходимо уменьшить эквивалентные количества цинковых белил и стеариновой кислоты.

На рис. 4.5 представлена зависимость влияния температуры и расхода хлорида олова (II) на выделение каучука из латекса.

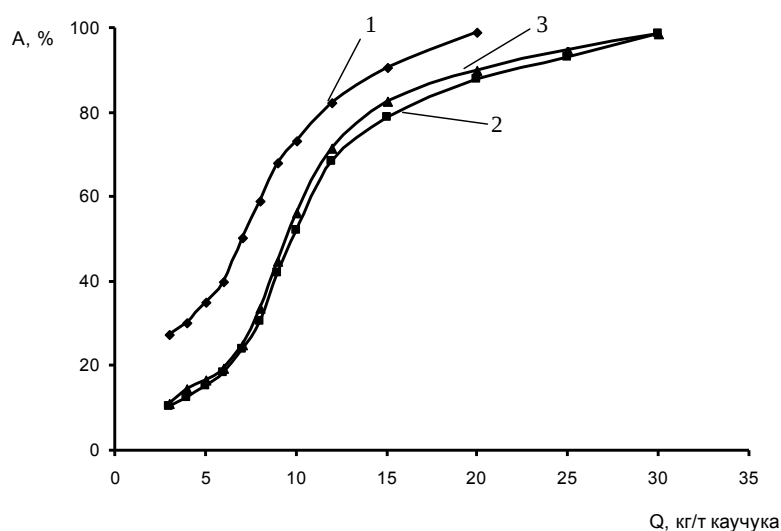


Рис. 4.5. Зависимость влияния температуры и расхода хлорида Sn(II) на выделение каучука из латекса

А, % – выход выделяемой крошки каучука. Q, кг/т каучука – расход коагулянта. Температура коагуляции:
1 – 2 °C; 2 – 40 °C; 3 – 80 °C

Применение хлорида олова (II), обладающего антибактериальным действием, в качестве коагулянта может быть перспективным в производстве тонкостенных пленочных латексных маканых изделий методом коагулянтного макания.

В табл. 4.10, 4.11 представлены физико-механические показатели вулканизатов и характеристика вулканизации резиновых смесей, приготовленных на основе каучука выделенного в присутствии хлоридов цинка и олова (II).

Таблица 4.10

Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе
каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Образец на основе каучука выделенного в присутствии:		
	NaCl	ZnCl ₂	SnCl ₂
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C): - резиновой смеси	57	58	57
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	8,1	8,2	9,6
Условная прочность при растяжении, МПа	22,8	23,0	23,2
Относительное удлинение при разрыве, %	620	620	625
Твердость по Шору А, у. ед.	57	60	58
Сопротивление раздиру, кН/м	53	55	54
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	73	72
Коэффициент старения (100°C, 72 ч): - по прочности - по относительному удлинению	0,44 0,33	0,46 0,32	0,45 0,34

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

Характеристики вулканизации резиновых смесей на основе
каучука СКС-30 АРК

Показатель	Образец на основе каучука выделенного в присутствии:		
	NaCl	ZnCl ₂	SnCl ₂
Минимальный крутящий момент, дН·м	7,5	7,8	7,6
Максимальный крутящий момент, дН·м	32,8	32,4	32,6
Время начала вулканизации, мин.	4,0	3,8	4,1
Оптимальное время вулканизации, мин	22,0	21,5	22,2
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	5,3	5,1	5,0

Таким образом, можно сказать, что применение в процессе выделения каучука из латекса в качестве коагулянтов хлоридов цинка и олова (II), не оказывает существенное влияние на физико-механические показатели вулканизатов.

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

4.3 Изучение влияния коагулянтов различной природы на показатели выделяемых каучуков

Анализ литературных данных по механизмам и процессам, протекающим при эмульсионной полимеризации, показывает, что латексные частицы содержат в своем составе макромолекулы, различающиеся значениями молекулярных масс. Следовательно, в одних латексных частицах могут содержаться преимущественно макромолекулы с невысоким значением средних молекулярных масс, в других с более высоким. В связи с этим, можно предположить, что разные латексные глобулы будут обладать

различной устойчивостью к действию коагулирующих агентов, т.е. их агрегативная устойчивость может быть различной. Поэтому для их коагуляции может требоваться различное количество солевых коагулирующих агентов, необходимых для полного выделения каучука из латекса.

Молекулярная масса полимера и его молекулярно-массовое распределение (ММР) являются одними из важнейших показателей, характеризующих полимерные материалы. Интерес к теоретическим и экспериментальным исследованиям ММР определяется тем, что наряду с химическим строением молекул, оно оказывает существенное влияние на свойства, в частности, реологические. С ростом молекулярной массы резко возрастает вязкость и концентрация растворов линейных полимеров и, одновременно, расширяется температурный интервал высокоэластичного состояния, а также другие макроскопические свойства полимеров. Средняя молекулярная масса и особенно вид ММР, в свою очередь, во многом определяют механические свойства полимеров. Значение молекулярной массы и вид ММР зависят от способа и условий получения полимера [141].

Наиболее распространенным, простым и доступным методом определения молекулярной массы полимеров в широкой области изменения значений молекулярной массы является вискозиметрический метод.

Наибольшее применение для определения вязкости растворов полимеров получили капиллярные вискозиметры. Измерение вязкости при помощи вискозиметра основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости из измерительного резервуара.

Штаудингер установил зависимость между вязкостью раствора полимера и его молекулярной массой и предложил следующее уравнение:

$$\eta_{\text{уд}} = K_n CM, \quad (4.6)$$

где M – молекулярная масса растворенного полимера;

K_n – константа для определенного полимера в определенном растворителе;

C – концентрация раствора, выраженная в граммах на 100 см³;

$\eta_{уд}$ – удельная вязкость, т. е. относительный прирост вязкости растворителя за счет растворенного вещества (полимера).

Согласно уравнению Марка – Хувинка значение молекулярной массы рассчитывается как:

$$\lg \overline{M}_v = \frac{1}{\alpha} \cdot \lg[\eta] - \frac{\lg K'}{\alpha} \quad (4.7)$$

В нашем случае принято $K=5,25 \cdot 10^{-4}$, что соответствует эмульсионному каучуку в диапазоне молекулярной массы $(200-400) \cdot 10^3$ [142]. Значения α лежат между 0,5 и 1,0, возрастая при переходе от термодинамически «плохого» к «хорошему» растворителю. Для эмульсионного каучука (СКС-30 АРК) в среде толуола при температуре 25 °С значение α составляет 0,66.

Средний размер частиц латекса определяли с использованием метода динамического светорассеяния на приборе Photocor Complex. Принцип работы спектрометра Photocor Complex основан на явлении динамического рассеяния света (метод фотонной корреляционной спектроскопии). Измерения корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света и интегральной интенсивности рассеяния позволяет находить размер дисперсных частиц в жидкостях и молекулярный вес полимерных молекул. Диапазон измеряемых размеров находится в пределах от единицы нанометров до 6 микрон. Средний радиус частиц изучаемого латекса составлял 32,3 нм (табл. 4.12, приложение 3). Среднюю молекулярную массу полимера определяли вискозиметрическим методом [140], а также методом гель-проникающей хроматографии.

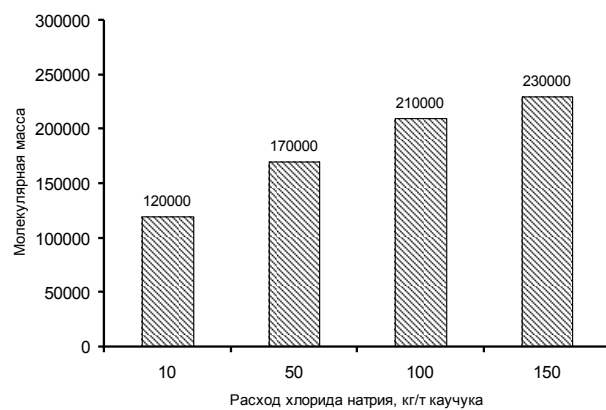
Характеристика полидисперсности латекса СКС-30 АРК

Номер пика	Площадь под пиком	Середина пика	Положение пика	Среднее стандартное отклонение
1	0,003	1,239	1,239	0,042
2	0,888	34,54	34,13	6,923
3	0,056	186,9	179,1	22,06
4	0,053	$3,2 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	3687

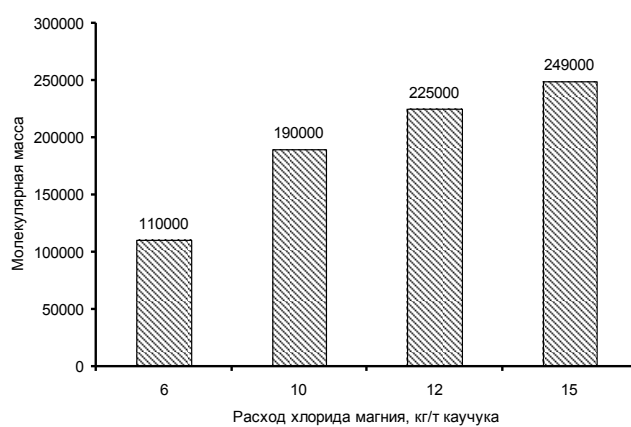
Для оценки молекулярно-массового распределения полимера проводили ступенчатую коагуляцию латекса в присутствии таких коагулянтов как хлорида натрия, магния, алюминия при их различных расходах. Влияние расхода и природы коагулянта на молекулярную массу выделяемого из латекса эмульсионного каучука (СКС-30 АРК) показано на рис. 4.6.

Анализируя экспериментальные данные по влиянию расхода коагулянта на молекулярную массу выделенного каучука можно отметить, что при малых расходах коагулирующих агентов (коагуляция не полная), в первую очередь происходит выделение латексных частиц, содержащих макромолекулы с невысокой средней молекулярной массой.

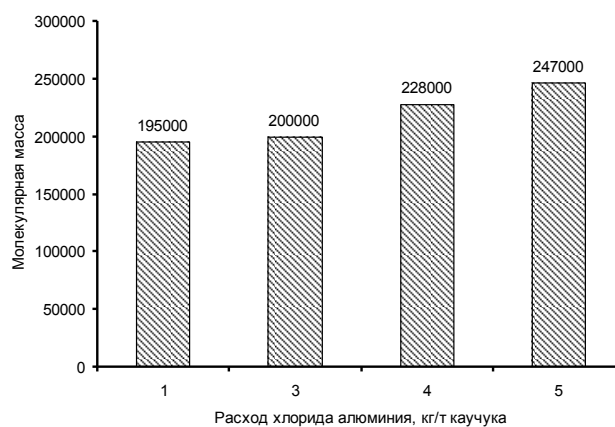
Дальнейшее повышение расхода хлоридов натрия, магния, алюминия приводит к выделению латексных частиц, содержащих макромолекулы с более высокой молекулярной массой. При расходе солевого коагулянта, обеспечивающего полное выделение каучука из латекса, достигается возможность коагуляции всех латексных частиц, с различными значениями молекулярных масс.



а



б



в

Рис. 4.6. Влияние расхода и природы коагулянта на молекулярную массу выделяемого из латекса эмульсионного каучука
а – хлорид натрия, б – хлорид магния, в – хлорид алюминия.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно заключить, что агрегативная устойчивость латексных частиц зависит от набора в них макромолекул, обладающих различными значениями молекулярных масс. Как известно [19], в ходе процесса полимеризации одновременно может происходить образование латексных частиц, содержащих макромолекулы с различными значениями молекулярных масс.

Одной из причин такого рода явления может служить наличие в исходных мономерях различных микропримесей, способных стимулировать конкурентный акт обрыва цепи при радикальной полимеризации, наряду с процессом роста цепи. Образовавшаяся полимерно-мономерная частица (ПМЧ), особенно с невысокой степенью превращения мономеров, которую можно условно назвать «неактивной», способна участвовать во вторичном акте полимеризационного процесса. Таким образом, чем больше наблюдается актов превращения «активная - неактивная» ПМЧ, тем больше в формирующейся латексной частице содержится макромолекул с невысокой молекулярной массой. И соответственно, чем меньше таких актов происходит, тем больше в формирующейся латексной частице содержится макромолекул с более высокой молекулярной массой. Полученная полидисперсная латексная система была исследована с целью определения среднего размера частиц латекса. Согласно данным табл. 4.12 можно сделать вывод о том, что изучаемый латекс СКС-30 АРК является полидисперсным. Следовательно, полидисперсность латексных частиц объясняет их различную агрегативную устойчивость, проявившуюся в процессах коагуляции. Это может быть связано также с тем, что при увеличении количества вводимого в латекс электролита величина энергетического барьера снижается в первую очередь у слабозаряженных латексных частиц, содержащих макромолекулы с более низкой молекулярной массой. При этом усиливается вероятность их слипания при столкновении. При введении коагулирующего агента в количестве, близком к максимальному (для полной коагуляции латекса), молекулярная масса выделенного каучука приобретает максимальное значение.

Различие в молекулярной массе выделяемого каучука в зависимости от природы коагулянта связано с тем, что при применении хлорида натрия полнота коагуляции достигается при его расходе 100-125 кг/т каучука, хлорида магния 15-20 кг/т каучука, а хлорида алюминия 4-5 кг/т каучука. В случае применения хлорида алюминия различие между значениями молекулярных масс минимально, в связи с тем, что полнота коагуляции достигается ранее, и дальнейшее увеличение расхода хлорида алюминия приводит к переизбытку его в системе.

Аналогичные данные были получены и методом гель-проникающей хроматографии на приборе ВЭЖХ система Knauer серия Smartline. Полученные хроматограммы представлены на рис. 1-5 (приложение 4).

Вулканизаты, полученные на основе каучука выделенного из латекса, при малых расходных нормах коагулянта обладают невысокими прочностными показателями (табл. 4.13).

Таблица 4.13

Влияние расхода хлорида магния на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на основе СКС-30 АРК

Показатели	ТУ 38.40355-99 на каучук марки СКС-30 АРК	Расход хлорида магния, кг/т каучука:			
		6	10	15	20
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С): - каучука	51±5	47	51	54	55
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	не менее 13	12,0	13,3	13,8	14,2
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22,5	21,2	22,3	23,6	24,1
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 420	580	550	520	510
Твердость по Шору А, у. ед.	-	52	54	56	57
Соппротивление раздиру, кН/м	-	47	49	51	54

Необходимо отметить, что прочностные показатели вулканизатов возрастают с увеличением дозировки коагулянта и достигают максимального значения при полном выделении каучука из латекса.

Таким образом, впервые установленная взаимосвязь между расходом электролита и средней молекулярной массой выделяемого полимера позволит сократить количество некондиционного каучука за счет проведения оценки его качества на одной из промежуточных стадий технологического процесса.

4.4 Разработка технологических приемов введения многофункциональных добавок в каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией

4.4.1 Разработка технологических приемов введения волокнистых добавок

В последние годы большое внимание с научной и прикладной точки зрения обращено на получение композитов, содержащих добавки, на стадии производства полимерных материалов. Введение добавок на одной из стадий производства полимеров позволяет достичь не только равномерного распределения добавки в объеме каучуковой матрицы, но и оказать положительное влияние на технологический процесс, снизить потери каучука в виде мелкодисперсной крошки с промывными водами из цехов выделения, увеличить производительность, повысить показатели вулканизатов, снизить загрязнение окружающей среды. Одной из таких добавок, достаточно широко используемой в шинной и резинотехнической промышленности, является волокно [219-221].

Волокна в реальных промышленных масштабах вводят в состав резиновых смесей на стадии их приготовления [59]. Однако такой способ ввода не позволяет достичь равномерного распределения наполнителя в объеме получаемого композита. Для обеспечения равномерного распределения волокна в объеме полимерной матрицы и увеличения связи волокно – полимерная матрица целесообразно волокнистую добавку

подвергнуть дополнительной обработке [23, 25, 25]. Более эффективно введение волокнистых добавок в латекс. В связи с этим было изучено несколько способов ввода волокна в латекс эмульсионного каучука. Использовали три вида волокон природное (хлопковое), искусственное (вискозное), химическое (капроновое) (рис. 3.1).

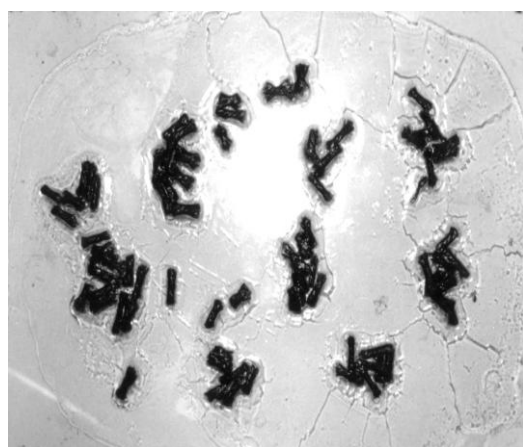
Волокнистую добавку – хлопковое волокно - вводили: (сухим); смоченное водой; смоченное раствором таллового мыла; смоченное раствором коагулянта; и раствором подкисляющего агента. Размер волокнистой добавки и ее дозировку выдерживали постоянными: 5 мм и 10 кг/т каучука, для контрастности было выбрано хлопковое волокно, окрашенное в черный цвет.

Равномерность распределения волокон в полимере исследовали по следующей методике: отбирали пробу латекса эмульсионного каучука СКС-30 АРК, и вводили волокнистую добавку по одному из описанных выше способов и после перемешивания полученную дисперсию выливали на стекло. Стекло, с латексноволокнистой дисперсией, помещали в сушильный шкаф и обезвоживали до образования латексной пленки с включениями хлопкового волокна. Влияние способа ввода волокон на их распределение в каучуке оценивали с использованием оптического микроскопа по равномерности распределения его на просвет в латексной пленке, а в случае ввода с подкисляющим агентом по срезу получаемой крошки каучука. Данные представлены на рис. 4.7.

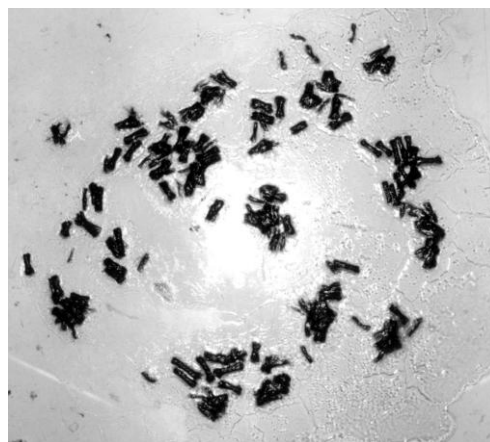
Из рис. 4.7 видно, что образцы, полученные при введении хлопкового волокна в латекс без какой-либо предварительной обработки (сухим) или с водой не позволяет получить однородные по составу композиты. Волокна в латексе спутываются и образуют агломераты, которые в дальнейшем при перемешивании прилипают к перемешивающему устройству.

Введение волокон в виде дисперсии в водном растворе таллового мыла оказывает более благоприятное воздействие на равномерность распределения волокна в объеме латекса. Видно, что волокна располагаются отдельно друг от друга в композите, не образуя скоплений. Введение волокна в растворе

коагулянта приводит к получению композита с достаточно высокой степенью однородности распределения волокна [222].



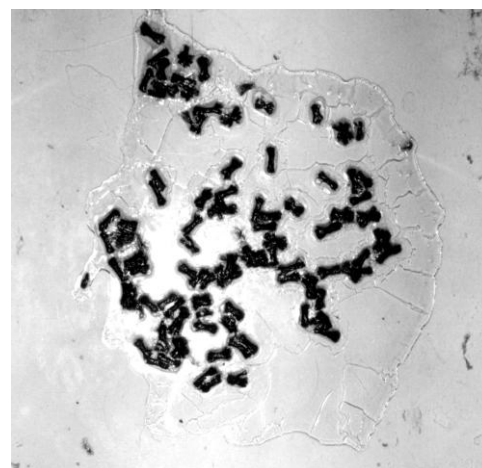
а



б



в



г

Рис. 4.7. Влияние способа ввода волокон на их распределение в каучуке

Способ ввода волокон:

а – сухие; б – смоченные водой; в – смоченные раствором таллового мыла;
г – смоченные раствором коагулянта.

Оценку равномерности распределения волокна в полимере при введении волокна в виде дисперсии с подкисляющим агентом проводили по срезам получаемого каучука. Отмечено, что при введении волокна данным способом достигается равномерное его распределение в объеме полимера, без образования скоплений.

Исходя из выше изложенного, можно сделать вывод, что введение волокна сухим или с водой не целесообразно. Поэтому в дальнейших

исследованиях эти способы введения волокна в каучуковые композиты не использовали. Для дальнейших исследований, были выбраны следующие способы ввода волокнистой добавки: с раствором таллового мыла (5 % мас.), с коагулянтom (раствор хлорида натрия –24 % мас.) и с подкисляющим агентом (2 % мас.), как наиболее рациональные. Однако ввод волокна в растворе таллового мыла приводит к перерасходу поверхностно-активных веществ (ПАВ), поэтому наиболее целесообразно вводить волокно с коагулянтom или подкисляющим агентом.

Ниже представлен цикл исследований по влиянию способов ввода волокнистых добавок на процесс выделения каучука СКС-30 АРК из латекса и выход крошки каучука.

1) Хлопковое волокно

Данные по влиянию способа ввода и содержания хлопкового волокна (при длине 2 мм) на процесс выделения каучука из латекса представлены в табл. 4.14 – 4.16. Аналогичные данные, полученные и при содержании хлопкового волокна 3 и 7 кг/т каучука (приложение 5, табл. 1, 2), и при других изучаемых длинах (5, 10 мм).

Таблица 4.14

Влияние способа ввода хлопкового волокна (1 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтom	с раствором серной кислоты
25	8,9	11,6	9,4	11,1
50	21,4	20,7	16,9	20,4
75	32,8	32,4	28,3	31,4
100	62,7	45,3	40,5	42,5
125	80,6	92,1	91,8	88,1
150	93,4	94,0	95,7	99,0

Таблица 4.15

Влияние способа ввода хлопкового волокна (5 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	13,5	8,7	11,5
50	21,4	19,6	15,5	19,7
75	32,7	28,7	25,8	29,3
100	62,7	40,2	40,3	45,9
125	80,6	79,6	85,8	82,8
150	93,4	93,0	96,6	97,5

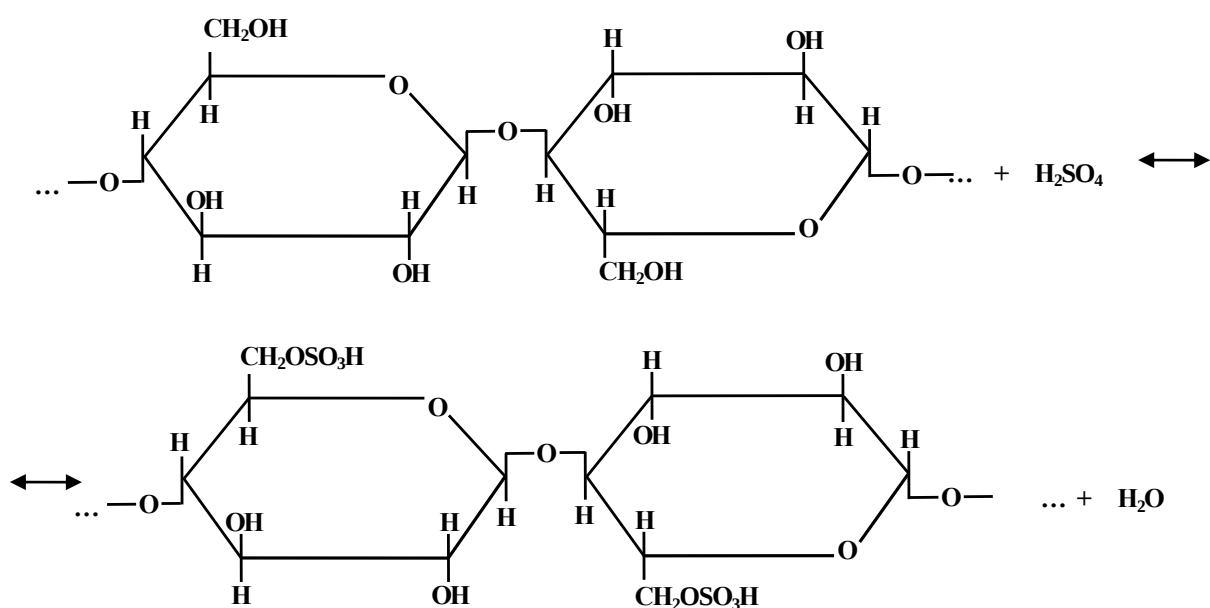
Таблица 4.16

Влияние способа ввода хлопкового волокна (10 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	12,8	9,9	13,3
50	21,4	20,5	16,0	20,3
75	32,8	31,9	27,4	29,2
100	62,7	45,3	40,7	43,3
125	80,6	82,4	84,1	80,3
150	93,4	97,9	96,4	95,1

Анализ полученных данных показал, что ввод волокнистой добавки с раствором таллового мыла, положительно отражается на процессе распределения волокна в латексе, однако сопровождается дополнительными материальными и экономическими затратами.

Положительный эффект, отмеченный при введении хлопкового волокна с раствором серной кислоты, может быть связан с тем, что основной компонент этих волокон - целлюлоза, способна образовывать с серной кислотой кислые эфиры следующего строения:



Введение волокна с серной кислотой приводит к увеличению выхода крошки каучука. Это, может быть связано с тем, что в процессе выделения каучука из латекса в присутствии волокнистой добавки образуется меньше мелкодисперсной крошки каучука и, следовательно, уменьшаются ее потери на стадиях отделения серума и промывки. Кроме того, наблюдаемое увеличение выхода крошки каучука может быть связано с дополнительным вхождением в его состав волокна [223, 224]. Данная реакция обратима, так как сернокислые эфиры целлюлозы легко подвергаются гидролизу [32]. Таким образом, в водном растворе между серной кислотой и хлопковым волокном, содержащим до 98 % целлюлозы, будет существовать динамическое равновесие. Это и способствует более равномерному

распределению данного волокна в объеме подкисляющего агента, и соответственно, в полимере.

Обработка экспериментальных данных на ЭВМ позволила получить уравнения, описывающие влияние способа ввода и содержания волокнистой добавки на процесс выделения каучука из латекса (где $Y_{\text{без добавки}}$ - ненаполненный образец, $Y_{\text{т. м.}}$ - введение волокна с раствором талового мыла, $Y_{\text{к. а.}}$ - введение волокна совместно с коагулянтном, $Y_{\text{с. к.}}$ - введение волокна с раствором подкисляющего агента - серной кислоты, x - расход коагулирующего агента).

$$Y_{\text{без добавки}} = -1,27 + 0,58 \cdot x - 9,96 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 + 1,70 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 6,46 \cdot 10^{-7} \cdot x^4$$

при содержании хлопкового волокна 1 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = -80,39 + 6,55 \cdot x - 0,15 \cdot x^2 + 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,12 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = -60,54 + 4,95 \cdot x - 0,11 \cdot x^2 + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,08 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = -74,98 + 6,06 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,21 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,60 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании хлопкового волокна 3 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = -61,41 + 5,16 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,07 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,20 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = -63,46 + 5,23 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,07 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,18 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = -61,93 + 5,29 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,11 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,32 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании хлопкового волокна 5 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = -49,31 + 4,48 \cdot x - 0,10 \cdot x^2 + 9,30 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,76 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = -17,58 + 1,76 \cdot x - 0,04 \cdot x^2 + 3,57 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 1,04 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = -36,61 + 3,36 \cdot x - 0,07 \cdot x^2 + 6,95 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,08 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании хлопкового волокна 7 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = -52,09 + 4,57 \cdot x - 0,10 \cdot x^2 + 9,47 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,89 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = -59,06 + 4,99 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,28 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = -62,90 + 5,46 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,16 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,49 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании хлопкового волокна 10 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = -43,42 + 3,95 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,16 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,46 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = -47,72 + 4,11 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,80 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,67 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = -42,95 + 3,98 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,22 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,44 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

2) Вискозное волокно

Результаты исследований по влиянию способа ввода и содержания вискозного волокна (при длине 2 мм) на выделение каучука из латекса представлены в таблице 4.17 – 4.19. Аналогичные данные полученные и при содержании вискозного волокна 3 и 7 кг/т каучука (табл. 3, 4, приложение 5) и при других изучаемых длинах (5, 10 мм).

Таблица 4.17

Влияние способа ввода вискозного волокна (1 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	11,5	8,7	12,6
50	21,4	21,9	20,7	23,1
75	32,8	31,9	26,4	31,6
100	62,7	41,2	42,1	44,3
125	80,6	85,1	88,0	83,6
150	93,4	96,1	95,9	99,7

Таблица 4.18

Влияние способа ввода вискозного волокна (5 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	11,8	9,9	10,6
50	21,3	19,6	22,9	21,8
75	32,7	34,0	22,9	31,5
100	62,7	47,7	43,2	50,6
125	80,6	79,8	82,8	83,2
150	93,4	91,6	97,2	96,9

Таблица 4.19

Влияние способа ввода вязкого волокна (10 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянт	с раствором серной кислоты
25	8,9	13,2	11,6	11,7
50	21,3	21,5	19,6	20,3
75	32,7	30,0	28,2	29,0
100	62,7	49,4	40,4	44,4
125	80,6	77,3	88,5	81,5
150	93,4	93,4	96,8	95,2

Анализ полученных данных показал, что применение выше рассматриваемых способов ввода вязкого волокна в каучук носит аналогичный эффект, как и в случае хлопкового волокна [225, 226].

Математическое описание экспериментальных данных позволило получить уравнения, описывающие влияние способов ввода и содержания волокна на выход крошки каучука:

при содержании вязкого волокна 1 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = - 80,71 + 6,44 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,69 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = - 73,52 + 5,74 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,11 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,27 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = - 65,01 + 5,41 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,09 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании вязкого волокна 3 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = - 57,95 + 4,65 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,70 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,54 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = - 64,16 + 5,01 \cdot x - 0,11 \cdot x^2 + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,05 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = - 43,95 + 4,02 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,51 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,58 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании вязкого волокна 5 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = - 16,65 + 1,87 \cdot x - 0,04 \cdot x^2 + 3,81 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 1,16 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = -132,40 + 9,99 \cdot x - 0,28 \cdot x^2 + 1,87 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 5,38 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = -46,32 + 3,88 \cdot x - 0,08 \cdot x^2 + 7,37 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,16 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании вискозного волокна 7 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = -74,74 + 5,84 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,11 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,27 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = -60,52 + 4,85 \cdot x - 0,11 \cdot x^2 + 9,46 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,79 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = -70,94 + 5,52 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,11 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании вискозного волокна 10 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = -27,47 + 2,85 \cdot x + 0,06 \cdot x^2 - 6,11 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 1,87 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = -63,77 + 5,31 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,06 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,10 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = -52,95 + 4,56 \cdot x - 0,10 \cdot x^2 + 9,32 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,78 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

3) Капроновое волокно

Результаты по влиянию способа ввода и содержанию капронового волокна (при длине 2 мм) на процесс выделения каучука из латекса представлены в табл. 4.20 - 4.22. Аналогичные данные полученные и при содержании капронового волокна 3 и 7 кг/т каучука (табл. 5, 6, приложение 5) и при других изучаемых длинах (5, 10 мм).

Таблица 4.20

Влияние способа ввода капронового волокна (1 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором талового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	12,2	6,8	10,6
50	21,3	20,1	19,4	21,1
75	32,7	32,8	30,0	30,9
100	62,7	71,8	80,3	40,1
125	80,6	74,3	94,0	90,2
150	93,4	95,1	97,6	99,5

Таблица 4.21

Влияние способа ввода капронового волокна (5 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	10,2	9,0	9,8
50	21,3	22,1	18,9	20,6
75	32,7	31,3	24,5	32,6
100	62,7	48,1	41,1	36,8
125	80,6	85,8	85,5	74,9
150	93,4	92,5	97,2	99,6

Таблица 4.22

Влияние способа ввода капронового волокна (10 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	9,6	8,8	10,5
50	21,3	21,6	15,3	24,0
75	32,7	33,9	28,9	31,6
100	62,7	41,9	44,9	48,6
125	80,6	82,4	87,2	84,8
150	93,4	94,1	97,0	98,2

Введение капронового волокна с серной кислотой приводит к небольшому повышению выхода крошки каучука. Это может быть связано с тем, что амидные группы макромолекул капрона могут взаимодействовать с молекулами серной кислоты [227]. Возможность применения четвертичных солей аммония для выделения каучуков из латексов показано в ряде опубликованных работ [194, 228]. С этим вероятнее всего и связано повышение выхода крошки каучука и снижение расхода солевого компонента.

Анализ полученных данных показал, что применение выше рассматриваемых способов ввода капронового волокна [229-231] в каучук носит аналогичный эффект, как и в случае хлопкового и вискозного волокна.

С помощью математической обработки получены уравнения по влиянию способа ввода и содержания капронового волокна на процесс коагуляции, имеющие следующий вид:

при содержании капронового волокна 1 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = 72,05 - 4,31 \cdot x + 0,09 \cdot x^2 - 7,04 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 1,82 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = - 86,59 + 6,46 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,24 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,65 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = - 96,76 + 7,57 \cdot x - 0,17 \cdot x^2 + 1,49 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,39 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании капронового волокна 3 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = 87,16 - 5,28 \cdot x + 0,11 \cdot x^2 - 7,56 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 1,80 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = - 21,13 + 1,85 \cdot x - 0,04 \cdot x^2 + 3,99 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 1,25 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = - 76,13 + 5,99 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,13 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,27 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании капронового волокна 5 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = - 64,33 + 5,18 \cdot x - 0,11 \cdot x^2 + 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,05 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = - 66,75 + 5,36 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,19 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = - 78,40 + 6,05 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,11 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,16 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании капронового волокна 7 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = - 4,07 + 0,79 \cdot x - 0,01 \cdot x^2 + 1,55 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 5,46 \cdot 10^{-7} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = - 66,52 + 4,93 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,17 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,23 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = - 78,48 + 6,34 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,69 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при содержании капронового волокна 10 кг/т каучука:

$$Y_{\text{т. м.}} = - 70,94 + 5,49 \cdot x + 0,12 \cdot x^2 - 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,96 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{к. а.}} = - 29,49 + 2,69 \cdot x - 0,06 \cdot x^2 + 6,09 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 1,91 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{\text{с. к.}} = - 68,70 + 5,47 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,04 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,07 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

На основе данных уравнений можно рассчитать выход крошки каучука для технологического процесса в зависимости от способа ввода волокнистой добавки.

Исходя из выше изложенного, можно сделать вывод, что наилучшим способом ввода волокнистой добавки в каучук является его введение с коагулянтom или с подкисляющим агентом на завершающей стадии процесса коагуляции [232, 233]. Поэтому в дальнейших исследованиях используется именно эти способы ввода волокон. На рис. 4.8 (а, б, в) представлены фотоснимки по влиянию природы волокна на совместимость их с каучуковой матрицей при введении с подкисляющим агентом на завершающей стадии процесса коагуляции, сделанные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380 LV.

Данные изображения получены в режиме вторично-электронной эмиссии. Для предотвращения термического разрушения образцов и электрической зарядки под действием электронного пучка на образцы было предварительно осаждено покрытие золота толщиной 10 нм. Из рис. 4.8 видно, что при использовании разработанных способов ввода волокнистой добавки в каучук, волокно распределяется внутри каучуковой матрицы, что способствует улучшению адгезии между полимером и волокном, а это в дальнейшем должно положительно отразиться на физико-механических свойствах получаемых композитов.

Следует отметить, что наилучшее смачивание наблюдается в случае применения хлопкового и вискозного волокна, что связано с их строением и

структурой. Природное и искусственное волокно имеет развитую поверхность и большую величину влагопоглощения.

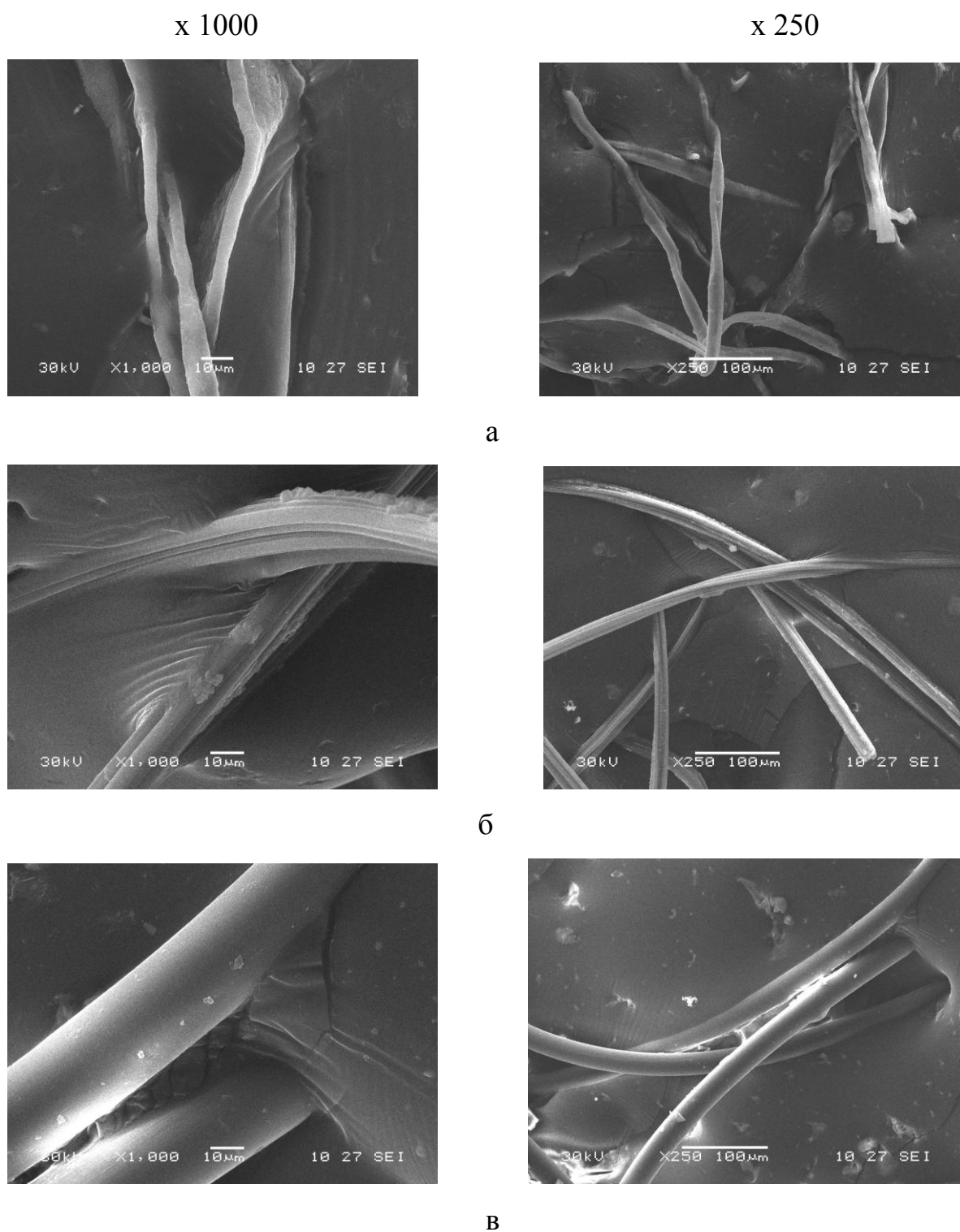


Рис. 4.8. Влияние природы волокон на совместимость с каучуковой матрицей

Волокна: а – хлопковое; б – вискозное; в – капроновое.

Учитывая тот факт, что NaCl как коагулянт постепенно вытесняется другими коагулянтами из процесса выделения каучука из латекса, представляет интерес изучить способы ввода волокнистых добавок в латекс эмульсионного каучука в присутствии других коагулянтов, в частности, солей поливалентных металлов. Сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных при различных способах ввода волокна, с использованием в качестве коагулянтов хлоридов натрия, магния, кальция, алюминия и олова (+4) (табл. 4.23) показал, что наиболее перспективным является ввод волокна с коагулянтом или с подкисляющим агентом на завершающей стадии процесса выделения каучука из латекса - в случае использования NaCl (24 % мас.), MgCl₂ (10 % мас.), CaCl₂ (10 % мас.) и AlCl₃ (10 % мас.), и с коагулянтом - в случае применения SnCl₄ (10 % мас.) (т.к. в случае его применения не требуется подкисления коагулируемой системы).

Аналогичные данные были получены и при использовании в качестве добавки вязкого и капронового волокна.

Таблица 4.23

Влияние способа ввода волокон на выделения каучука из латекса
в присутствии различных коагулянтов

Способ ввода волокна	Расход коагулянта, кг/т каучука				
	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃	SnCl ₄
Сухим	250	25	30	9	9
Смоченное:					
– водой;	250	25	27	9	9
– раствором таллового мыла;	250	25	25	9	9
– раствором коагулянта;	255	30	30	9	10
– раствором серной кислоты.	230	21	20	9	9

Примечание: волокнистая добавка – хлопковое волокно с длиной 2 мм и содержанием 5 кг/т каучука.

Аналогичные данные были получены и для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

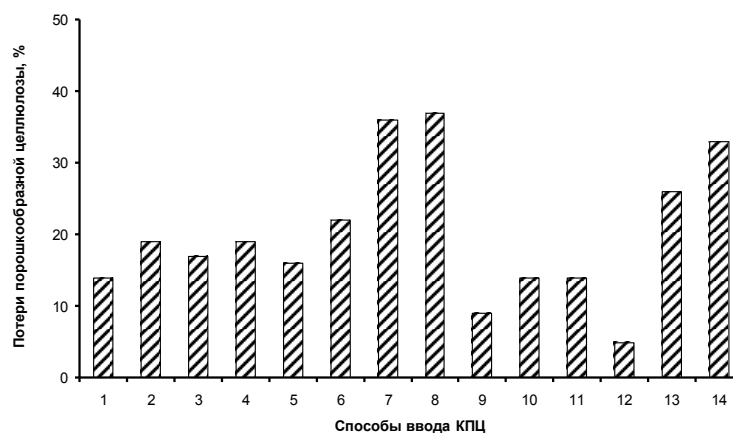
Таким образом, для дальнейших исследований в качестве коагулянтов выбраны хлорид натрия – как классический коагулянт, хлорид магния – как применяемый в промышленных масштабах (бишофит) и хлорид алюминия – как обладающий наименьшим расходом.

4.4.2 Разработка технологических приемов введения порошкообразных целлюлозных добавок

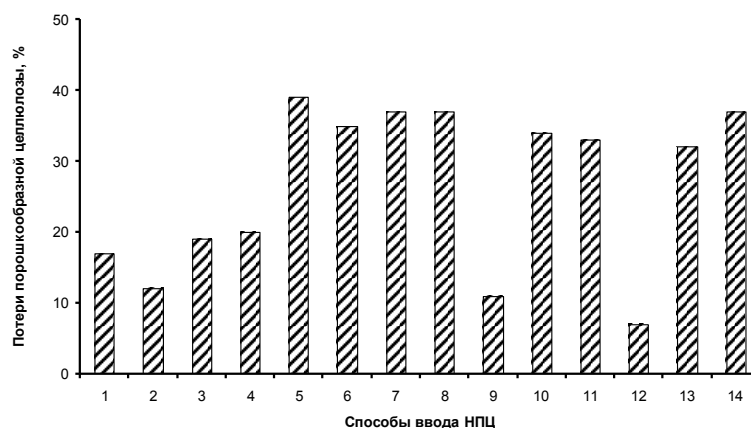
Полноту коагуляции при использовании порошкообразных добавок и МКЦ в технологическом процессе и полноту их вхождения в состав образующейся каучуковой крошки определяли как визуально, так и гравиметрическим методом. Количество порошкообразной добавки невошедшей в состав образующейся крошки каучука оценивали после отделения его от водной фазы (серума) методом фильтрования. Отделенную от водной фазы порошкообразную добавку снимали с фильтра и высушивали. По разности между введенной в процесс коагуляции порошкообразной добавкой и отделенной от водной фазы, судили о ее содержании в крошке каучука.

С практической точки зрения представляется интересным начать исследования с более низких дозировок порошкообразной добавки (от 30 до 100 кг/т каучука), и выяснить, влияет ли способ ввода на полноту вхождения порошкообразных добавок в образующуюся крошку каучука. В эксперименте были использованы КПЦ, НПЦ и МКЦ с дозировками 30, 50, 70, 100 кг/т каучука. Все рассматриваемые способы ввода порошкообразных целлюлозных добавок проводили с использованием: латекса эмульсионного каучука СКС-30 АРК, в качестве коагулянта водного раствора хлорида натрия с концентрацией 24 % мас., и подкисляющего агента – водного раствора серной кислоты с концентрацией 1-2 % мас.

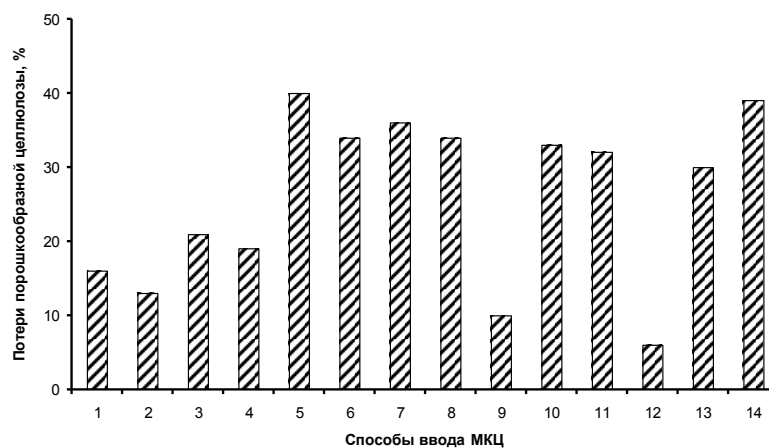
На рис. 4.9 представлены диаграммы зависимости по влиянию способа ввода порошкообразной целлюлозы (50 кг/т каучука) на полноту совмещения ее с выделяемой из латекса крошкой каучука [234-237].



а



б



в

Рис. 4.9. Влияние способа ввода порошкообразной целлюлозы (50 кг/т каучука) на полноту совмещения ее с выделяемой из латекса крошкой каучука

Ввод: а – КПЦ; б – НПЦ; в – МКЦ.

- 1 - (латекс, порошок) + NaCl + серн. к-та
- 2 - (латекс, порошок) + NaCl + серум pH=2-3
- 3 - (латекс, порошок) + NaCl + серум pH=4-5 + серн. к-та
- 4 - (латекс + NaCl) + порошок + серн. к-та
- 5 - (латекс + NaCl) + порошок + pH=2-3
- 6 - (латекс + NaCl) + порошок + pH=4-5 + серн. к-та
- 7 – латекс + NaCl + (1/3 серума pH=2-3 + порошок) + 2/3 серума pH=2-3
- 8 - латекс + NaCl + (1/3 серум pH=4-5 + порошок) + 4/5 серум pH=4-5 + серн. к-та
- 9 – (порошок, латекс) + NaCl + серн. к-та
- 10 – (порошок, латекс) + NaCl + серум pH=2-3
- 11 – (порошок, латекс) + NaCl + серум pH=4-5 + серн. к-та
- 12 - латекс + (NaCl + порошок) + серн. к-та
- 13 – латекс + (NaCl + порошок) + серум pH=2-3
- 14 - латекс + (NaCl + порошок) + серум pH=4-5 + серн. к-та

Порошкообразные целлюлозные добавки вводили следующими способами:

1) Латекс помещался в емкость, содержащую порошкообразную целлюлозную добавку в сухом виде и при перемешивании последовательно вводили коагулирующий и подкисляющий агенты. Экспериментальные данные о количестве не вошедшей порошкообразной целлюлозной добавки в состав получаемого композита в случае применения в качестве подкисляющего агента водного раствора серной кислоты представлены на рис.4.9, способ под цифрой 1, в качестве подкисляющего агента серума с pH=2-3 – способ под цифрой 2, в качестве подкисляющего агента серума с pH=4-5 (и добавлением серной кислоты в количестве необходимом для полной коагуляции) – способ под цифрой 3.

2) В латекс добавляли коагулирующий агент, после чего вводили порошкообразную целлюлозную добавку и добавляли подкисляющий агент. В случае применения в качестве подкисляющего агента водного раствора серной кислоты – способ под цифрой 4, в качестве подкисляющего агента серума с pH=2-3 – способ под цифрой 5, а серума с pH=4-5 (и добавлением

серной кислоты в количестве необходимом для полной коагуляции) – способ под цифрой 6.

3) В латекс добавляли коагулянт. Затем вводили порошкообразную целлюлозную добавку, диспергированную в подкисляющем агенте в количестве 1/3 от общей подачи в процесс, и далее после перемешивания вводили остальное количество 2/3 подкисляющего агента. В случае использования в качестве подкисляющего агента серум с $\text{pH}=2-3$ – способ под цифрой 7, а серума $\text{pH}=4-5$ – способ под цифрой 8.

4) Порошкообразная целлюлозная добавка вводилась в латекс в сухом виде, после чего добавляли коагулянт. В случае применения в качестве подкисляющего агента водного раствора серной кислоты – способ под цифрой 9, в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=2-3$ – способ под цифрой 10, а серума с $\text{pH}=4-5$ – способ под цифрой 11.

5) Порошкообразную целлюлозную добавку предварительно диспергировали в водном растворе коагулянта и смешивали с латексом. Затем вводили подкисляющий агент - водный раствор серной кислоты – способ под цифрой 12. В случае применения в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=2-3$ – способ под цифрой 13, а серума с $\text{pH}=4-5$ – способ под цифрой 14.

Аналогичные данные были получены и при других дозировках порошкообразных целлюлозных добавок в интервале рассматриваемых [238].

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что ввод КПЦ, НПЦ и МКЦ целесообразно осуществлять с раствором коагулянта. Во всех случаях следует отметить, что при дозировке порошкообразных целлюлозных добавок до 50 кг/т каучука они полностью входят в состав образующейся крошки каучука, и отсутствуют в водной фазе (серуме и промывных водах), оставшейся после выделения каучука из латекса. При повышении дозировки порошкообразных целлюлозных добавок от 50 до 100 кг/т каучука наблюдается их потери в водной фазе от 5 до 10 %, соответственно. При введении КПЦ с дозировкой более 70 кг/т каучука

Figure 1 consists of two SEM images, (a) and (b), showing the surface morphology of the epoxy resin matrix. Image (a) is a low-magnification SEM image (x250) showing a rough, porous surface structure with various sized particles and fibers embedded in the matrix. The scale bar is 100 μm. Image (b) is a high-magnification SEM image (x1000) showing a similar surface morphology with a scale bar of 10 μm. Both images include technical data at the bottom: 30kV, X1,000, 10 μm, 10 27 SEI for (a) and 30kV, X250, 100 μm, 10 27 SEI for (b).

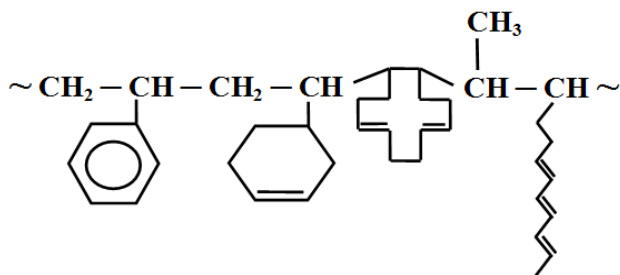
146

Как видно из рис. 4.10 порошкообразная целлюлозная добавка, введенная в каучук разработанным способом (совместно с коагулянтom), равномерно распределяется в полимерной матрице. Аналогичные данные были получены и для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

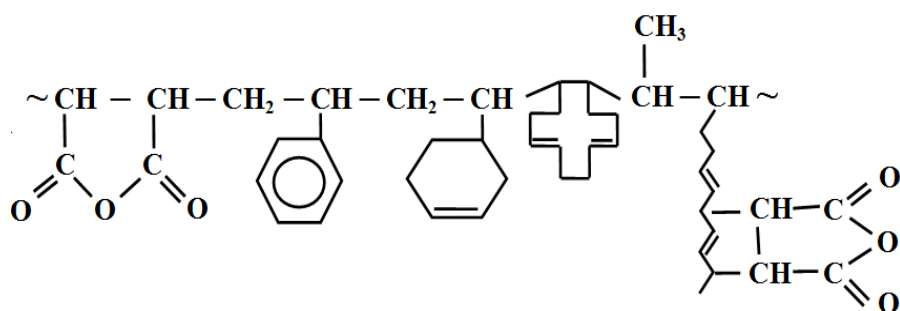
4.4.3 Разработка технологических приемов введения олигомерных добавок

Как было показано в работах [163, 164], на основе отходов и побочных продуктов нефтехимических производств (со)полимеризацией в растворе или массе в присутствии как ионных, так и радикальных инициаторов могут быть получены полимерные материалы с достаточно высоким выходом. Перспективным направлением можно считать получение на основе стиролсодержащих олигомеров (ССО), синтезированных из отходов и побочных продуктов нефтехимических производств, искусственных водных дисперсий с использованием тонкого механического диспергирования раствора исходного олигомера в водной фазе, содержащей в качестве стабилизаторов поверхностно-активные вещества, с последующей отгонкой растворителя и с вводом полученной дисперсии в латекс на завершающей стадии процесса коагуляции. Возможность такой модификации была показана в работах [177, 178]. Для получения водной олигомерной дисперсии (ОД) использовали ССО; ССО, модифицированный малеиновым ангидридом (ССО МА); ССО, подвергнутый высокотемпературной обработке гидропероксидом пинана (ССО ГП) и масло ПН-6 [239-242]. Структурные формулы олигомеров имеют вид:

- ССО, синтезированного из отходов и побочных продуктов нефтехимии ($\overline{M}_n = 1200$; $\overline{M}_w = 6830$; $\overline{M}_v = 4420$; $\overline{M}_z = 84173$);



- ССО, модифицированного МА ($\overline{M}_n = 1180$; $\overline{M}_w = 20450$; $\overline{M}_v = 13011$; $\overline{M}_z = 185080$);



- высокотемпературная обработка ССО ГП сопровождается снижением молекулярной массы, что свидетельствует о протекании процессов окислительной деструкции, приводящей к образованию кислородсодержащих функциональных групп. ($\overline{M}_n = 720$; $\overline{M}_w = 890$; $\overline{M}_v = 850$; $\overline{M}_z = 1260$).

Стабильная дисперсия на основе олигомеров в воде в присутствии эмульгаторов получалась при помощи коллоидной мельницы, представляющей собой роторно-пульсационный аппарат объемом 500-700 см³ с частотой вращения ротора до 6 000 об/мин. В качестве эмульгаторов использовалось мыло на основе диспропорционированной канифоли и лейканола (ТУ 38.103261-80).

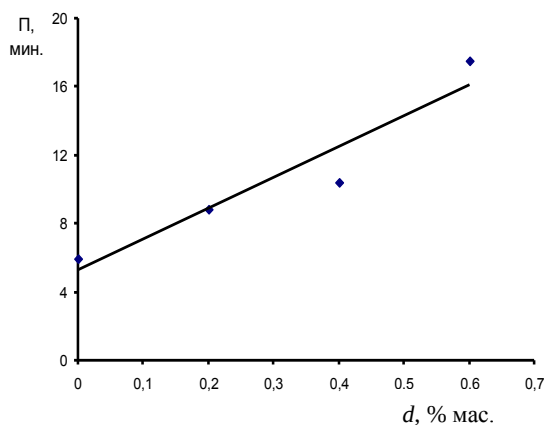
Для получения водных ОД и олигомерноантиоксидантных дисперсий (ОАД) на основе ССО и масла ПН-6, олигомер и масло растворяли в ароматическом растворителе – толуоле (ГОСТ 5789) до концентрации раствора 35-50 % мас. Ограничение по верхнему пределу концентрации раствора олигомеров объясняется их высокой вязкостью, что затрудняет

получение дисперсии. Отгонка растворителя из полученной водной олигомерной дисперсии осуществлялась на выпарной установке под вакуумом (70-150 мм рт. ст.) при температуре 75-85 °С. После удаления растворителя и других легколетучих компонентов, полученная водная олигомерная дисперсия, охлаждалась до температуры 18-22 °С, сухой остаток после отгонки растворителя водной ОД составляет 32-39 %. При диспергировании в водной фазе модифицированных олигомеров стабильная дисперсия образуется без дополнительного использования растворителя. Стабильную эмульсию на основе ССО МА можно получить и без дополнительного введения ПАВ, а за счет его эмульгирования в 2 % мас. растворе гидроксида калия или натрия. Полученная дисперсия имела сухой остаток 32 - 39 %.

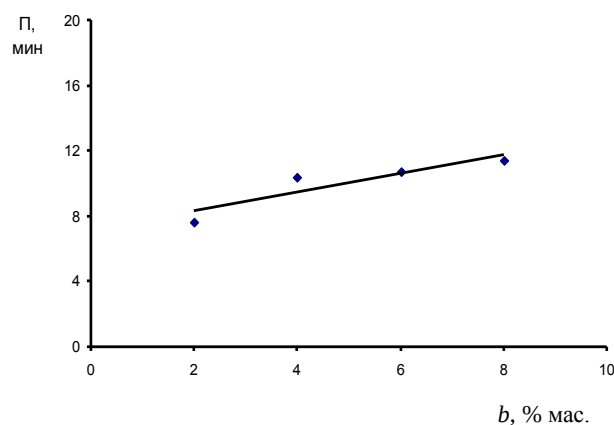
Для получения водной ОД в качестве эмульгаторов использовали растворы канифольного мыла и лейканола. На стабильность получаемой дисперсии большое влияние оказывают содержание эмульгаторов и условия диспергирования (скорость и продолжительность перемешивания, используемое оборудование и др.)

Изучение влияния содержания растворов канифольного мыла, лейканола, и продолжительности перемешивания на устойчивость получаемой дисперсии осуществляли с помощью планирования эксперимента по плану латинского квадрата 4-го порядка [144] (табл. 2.2), предусматривающего изменение ряда наиболее существенных параметров данного процесса (приложение 6, табл. 1), в котором основными факторами являются: *A* – дозировка раствора лейканола (0,3-0,5 % мас.), % мас. (*d*); *B* – дозировка раствора канифольного мыла (3-5 % мас.), % мас. (*b*); *C* – продолжительность перемешивания, ч (*τ*); *D* – природа волокнистой добавки (*d*); *y_j* – устойчивость дисперсии, мин (*И*).

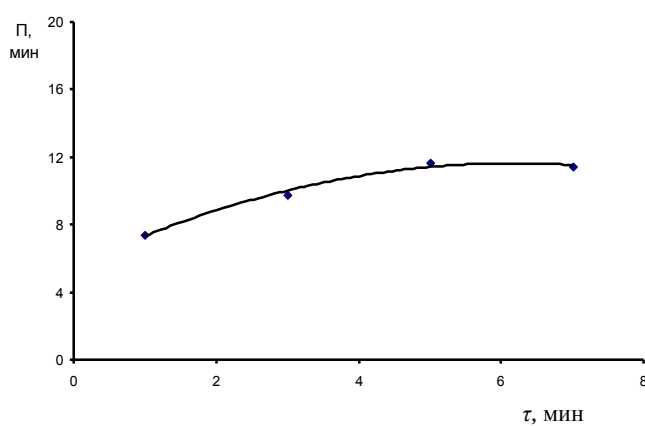
Графические зависимости среднегеометрических значений устойчивости дисперсии, полученной на основе ССО, от факторов *A*, *B*, *C* представлены на рис. 4.11.



а



б



в

Рис. 4.11. Зависимости устойчивости дисперсии (P , мин) на основе ССО от различных факторов
а – фактор A (дозировка раствора лейканола); б – фактор B (дозировка раствора канифольного мыла); в – фактор C (продолжительность перемешивания).

Аналогичные данные были получены и при использовании дисперсий на основе ССО МА, ССО ГП, масла ПН-6 [243, 244]. Конкретное регрессионное уравнение для расчета устойчивости дисперсии после соответствующей математической обработки экспериментальных результатов по программе и полученным среднегеометрическим значениям по факторам (рис. 4.11) имеет вид:

$$Y_P = 0,01(18,18 \cdot d + 5,25) \cdot (0,58 \cdot b + 7,14) \cdot (-0,16 \cdot \tau^2 + 1,98 \cdot \tau + 5,52)$$

Корреляционное отношение $R = 0,839$. По плану эксперимента наиболее оптимальный вариант получения водной ОД, приготовленной на основе ССО или масла ПН-6, обладающей удовлетворительной устойчивостью к расслоению, при содержании эмульгатора - канифольного мыла $\sim 6,0$ % мас., лейканола $\sim 0,5$ % мас. (на олигомер), и времени перемешивания 4 ч. Уменьшение дозировки канифольного мыла до 5,0 % мас. приводит к снижению стабильности получаемой дисперсии.

В ранее опубликованных работах [177, 178] была показана возможность применения полимерных материалов на основе отходов нефтехимии для приготовления не только водной ОД, но и водной олигомерноантиоксидантной дисперсии (ОАД) с последующим её вводом в латекс эмульсионного каучука на завершающей стадии процесса выделения. Поэтому, далее была приготовлена с использованием вышеприведенной рецептуры водная ОАД с использованием антиоксидантов аминного или фенольного типа (ВТС-150 соответствует по качеству ТУ 38.103613-86С, ВС-30 А – ТУ 38.40344-88, Агидол-2 – ТУ 38.101617-80) этой целью в ССО, ССО МА, ССО ГП и масло ПН-6, вводили расчетные количества антиоксиданта - агидол-2 (1 % мас. на каучук), и диспергировали до получения однородного композита. После чего на основе полученной смеси готовили водную дисперсию.

Изучение влияния содержания растворов канифольного мыла, лейканола и продолжительности перемешивания, на устойчивость получаемой водной ОАД осуществляли с помощью планирования эксперимента по плану латинского квадрата 4-го порядка [144] (табл. 2.2), предусматривающего изменение ряда наиболее существенных параметров данного процесса. По плану латинского квадрата 4х4 было установлено, что можно получить водную ОД, приготовленную на основе ССО МА и ССО ГП, обладающую удовлетворительной устойчивостью к расслоению, при содержании эмульгатора - канифольного мыла $\sim 5,0$ % мас., лейканола $\sim 0,6$ % мас., и времени перемешивания 3 ч (приложение 6, табл. 2-4). В табл. 4.24 представлены режимы получения стабильных олигомерноантиоксидантных дисперсий в воде на основе немодифицированных и модифицированных ССО.

Таблица 4.24

Режимы получения стабильных олигомерноантиоксидантных дисперсий в воде

Стиролсодержащий олигомер (ССО)	Условия получения стабильных ОАД в воде			Уравнение регрессии, оценивающее устойчивость дисперсии к расслоению Y – устойчивость дисперсии, мин
	дозировка (% мас.) на олигомер		Время перемешивания ч (τ)	
	канифольного мыла, (d)	лейканола, (b)		
без модификации	5,5	0,5	4,0	$Y = 0,01(18,18d + 5,25) \cdot (0,58b + 7,14) \cdot (-0,16\tau^2 + 1,98 \tau + 5,52)$
масло ПН-6	6,0	0,5	5,0	$Y = 0,01(1,03d + 6,82) \cdot (0,65b + 6,46) \cdot (-0,07 \tau^2 + 0,95 \tau + 7,25)$
модифицированный МА	5,0	0,6	3,0	$Y = 0,04(25,10d + 8,74) \cdot (-0,19b^2 + 2,41b + 9,65) \cdot (-0,14 \tau^2 + 2,46\tau + 8,65)$
обработанный ГП	5,0	0,6	3,0	$Y = 0,01(19,01d + 5,08) \cdot (-0,18b^2 + 2,04b + 5,17) \cdot (-0,07\tau^2 + 1,42\tau + 5,51)$

Аналогичные данные были получены и для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

4.5 Основные закономерности влияния многофункциональных добавок на процесс получения эластомерных композиций

4.5.1 Изучение влияния волокнистых добавок на процесс получения эластомерных композиций

В эксперименте по получению кинетических кривых и оценке влияния природы, длины и содержания волокнистой добавки на выход крошки каучука был реализован план греко-латинского квадрата 4-го порядка [144,145] (приложение 7, табл. 1), в котором основными факторами являются: *A* – длина волокна, мм (*l*); *B* – содержание волокнистой добавки, кг/т каучука (*b*); *C* – расход хлорида натрия, кг/т каучука (*q*); *D* – природа волокнистой добавки (*d*); y_j - значения выхода крошки каучука, % (*A*).

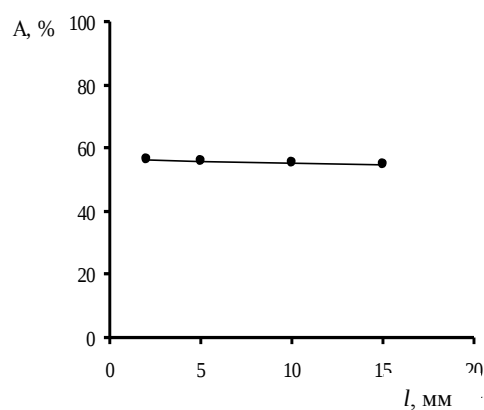
Анализ данных, представленных на рис. 4.12, показывает на то, что длина, дозировка и природа волокна (факторы *A*, *B* и *D*) в заданных интервалах практически не оказывают влияния на выход крошки каучука.

Наиболее существенное влияние на полноту выделения каучука из латекса оказывает расход коагулянта (фактор *C*).

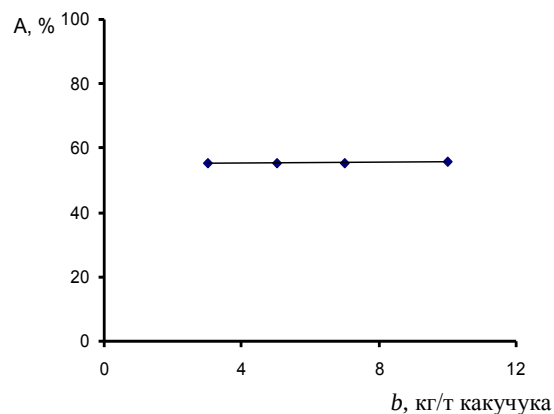
Конкретное регрессионное уравнение для расчета выхода крошки каучука после соответствующей математической обработки экспериментальных результатов по программам и полученным среднегеометрическим значениям по факторам (рис. 4.20) имеет вид:

$$Y_{\text{вых}} = 5,80 \cdot 10^{-6} \cdot (56,56 - 0,11 \cdot l) \cdot (55,01 + 1,07 \cdot b) \cdot (-45,14 + 0,95 \cdot q) \times (54,32 + 0,54 \cdot d)$$

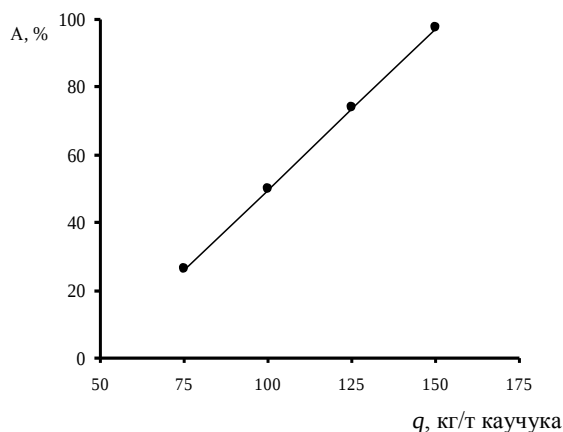
Корреляционное отношение составляет $R=0,999$.



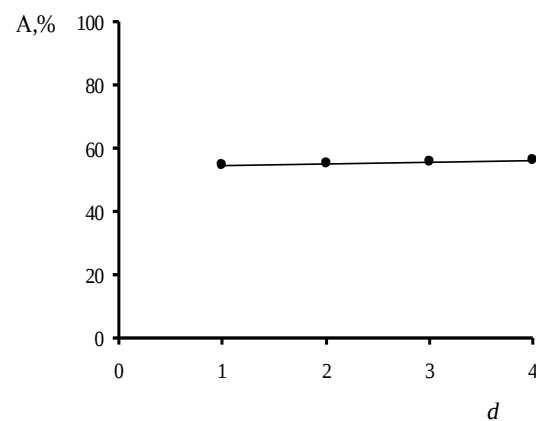
а



б



в



г

Рис.4.12 Зависимость выхода крошки каучука ($A, \%$) от технологических факторов

а – фактор А (длины волокна); б – фактор В (содержания волокна);

в – фактор С (расхода коагулянта); г – фактор D (природа волокна).

Оптимальными условиями процесса коагуляции смеси латекса с волокнистыми добавками можно считать длину волокна (l_1, l_2) 2-5 мм; содержание волокна на каучук ($b_1 - b_3$) 3 – 7 кг/т каучука; расход хлорида натрия (q_4) 150 кг/т каучука. При этих значениях выход волокнокаучукового композита составляет $\sim 99 \%$. Экспериментальные результаты из параллельно поставленных опытов в выбранных условиях составляют 95-97

%, что свидетельствует о хорошей сходимости результатов эксперимента и расчета.

Для того чтобы выявить влияние отдельных факторов друг на друга, было подробно изучено влияние каждого вида волокнистой добавки на полноту выделения каучука (марки СКС-30 АРК) из латекса.

1) Хлопковое волокно

В эксперименте по получению кинетических кривых и оценке влияния дозировки и длины хлопкового волокна на выход крошки каучука был реализован план латинского квадрата 4-го порядка [144] (приложение 7, табл. 2), в котором основными факторами являются: A – длина волокна, мм (l); B – содержание волокнистой добавки, кг/т каучука (b); C – расход хлорида натрия, кг/т каучука (q); D – природа волокнистой добавки (d); y_j – значения выхода крошки каучука, % (A). Анализ графических данных (рис. 4.13) показывает, что увеличение длины волокна (фактор A) приводит к незначительному снижению выхода крошки каучука.

Это можно объяснить тем, что с увеличением длины волокна возрастает вязкость композиции, которая приводит к уменьшению способности волокон захватывать мелкую крошку каучука. Содержание хлопкового волокна в латексе (фактор B) приводит к незначительному увеличению выхода крошки каучука. Расход коагулянта (фактор C) также оказывает существенное влияние.

Конкретное регрессионное уравнение для расчета выхода крошки каучука после соответствующей математической обработки экспериментальных результатов по программам и полученным среднегеометрическим значениям по факторам (рис. 4.13) имеет вид:

$$Y_{\text{вых}} = 3,43 \cdot 10^{-4} \cdot (59,81 - 0,71 \cdot l) \cdot (51,97 + 3,30 \cdot b) \cdot (-48,59 + 0,97 \cdot q)$$

Корреляционное отношение составляет $R = 0,999$. Оптимальными условиями процесса коагуляции смеси латекса с хлопковым волокном можно считать длину волокна (l_1, l_2) 2-5 мм; содержание хлопкового волокна на

каучук ($b_1 - b_3$) 3 – 7 кг/т каучука; расход хлорида натрия (q_4) 150 кг/т каучука. При их значениях выход волокнокаучукового композита составляет ~ 97 %.

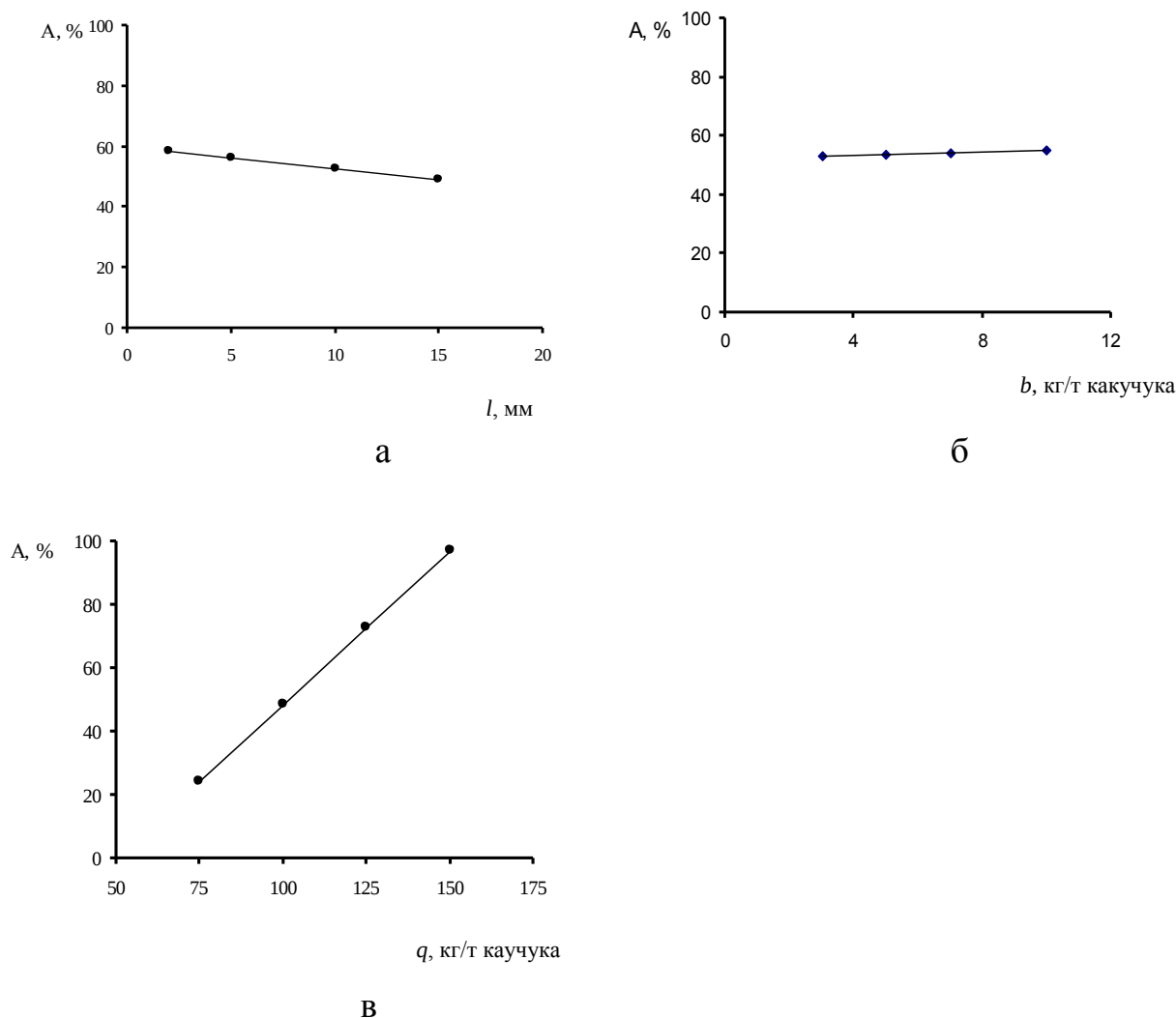


Рис.4.13. Зависимость выхода крошки каучука (A , %) от технологических факторов

а – фактор A (длина волокна); б – фактор B (содержание волокна);
в – фактор C (расход коагулянта).

В дальнейшем с помощью планирования эксперимента по схеме латинских квадратов 4х4 (представленных в приложении 7, табл. 3, 4) было изучено влияние длины и содержания вязкого и капронового волокна и расхода коагулянта на процесс выделения каучука из латекса. Конкретные регрессионные уравнения для расчета выхода крошки каучука после

соответствующей математической обработки экспериментальных результатов по программам и полученным среднегеометрическим значениям по факторам имеют вид:

в присутствии вискозного волокна:

$$Y_{\text{ВЫХ}} = 3,12 \cdot 10^{-4} \cdot (58,29 - 0,21 \cdot l) \cdot (58,62 - 3,17 \cdot b) \cdot (-42,69 + 0,94 \cdot q)$$

Корреляционное отношение $R=0,999$.

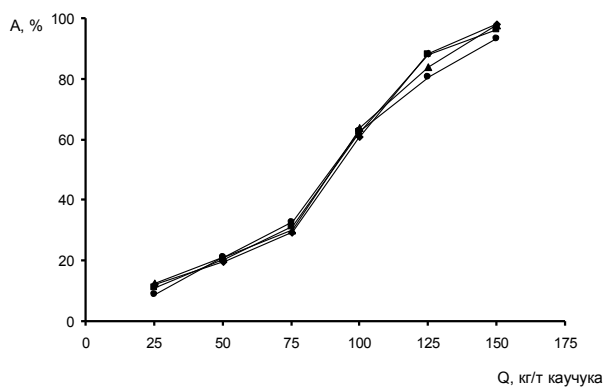
в присутствии капронового волокна:

$$Y_{\text{ВЫХ}} = 3,08 \cdot 10^{-4} \cdot (56,71 + 0,042 \cdot l) \cdot (57,94 - 1,43 \cdot b) \cdot (-45,21 + 0,97 \cdot q)$$

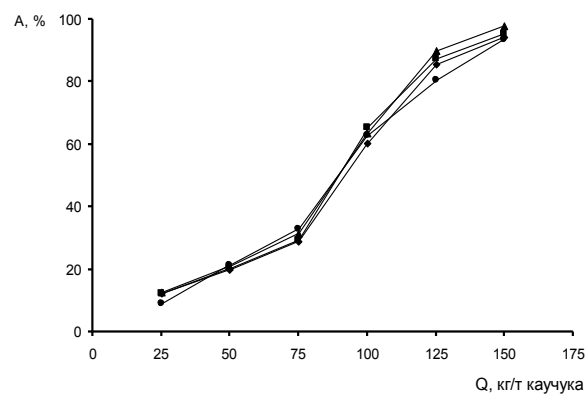
Корреляционное отношение $R=0,999$. Таким образом, наилучшими условиями процесса коагуляции смеси латекса бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК с вискозным и капроновым волокном можно считать длину волокна (l_1, l_2) 2-5 мм; содержание волокна на каучук ($b_1 - b_3$) 3 – 7 кг/т каучука; расход хлорида натрия (q_4) 150 кг/т каучука. При их значениях выход волокнокаучукового композита составляет ~ 98 - 99 %.

Для более полной оценки влияния волокнистой добавки на процесс выделения каучука исследуемых марок из латекса по экспериментальным данным были построены зависимости влияния содержания, длины и расхода хлорида натрия на выход крошки каучука. Для этого использовали хлопковое, вискозное и капроновое волокно длиной 2, 5, 10 мм и содержанием 1; 3; 5; 7; 10 кг/т каучука. На рис. 4.14 – 4.16 представлены зависимости влияния содержания (3, 7 кг/т каучука), длины (2,5 10 мм) и расхода хлорида натрия на выход крошки каучука для марок СКС-30 АРК, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15.

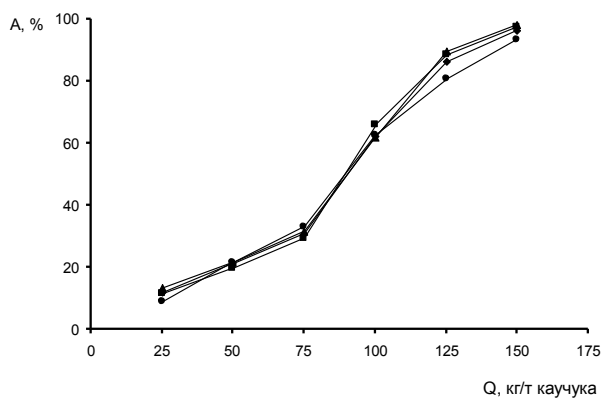
Аналогичные зависимости были получены и при использовании эмульсионных каучуков марки СКС-30 АРКПН, СКС-30 АРКМ-27, и при содержании хлопкового, вискозного и капронового волокна 1; 5; 10 кг/т каучука.



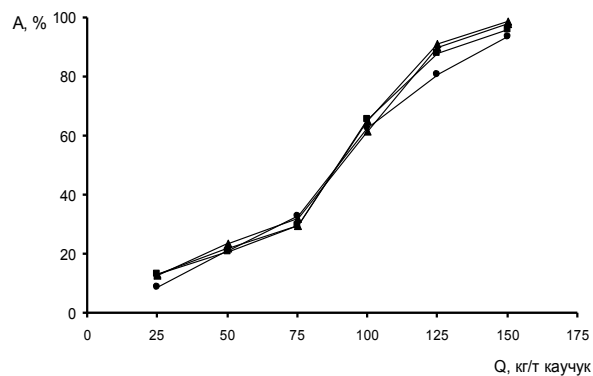
а



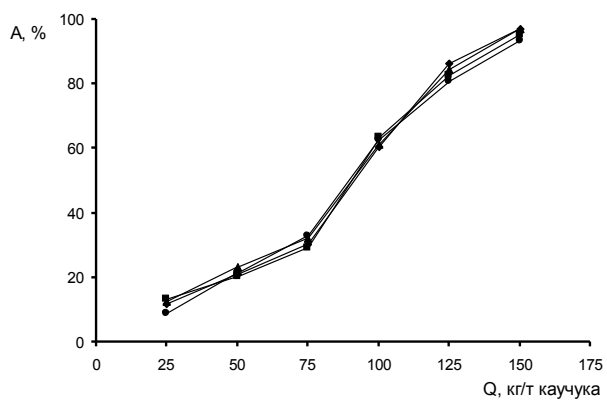
б



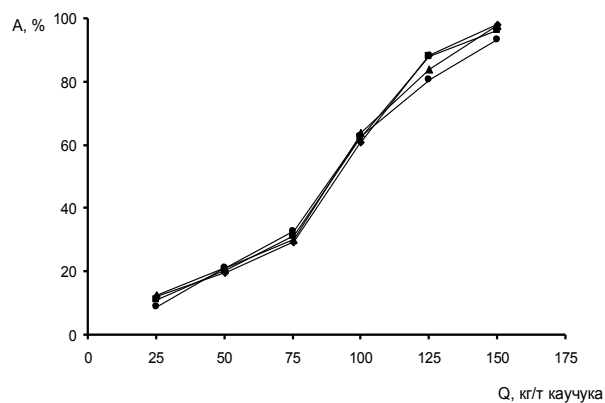
в



г

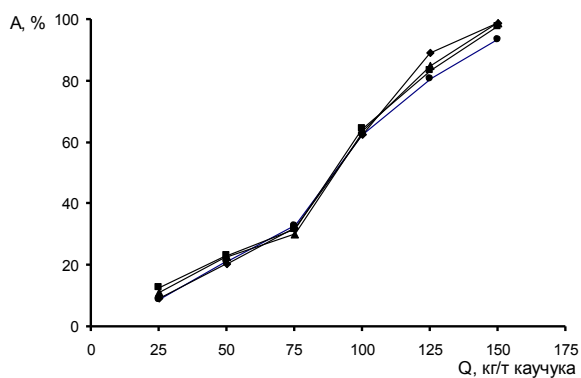


д

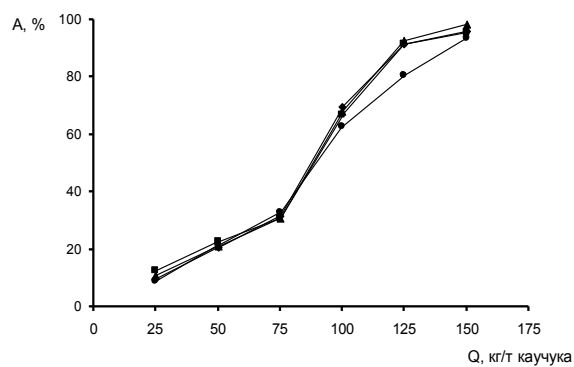


е

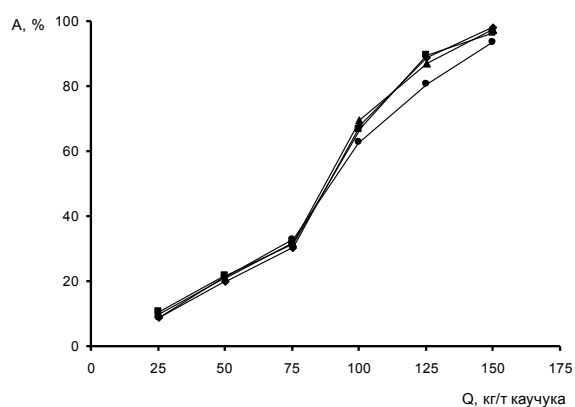
Рис. 4.14 Влияние расхода хлорида натрия (Q , кг/т каучука) на выход крошки каучука (A , %) при содержании хлопкового волокна (кг/т каучука):
а – 3 (каучук марки СКС-30 АРК); б – 7 (каучук марки СКС-30 АРК);
в – 3 (каучук марки СКМС-30 АРК); г – 7 (каучук марки СКМС-30 АРК);
д – 3 (каучук марки СКС-30 АРКМ-15); е – 7 (каучук марки СКС-30 АРКМ-15).
и длине: ■ – 2 мм; ▲ – 5 мм; ◆ – 10 мм; ● – без добавки.



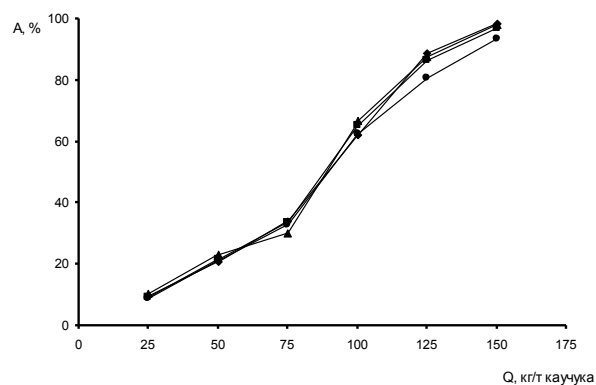
а



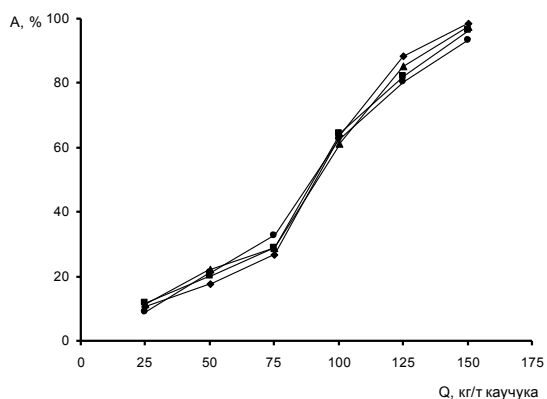
б



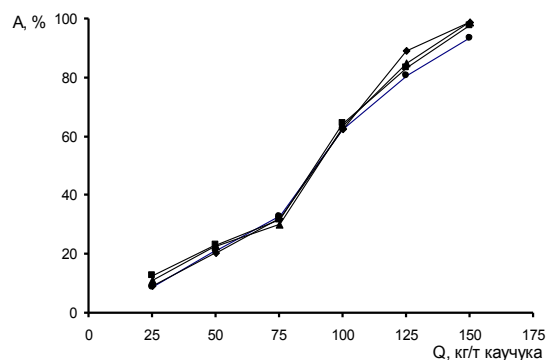
в



г



д



е

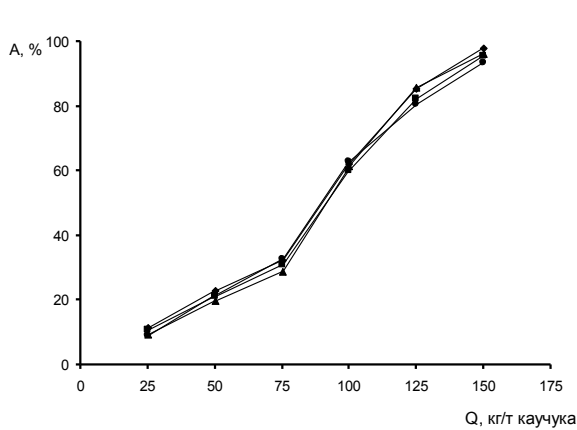
Рис. 4.15 Влияние расхода хлорида натрия (Q , кг/т каучука) на выход крошки каучука (A , %) при содержании вискозного волокна (кг/т каучука):

а – 3 (каучук марки SKS-30 APK); б – 7 (каучук марки SKS-30 APK);

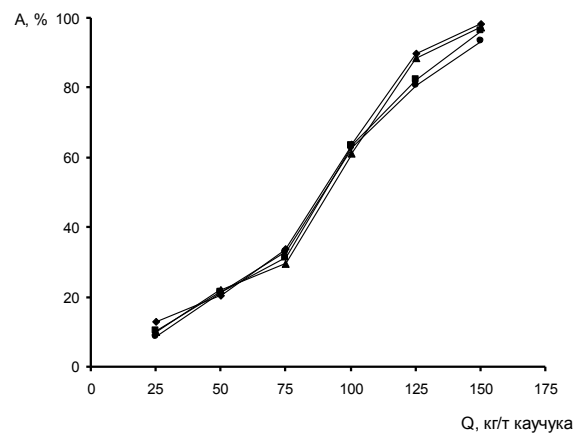
в – 3 (каучук марки SKMS-30 APK); г – 7 (каучук марки SKMS-30 APK);

д – 3 (каучук марки SKS-30 APKM-15); е – 7 (каучук марки SKS-30 APKM-15).

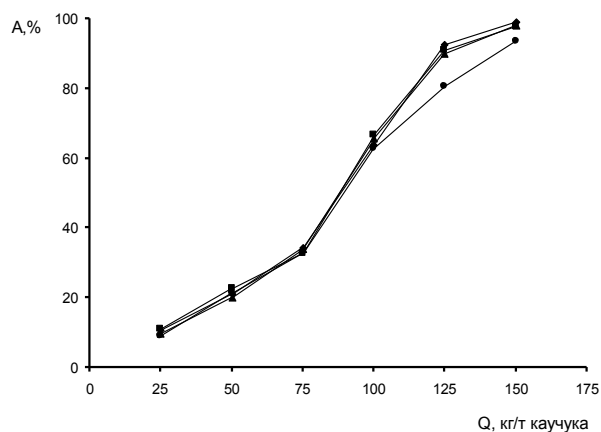
и длине: ■ – 2 мм; ▲ – 5 мм; ◆ – 10 мм; ● – без добавки.



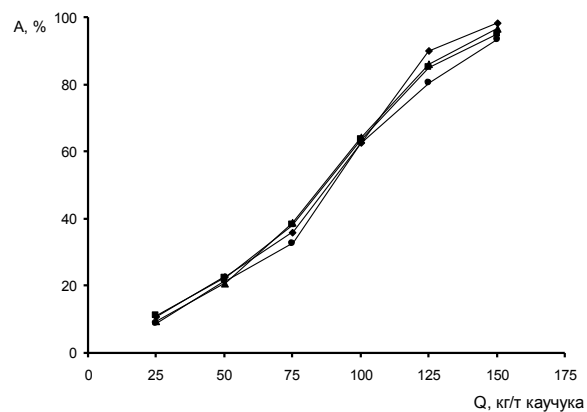
а



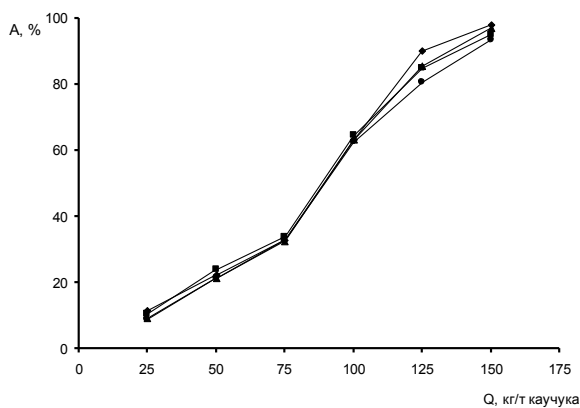
б



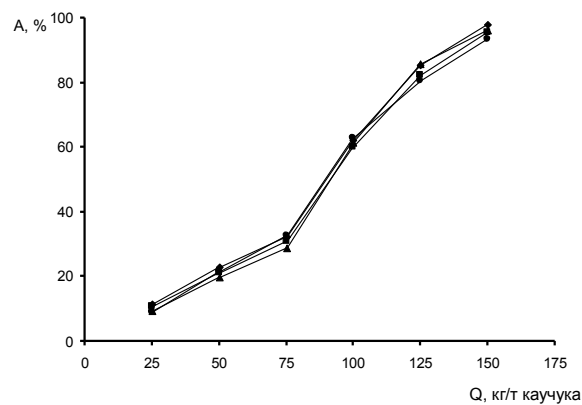
в



г



д



е

Рис. 4.16 Влияние расхода хлорида натрия (Q , кг/т каучука) на выход крошки каучука (A , %) при содержании капронового волокна (кг/т каучука):
а – 3 (каучук марки SKS-30 АРК); б – 7 (каучук марки SKS-30 АРК);
в – 3 (каучук марки SKMS-30 АРК); г – 7 (каучук марки SKMS-30 АРК);
д – 3 (каучук марки SKS-30 АРKM-15); е – 7 (каучук марки SKS-30 АРKM-15).
и длине: ■ – 2 мм; ▲ – 5 мм; ◆ – 10 мм; ● – без добавки.

Анализ экспериментальных данных показал, что при всех рассматриваемых содержаниях волокна наблюдается увеличение выхода крошки каучука при увеличении расхода хлорида натрия. Наилучшая длина хлопкового, вязкого и капронового волокна составляет 2-5 мм. Причем при этой длине наблюдается увеличение выхода волокнокаучукового композита на 0,5 - 1,5 %. При содержании волокна в пределах 3 – 7 кг/т каучука достигалось его хорошее распределение в полимерной матрице.

Зависимости, представленные на рис. 4.14 описываются следующими уравнениями (где Y_{31} – содержание волокна 3 кг/т каучука (СКС-30 АРК); Y_{71} – содержание волокна 7 кг/т каучука (СКС-30 АРК); Y_{32} – содержание волокна 3 кг/т каучука (СКМС-30 АРК); Y_{72} – содержание волокна 7 кг/т каучука (СКМС-30 АРК); Y_{33} – содержание волокна 3 кг/т каучука (СКС-30 АРКМ-15); Y_{73} – содержание волокна 7 кг/т каучука (СКС-30 АРКМ-15):

при длине хлопкового волокна 2 мм:

$$Y_{31} = - 77,48 + 6,26 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,26 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 3,76 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 65,38 + 5,55 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,17 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 3,54 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 37,44 + 3,43 \cdot x - 0,08 \cdot x^2 + 7,11 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,14 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 65,40 + 5,66 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,20 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 3,65 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 45,25 + 4,15 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,66 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,59 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 75,46 + 6,21 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,21 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 3,70 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при длине хлопкового волокна 5 мм:

$$Y_{31} = - 57,47 + 4,91 \cdot x - 0,11 \cdot x^2 + 9,69 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,85 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 32,37 + 3,05 \cdot x - 0,06 \cdot x^2 + 5,84 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 1,69 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 30,39 + 2,95 \cdot x - 0,06 \cdot x^2 + 5,43 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 1,53 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 51,37 + 4,34 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 7,72 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,17 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 60,26 + 5,01 \cdot x - 0,11 \cdot x^2 + 9,31 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,68 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 57,41 + 4,89 \cdot x - 0,10 \cdot x^2 + 9,68 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,83 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при длине хлопкового волокна 10 мм:

$$Y_{31} = - 39,11 + 3,55 \cdot x - 0,08 \cdot x^2 + 6,93 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,03 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 45,18 + 3,95 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 7,62 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,21 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 40,66 + 3,75 \cdot x - 0,08 \cdot x^2 + 7,48 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,21 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 56,18 + 4,69 \cdot x - 0,10 \cdot x^2 + 8,89 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,57 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 43,67 + 3,89 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 7,66 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,23 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 39,10 + 3,43 \cdot x - 0,07 \cdot x^2 + 6,91 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,02 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

Уравнения, описывающие зависимости, представленные на рис. 4.15, 4.16 приведены в приложении 8. На основе полученных уравнений можно рассчитать выход крошки каучука в реальных промышленных масштабах, и оценить влияние на него дозировки волокнистой добавки и расхода коагулянта.

4.5.2 Исследование влияния волокнистых добавок на процесс

выделения каучука из латекса в присутствии коагулянтов на основе солей металлов различной валентности

В настоящее время в промышленных масштабах внедряются технологии с использованием в качестве коагулянтов солей на основе поливалентных металлов. Интерес к использованию солей 2-х и 3-х валентных металлов базируется на том, что их применение позволяет работать в объемах малых расходов коагулянта. Поэтому представляет интерес, изучить влияние сочетания волокнистых добавок с хлоридами таких металлов как магний и алюминий на процесс выделения каучука из латекса [206].

Полученные данные по комплексному применению хлорида магния и алюминия в сочетании с волокнами различной природы на процесс выделения эмульсионного каучука СКС-30 АРК представлены в табл. 4.25, 4.26 (приложение 9, табл.1-4).

Таблица 4.25

Зависимость завершенности хлормagneйовой коагуляции (%) от содержания хлопкового волокна

Расход $MgCl_2$, кг/т каучука	Содержание хлопкового волокна ($l=2-5$ мм), кг/т каучука:					
	без добавки	1	3	5	7	10
3	10,9	18,6	16,8	15,1	14,2	13,4
6	24,7	30,9	35,2	29,4	31,2	33,5
9	32,7	56,6	57,9	54,6	53,7	54,1
10	41,6	63,5	67,1	65,1	64,2	67,9
15	73,6	93,9	94,7	93,7	94,9	92,7
20	91,3	96,4	96,8	97,3	98,2	97,6
25	92,1	96,9	97,9	98,8	99,1	98,2

Таблица 4.26

Зависимость завершенности хлоралюминиевой коагуляции (%) от содержания хлопкового волокна

Расход $AlCl_3$, кг/т каучука	Содержание хлопкового волокна ($l=2-5$ мм), кг/т каучука:					
	без добавки	1	3	5	7	10
0,3	40,2	54,3	56,2	53,1	55,3	55,4
0,7	43,0	56,8	58,6	54,5	56,5	57,8
1	52,4	64,6	66,9	65,5	64,2	64,6
2	71,2	83,4	80,1	81,5	81,6	82,4
3	88,4	93,9	91,8	93,5	94,9	95,1
4	90,5	97,6	96,3	98,6	97,8	98,8
5	92,5	98,3	97,8	99,1	98,8	99,2

Анализ полученных данных показал, что применение комбинированного коагулянта, состоящего из раствора хлорида магния или

алюминия в сочетании с волокнистой добавкой (в данном случае хлопковым, вискозным, капроновым волокном) приводит к уменьшению расхода коагулянта необходимого для полного выделения каучука из латекса.

В случае применения хлорида магния его расход, необходимый для достижения полного выделения каучука из латекса, снижается с 20-25 кг/т каучука без волокнистого наполнителя до 10-15 кг/т каучука при использовании комбинированного коагулянта. Расход хлорида алюминия в случае применения комбинированного коагулянта снижается с 4-5 кг/т каучука (без добавки) до 3-4 кг/т каучука с применением волокна.

Аналогичные данные были получены и для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27) и для вискозного и капронового волокна (табл. 4.27, 4.28).

Таблица 4.27

Зависимость завершенности хлормagneйевой коагуляции (%) от содержания хлопкового волокна

Расход $MgCl_2$, кг/т каучука	Содержание хлопкового волокна ($l=2-5$ мм), кг/т каучука:				
	без добавки	СКС-30 АРКПН		СКМС-30 АРК	
		3	7	3	7
3	10,9	19,6	18,9	16,1	14,0
6	24,7	32,6	34,6	31,2	32,1
9	32,7	55,2	58,2	54,1	53,6
10	41,6	64,3	68,1	66,3	66,9
15	73,6	92,2	93,3	93,8	93,0
20	91,3	94,2	95,3	96,1	96,2
25	92,1	97,8	98,2	98,5	99,0

Можно предположить, что в этой сложной тройной системе одновременно протекает несколько процессов (гомо- и гетерокоагуляция, а также гетероадагуляция). В данном случае может наблюдаться, во-первых,

флокуляция латекса под действием коагулянта, во-вторых – флокуляция хлопкового волокна, в-третьих, гетерокоагуляция и гетероадагуляция латексных глобул совместно с хлопковым волокном.

Таблица 4.28

Зависимость завершенности хлоралюминиевой коагуляции (%) от содержания хлопкового волокна

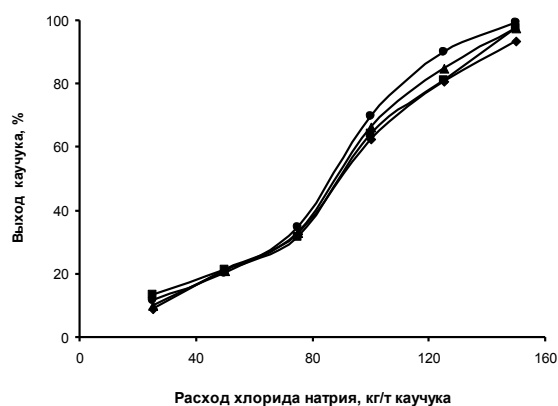
Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Содержание хлопкового волокна ($l=2-5$ мм), кг/т каучука:				
	без добавки	СКС-30 АРКПН		СКМС-30 АРК	
		3	7	3	7
0,3	40,2	53,2	52,5	52,8	54,0
0,7	43,0	54,3	55,3	55,3	57,2
1	52,4	64,0	65,3	66,1	65,6
2	71,2	84,1	82,1	82,3	82,3
3	88,4	94,9	95,6	95,9	96,9
4	90,5	96,3	97,8	97,8	97,8
5	92,5	97,3	99,2	99,2	98,9

На рис. 4.17 представлены данные по влиянию природы волокна и коагулянта на завершенность выделения каучука из латекса (содержание волокна составляет 5 кг/т каучука, при его длине 2-5 мм).

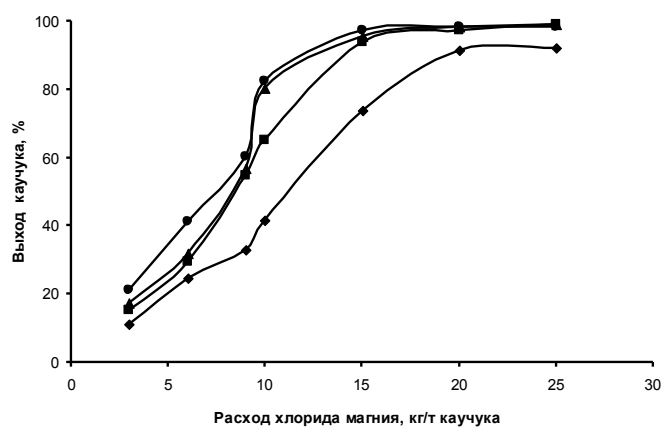
Установлено, что при использовании комбинированного коагулянта (волокно-коагулянт), содержащего все типы волокон, наблюдается снижение его расхода. Наибольшая эффективность отмечается в случае применения солей 2-х и 3-х валентных металлов (хлорида магния и алюминия). При использовании комбинированного коагулянта, состоящего из хлорида натрия в сочетании с волокнистой добавкой, снижение его расхода наблюдается только в случае применения капронового волокна (до 125 кг/т каучука).

Это может быть связано с тем, что присутствие комбинированного коагулянта, содержащего раствор хлорида магния или алюминия, солей на

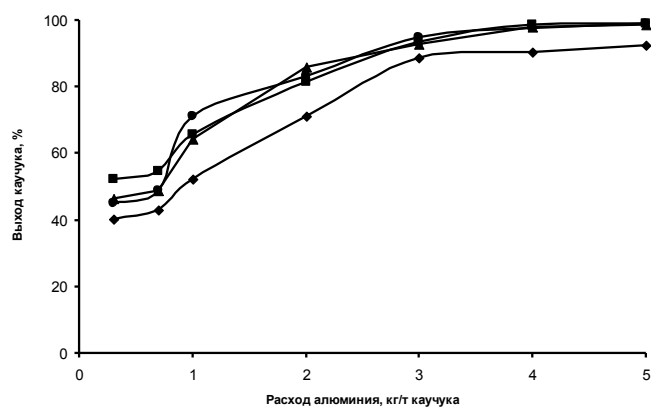
основе слабых оснований и сильных кислот, в сочетании с волокнами, в какой-то мере, способствует усилению процесса гетерокоагуляции.



а



б



в

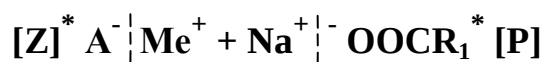
Рис. 4.17. Влияние природы волокна и коагулянта на завершенность выделения каучука из латекса

Коагулянты: а – хлорид натрия, б – хлорид магния; в – хлорид алюминия
Волокно: ■ – хлопковое; ▲ – вискозное; ● – капроновое; ◆ – без добавки.

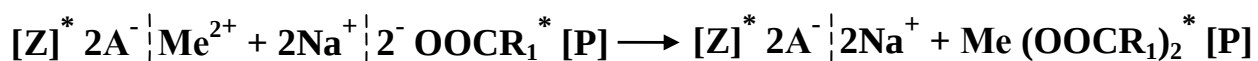
Из рис. 4.17 видно, что при введении капронового волокна совместно с коагулянтом в латекс на завершающей стадии коагуляции, выход волокнокаучукового композита увеличивается значительно больше, чем при введении других рассматриваемых волокон, а так же в наибольшей степени снижается расход солевого компонента.

Отмеченный эффект, вероятнее всего, связан с тем, что капроновое волокно является азотосодержащим соединением, способным при взаимодействии с кислотой образовывать четвертичные соли аммония. Кроме того, в присутствии серной кислоты может происходить частичный гидролиз молекул капрона с отщеплением аминокaproновой кислоты [227], которая, переходя в раствор, может кватернизоваться по аминогруппе с образованием соли аммония, которая, переходя в водный раствор может выполнять функцию коагулянта, и тем самым снижать его расход. В литературных источниках [183, 228] показано, что четвертичные соли аммония являются эффективными коагулянтами. Это так же приводит к снижению расхода коагулянта (хлорида натрия) на коагуляцию в случае введения капронового волокна в процесс выделения каучука из латекса.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение комбинированного коагулянта, состоящего из хлоридов магния или алюминия в сочетании со всеми типами волокнистых добавок в процессе выделения каучука из латекса, способствует снижению расхода коагулянта. В случае применения комбинированного коагулянта на основе хлорида натрия – только использование синтетического волокна (капронового) приводит к наблюдаемому эффекту. Это можно объяснить тем, что дисперсия [P] стабилизирована солью жирной кислоты и волокно [Z] несет на себе двойной электрический слой, состоящий из анионов A^- и катионов Me^+ . Обычно потенциалопределяющим ионом, адсорбированным поверхностью волокна, служит анион. Тогда волокно, как и дисперсия, будет заряжена отрицательно. Такую систему можно изобразить следующим образом:



Знак «*» в этом уравнении указывает на существование в соответствующем месте адсорбционной связи. Если катионы различны по природе, но одновалентны, то произойдет их частичный обмен, но коагуляция будет проходить без существенного снижения расхода коагулянта [207]. Если вместо иона Me^+ ионный слой на поверхности волокна содержит многовалентный катион Me^{+2} и Me^{+3} , коагуляция протекает со снижением расхода электролита, т.к. в результате ионного обмена образуется плохо ионизирующее мыло с многовалентным катионом, которое не может служить стабилизатором:



Таким образом, понижение адсорбционной насыщенности латексных частиц и уменьшение, в связи с этим, их агрегативной устойчивости, за счет перераспределения эмульгирующих компонентов, в присутствии волокнистых добавок, приводит к снижению расхода коагулянта в процессе выделения каучука из латекса. Причем в наибольшей мере этот эффект отмечается в случае применения солей 2-х и 3-х валентных металлов (хлорида магния и алюминия).

В выше приведенных разделах изучено влияние малых дозировок волокнистых наполнителей (1 – 10 кг/т каучука) на процесс коагуляции. С практической точки зрения интерес представляет исследовать влияние волокнистых добавок на процесс коагуляции в области их повышенных дозировок от 30 до 150 кг/т каучука. Ранее, было установлено, что наилучшим является ввод волокнистой добавки в латекс эмульсионного каучука с коагулянтом или подкисляющим агентом на завершающей стадии процесса коагуляции.

Однако в случае применения повышенных дозировок волокнистых добавок целесообразно их вводить с серумом (pH=2-3) на завершающей стадии выделения каучука из латекса. Причем сначала волокнистую добавку перемешивают с 1/3 количества серума и вводят на завершающей стадии процесса коагуляции, а затем добавляют оставшийся серум (2/3) до полной коагуляции [245].

В табл. 4.29 представлены данные по влиянию повышенных дозировок волокнистых добавок на полноту выделения эмульсионного каучука СКС-30 АРК из латекса в присутствии хлорида натрия.

Таблица 4.29

Влияние хлопкового волокна повышенного содержания на полноту выделения каучука из латекса, в присутствии хлорида натрия с применением серума (pH=2-3)

Расход NaCl, кг/т каучука	Содержание хлопкового волокна ($l=2-5$ мм), кг/т каучука:					
	без добавки	30	50	70	100	150
25	70,3	70,1	70,0	80,3	84,7	86,1
50	85,7	90,7	89,3	84,6	83,6	97,5
75	92,6	92,8	90,8	91,1	92,9	95,1
100	94,9	94,6	95,7	97,3	96,6	94,7
125	96,1	96,7	97,5	97,2	98,4	98,5
150	96,5	98,9	99,5	99,9	99,1	99,1

Анализ полученных данных показал, что в случае применения повышенного содержания волокнистых добавок также наблюдается увеличение выхода крошки каучука. Причем при использовании волокнистых добавок с содержанием 30 -70 кг/т каучука потери его с промывными водами и серумом незначительные. При увеличении

содержания добавки до 100 - 150 кг/т каучука потери волокна составляют 1-2 %.

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27), в сочетании с хлоридами магния и алюминия, и при использовании в качестве волокнистой добавки - вискозного и капронового волокна.

4.5.3 Исследование влияния порошкообразных целлюлозных добавок на процесс выделения каучука из латекса

Представило интерес изучить процесс коагуляции в присутствии порошкообразных целлюлозных добавок, и выявить с помощью полного факторного эксперимента какие из рассматриваемых факторов оказывают наибольшее влияние. С этой целью был составлен план эксперимента с помощью полного факторного эксперимента 2^3 для коагуляции латекса эмульсионного каучука в присутствии нейтральной порошкообразной целлюлозной добавки (НПЦ), с применением в качестве коагулянта хлорида алюминия. Расширенная матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3 аналогична матрице представленной в табл. 11 (приложения 2). Уравнение регрессии с коэффициентами парного и тройного взаимодействия аналогично уравнению 4.4. Членами уравнения регрессии третьего порядка можно пренебречь ввиду их незначительного влияния на выходную величину. Тогда уравнение регрессии принимает следующий вид:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3$$

Матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3 представлена в табл. 1 (приложения 10).

Согласно составленной матрице было проведено на верхнем и нижнем уровнях варьируемых факторов $N = 2^3 = 8$ опытов. Для расчета дисперсии воспроизводимости, которая характеризует ошибку эксперимента, каждый опыт дублировался дважды ($n = 2$), вычисляли построчные дисперсии этих

опытов. Полученные результаты расчета представлены в табл. 2, 3 (приложение 10). Значения варьированных факторов приведены в табл. 4.30.

Таблица 4.30

Значения варьируемых факторов

Фактор			Уровни фактора			Интервал варьи- рования
Параметры оптимизации	обозначение		верх- ний	ниж- ний	основ- ной	
	натураль ное	кодирован ное				
Расход хлорида алюминия, кг/т каучука	V ₁	x ₁	4	0,3	2,15	1,85
Дозровка НПЦ, % мас. на каучука	V ₂	x ₂	5	0,5	2,75	2,25
Расход серной кислоты, кг/т каучука	V ₃	x ₃	15	6	10,5	4,5

Проверка адекватности проводилась с помощью дисперсионного анализа. Критерий Фишера $F=16655,0$. Полученное значение сравниваем с табличным значением критерия Фишера $F_{\text{табл.}}=2,8$. Условие $F_{\text{табл.}} < F$, выполняется и найденную статистическую модель можно считать адекватной, т.е. уравнение адекватно описывает результаты эксперимента.

Коэффициент b_{23} незначим. Тогда уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$Y = 73,05 + 22,62x_1 + 0,29x_2 + 3,92x_3 - 0,43x_1x_2 - 1,25x_1x_3$$

С введенными натуральными значениями переменных уравнение регрессии принимает вид:

$$Y = 33,26 + 14,09V_1 + 0,35V_2 + 1,19V_3 - 0,10V_1V_2 - 0,15V_1V_3$$

где V_1 – расход хлорида алюминия, кг/т каучука; V_2 – дозировка НПЦ, % мас. на каучук; V_3 – расход серной кислоты, кг/т каучука.

Анализ величин коэффициентов уравнений регрессий позволил наглядно отобразить влияние рассматриваемых факторов на процесс коагуляции, оцениваемое по массе образующейся крошки каучука (рис.4.18).

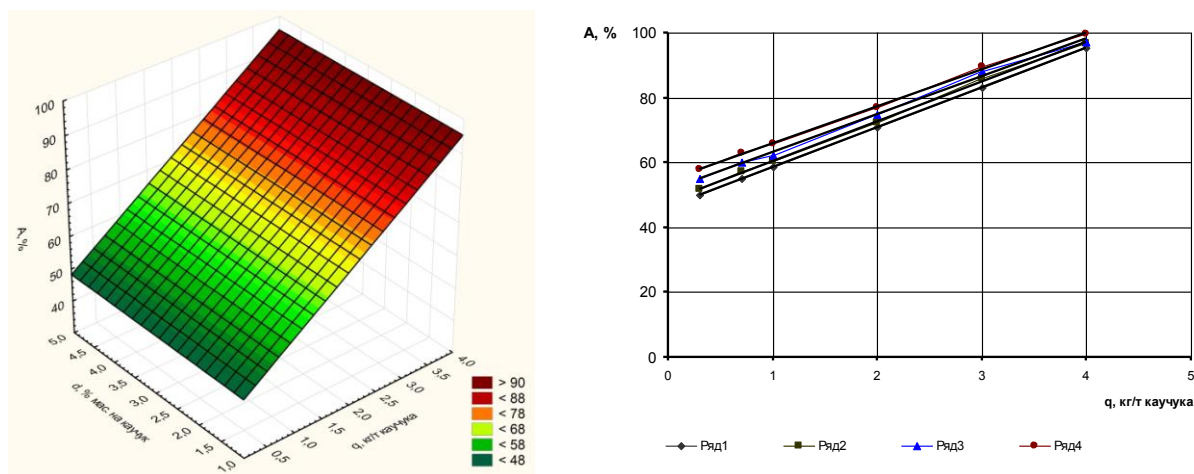


Рис. 4.18. Влияние расхода хлорида алюминия (q , кг/т каучука) и дозировки НПЦ (d , % мас. на каучук) на процесс коагуляции

Анализ величин и знаков коэффициентов уравнений регрессии позволяет сделать следующий вывод, что основное влияние на процесс коагуляции оказывает расход хлорида алюминия и серной кислоты. Следует отметить, что коэффициент, описывающий влияние дозировки НПЦ на расход коагулянта является значимым.

Аналогично был проведен полный факторный эксперимент 2^3 для процесса коагуляции в присутствии МКЦ с применением в качестве коагулянта хлорида алюминия (табл. 4, 5 приложение 9) с применением формул приведенных выше. Значения варьируемых факторов были выбраны аналогично табл. 4.29. Тогда уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$Y = 74,00 + 21,37x_1 + 1,19x_2 + 3,44x_3 - 0,88x_1x_2 - 1,28x_1x_3 + 0,2x_2x_3$$

С введенными натуральными значениями переменных уравнение регрессии принимает вид:

$$Y = 35,53 + 13,75V_1 + 0,78V_2 + 1,04V_3 - 0,21V_1V_2 - 0,15V_1V_3 + 0,02V_2V_3$$

Анализ величин и знаков коэффициентов уравнений регрессии позволяет сделать следующий вывод, что основное влияние на процесс коагуляции так же, как и в случае с применением НПЦ, оказывает расход хлорида алюминия и серной кислоты. Коэффициент парного взаимодействия дозировки МКЦ и расхода коагулянта так же является значимым.

Уравнение регрессии, описывающее процесс коагуляции латекса эмульсионного каучука в присутствии НПЦ с применением в качестве коагулянта хлорида алюминия, схоже с уравнением, описывающим процесс коагуляции в присутствии МКЦ. Можно сделать вывод, что в данном случае тип порошкообразной целлюлозной добавки (НПЦ или МКЦ) не оказывает существенного влияния на процесс коагуляции.

Аналогично был проведен полный факторный эксперимент 2^3 для процесса коагуляции в присутствии НПЦ и МКЦ с применением в качестве коагулянта хлорида магния (табл. 6-9 приложение 10) с применением формул приведенных выше. Значения варьируемых факторов были выбраны аналогично табл. 4.29. Тогда уравнение регрессии, описывающее процесс выделения каучука из латекса в присутствии НПЦ, имеет следующий вид:

$$Y = 64,06 + 31,11x_1 + 0,91x_2 + 3,14x_3 - 0,94x_1x_2 + 0,79x_2x_3$$

С введенными натуральными значениями переменных уравнение регрессии принимает вид:

$$Y = 16,82 + 2,96V_1 + 0,12V_2 + 0,48V_3 - 0,04V_1V_2 + 0,08V_2V_3$$

Анализ величин и знаков коэффициентов уравнений регрессии позволяет сделать следующий вывод, что основное влияние на процесс коагуляции в случае применением НПЦ, оказывает расход хлорида магния и

серной кислоты. Коэффициент парного взаимодействия дозировки НПЦ и расхода коагулянта так же является значимым.

Уравнение, описывающее процесс выделения каучука из латекса в присутствии МКЦ, имеет следующий вид:

$$Y = 63,39 + 32,41x_1 + 0,66x_2 + 1,79x_3 + 0,21x_1x_3$$

С введенными натуральными значениями переменных уравнение регрессии принимает вид:

$$Y = 17,78 + 2,90V_1 + 0,29V_2 + 0,34V_3 + 0,004V_1V_3$$

Анализ величин и знаков коэффициентов уравнений регрессии позволяет сделать следующий вывод, что основное влияние на процесс выделения каучука из латекса в случае применения МКЦ, оказывает расход коагулянта (хлорида магния) и серной кислоты.

Далее было проведено планирование эксперимента по униформ-рототабельному плану для процесса коагуляции в присутствии КПЦ с применением в качестве коагулянта хлорида магния.

В униформ-рототабельном планировании факторы варьируются на пяти уровнях $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$, где α – звездное плечо, при числе варьируемых факторов 3, $\alpha = 1,682$. В табл. 4.31 представлены уровни варьирования факторов. В табл. 4.32 представлена матрица планирования по униформ-рототабельному планированию, выполненному для трех факторов. Результаты расчета представлены в (табл. 10, 11 приложение 10).

Дисперсия воспроизводимости по опытам при нулевых значениях факторов равна 0,807. Дисперсия адекватности 1,91. После проверки коэффициентов регрессии на значимость по критерию Стьюдента исключаем незначимые коэффициенты.

Таблица 4.31

Уровни варьирования факторов

Фактор			Уровни фактора					Интер- вал варьи- рования
Параметры оптимизации	обозначение		- α	-1	0	+1	+ α	
	натура- льное	кодиро- ванное						
Расход хлорида магния, кг/т каучука	V ₁	x ₁	3	7,46	14	20,54	25	11
Дозровка КПЦ, % мас. на каучука	V ₂	x ₂	0,5	1,41	2,75	4,09	5	2,25
Расход серной кислоты, кг/т каучука	V ₃	x ₃	3	4,85	7,5	10,18	12	4,5

Найденная математическая модель зависимости выхода образующейся крошки каучука от расхода коагулянта, подкисляющего агента и дозировки КПЦ, представляет собой полином второй степени, и имеет вид:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3$$

Тогда уравнение, описывающее процесс выделения каучука из латекса в присутствии КПЦ, имеет следующий вид:

$$Y = 95,86 + 13,27x_1 + 4,14x_2 + 1,17x_3 - 8,4x_1^2 - 1,84x_2^2 - 4,12x_1x_2 - 0,84x_1x_3$$

Проверка по критерию Фишера показала, что уравнение адекватно.

С введенными натуральными значениями переменных уравнение регрессии принимает вид:

$$Y = 47,83 + 3,68V_1 + 6,17V_2 + 0,49V_3 - 0,07V_1^2 - 0,36V_2^2 - 0,17V_1V_2 - 0,02V_1V_3$$

Таблица 4.32

Матрица планирования по униформ-рототабельному плану

Часть плана	N	x_1	x_2	x_3	y
ортогональная часть	1	-1	-1	-1	61,40
	2	+1	-1	-1	97,00
	3	-1	+1	-1	78,30
	4	+1	+1	-1	98,70
	5	-1	-1	+1	65,60
	6	+1	-1	+1	99,10
	7	-1	+1	+1	83,10
	8	+1	+1	+1	98,90
звездные точки	9	-1,682	0	0	49,80
	10	+1,682	0	0	95,00
	11	0	-1,682	0	84,80
	12	0	+1,682	0	97,10
	13	0	0	-1,682	94,10
	14	0	0	+1,682	96,90
центральные точки	15	0	0	0	95,00
	16	0	0	0	95,90
	17	0	0	0	96,10
	18	0	0	0	96,90
	19	0	0	0	97,00
	20	0	0	0	94,90

Анализ величин и знаков коэффициентов уравнений регрессии позволяет сделать следующий вывод, что основное влияние на процесс выделения каучука из латекса в случае применения КПЦ, оказывает расход коагулянта и дозировка КПЦ, причем их совместное взаимодействие так же оказывает влияние.

После проведения математического планирования эксперимента по влиянию КПЦ, НПЦ и МКЦ на процесс выделения каучука из латекса в присутствии различных коагулянтов (хлоридов натрия, магния, алюминия) и выявления основных тенденций влияния различных факторов, целесообразно провести исследования по их более детальному влиянию на процесс коагуляции.

Порошкообразные добавки были получены из хлопкового волокна, а как было установлено ранее, использование комбинированного коагулянта, состоящего из солей металлов в сочетании с волокнистыми добавками, приводит к снижению расхода коагулянта. Представилось интересным изучить, будет ли проявляться эффект снижения расхода коагулянта, при использовании порошкообразных целлюлозных добавок в составе комбинированного коагулянта.

Для этого использовали КПЦ, НПЦ и МКЦ с содержанием 5; 10; 30; 50; 70; 100 кг/т каучука. Порошкообразные целлюлозные добавки (КПЦ, НПЦ и МКЦ) вводили совместно с коагулянтом. Полученные данные для эмульсионного каучука СКС-30 АРК представлены в табл. 4.33 – 4.41.

Таблица 4.33

Влияние КПЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии хлорида натрия

Расход NaCl, кг/т каучука	Содержание КПЦ, кг/т каучука:						
	без добавки	5	10	30	50	70	100
10	35,2	48,5	52,5	48,2	52,7	50,1	49,2
25	45,2	52,5	59,8	58,4	61,4	59,6	61,7
50	56,8	66,8	69,8	71,1	79,6	77,1	77,5
75	80,0	86,2	87,2	85,8	89,3	90,2	90,5
100	90,1	95,4	93,1	92,9	95,6	94,5	94,7
125	92,8	98,3	98,8	97,3	97,8	97,9	97,4
150	93,1	99,1	99,0	98,8	99,1	98,8	98,9

Таблица 4.34

Влияние НПЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии
хлорида натрия

Расход NaCl, кг/т каучука	Содержание НПЦ, кг/т каучука:						
	без добавок	5	10	30	50	70	100
10	35,2	47,4	45,4	44,7	50,1	51,6	48,0
25	45,2	62,7	56,8	59,0	58,5	60,6	68,6
50	56,8	79,7	78,1	78,6	76,3	78,5	79,0
75	80,0	91,1	90,7	91,8	94,9	92,7	91,8
100	90,1	94,4	95,5	95,8	97,9	93,9	93,3
125	92,8	96,9	97,3	98,7	98,3	96,7	96,1
150	93,1	98,1	98,4	99,1	99,1	98,9	98,5

Таблица 4.35

Влияние МКЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии
хлорида натрия

Расход NaCl, кг/т каучука	Содержание МКЦ, кг/т каучука:						
	без добавок	5	10	30	50	70	100
10	35,2	40,7	41,3	48,2	49,2	46,2	45,2
25	45,2	61,3	58,6	60,9	56,5	54,6	57,9
50	56,8	71,8	76,4	77,5	78,2	73,6	72,6
75	80,0	93,4	92,5	93,6	91,3	91,7	89,2
100	90,1	96,7	95,9	96,5	94,9	94,6	92,8
125	92,8	97,5	98,0	97,8	97,5	96,9	95,7
150	93,1	98,4	99,1	98,5	99,1	98,2	98,5

Таблица 4.36

Влияние КПЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии
хлорида магния

Расход MgCl ₂ , кг/т каучука	Содержание КПЦ, кг/т каучука:						
	без добавок	5	10	30	50	70	100
3	27,9	38,40	40,1	50,8	52,8	48,2	50,3
6	48,9	52,5	54,5	70,3	70,2	69,9	73,3
9	61,7	65,8	62,5	76,8	85,7	80,5	83,8
10	75,3	86,6	91,3	87,7	90,9	96,2	97,2
15	80,4	96,6	94,5	98,4	95,8	97,2	98,5
20	90,8	98,3	97,5	99,1	98,9	98,4	98,8
25	92,7	99,0	98,9	99,3	99,2	99,1	99,1

Таблица 4.37

Влияние НПЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии
хлорида магния

Расход MgCl ₂ , кг/т каучука	Содержание НПЦ, кг/т каучука:						
	без добавок	5	10	30	50	70	100
3	27,9	33,1	34,2	35,7	38,9	37,7	39,2
6	48,9	50,8	50,8	54,9	51,7	53,4	52,4
9	61,7	59,0	66,5	61,1	64,9	65,3	65,4
10	75,3	86,2	84,1	82,4	86,4	89,8	92,9
15	80,4	95,4	97,3	98,3	98,3	97,5	98,8
20	90,8	97,9	98,6	98,8	98,9	98,1	99,0
25	92,7	98,8	99,0	99,1	99,1	98,8	99,1

Таблица 4.38

Влияние МКЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии
хлорида магния

Расход MgCl_2 , кг/т каучука	Содержание МКЦ, кг/т каучука:						
	без добавок	5	10	30	50	70	100
3	27,9	34,4	35,2	34,6	33,2	35,3	37,6
6	48,9	50,8	52,4	50,4	51,4	53,6	59,5
9	61,7	58,1	60,8	61,4	60,4	61,6	61,4
10	75,3	82,9	80,6	81,5	83,9	80,3	83,0
15	80,4	90,9	91,6	91,1	89,9	90,0	91,8
20	90,8	94,2	98,6	95,2	96,5	98,8	98,7
25	92,7	97,4	99,1	98,4	99,1	99,1	99,0

Таблица 4.39

Влияние КПЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии
хлорида алюминия

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Содержание КПЦ, кг/т каучука:						
	без добавок	5	10	30	50	70	100
0,3	40,2	41,5	54,1	62,4	63,8	72,1	70,2
0,7	43,0	43,7	57,9	68,9	66,1	73,6	74,4
1	52,4	79,3	79,9	82,7	82,8	85,3	83,4
2	71,2	89,3	92,3	93,7	92,7	91,6	91,2
3	88,4	95,3	95,0	97,1	96,3	95,0	95,4
4	90,5	97,1	98,6	98,9	98,1	97,3	98,8
5	92,5	98,2	99,1	99,0	99,0	98,9	99,2

Таблица 4.40

Влияние НПЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии
хлорида алюминия

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Содержание НПЦ, кг/т каучука:						
	без добавок	5	10	30	50	70	100
0,3	40,2	53,4	54,3	51,6	52,4	53,9	52,7
0,7	43,0	55,1	56,7	54,6	56,1	55,9	55,3
1	52,4	73,7	74,0	70,9	72,0	75,8	75,1
2	71,2	82,7	83,0	82,3	80,8	83,9	81,9
3	88,4	93,1	94,2	92,1	93,3	93,1	90,9
4	90,5	96,9	97,6	98,2	98,8	97,8	97,4
5	92,5	98,1	99,1	99,0	99,0	98,8	98,5

Таблица 4.41

Влияние МКЦ на полноту выделения каучука из латекса в присутствии
хлорида алюминия

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Содержание МКЦ, кг/т каучука:						
	без добавок	5	10	30	50	70	100
0,3	40,2	54,2	53,6	53,8	56,6	55,1	52,9
0,7	43,0	55,9	57,1	56,8	59,7	56,2	55,0
1	52,4	69,8	70,0	69,4	69,4	68,9	65,1
2	71,2	78,8	81,4	80,2	81,2	80,9	81,7
3	88,4	92,1	92,8	91,8	91,2	90,1	91,5
4	90,5	95,8	97,7	98,0	96,8	97,9	98,7
5	92,5	98,6	99,1	98,8	98,9	99,1	99,2

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что применение порошкообразных целлюлозных добавок в рассматриваемом интервале их

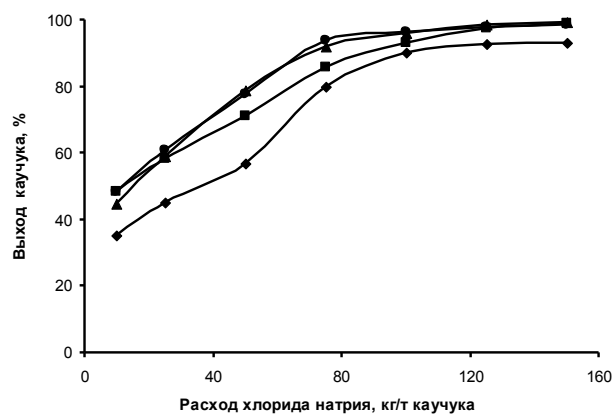
содержания (5–100 кг/т каучука) способствует снижению расхода коагулянта. При содержании порошкообразных целлюлозных добавок до 50 кг/т каучука их потерь в процессе выделения каучука из латекса не наблюдается.

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27) (табл. 1-5 приложение 11).

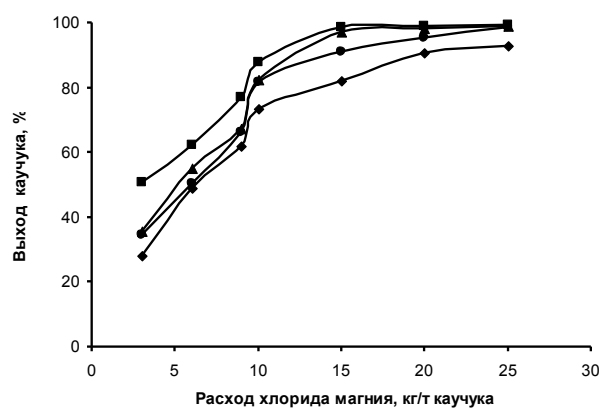
На рис. 4.19 представлено влияние способа подготовки целлюлозы и природы коагулянта на завершенность выделения каучука из латекса.

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы: во всех случаях применения порошкообразных целлюлозных добавок при получении эмульсионного каучука СКС-30 АРК на стадии его выделения из латекса с использованием различных коагулянтов наблюдается снижение расхода солевого компонента, необходимого для достижения полной коагуляции. В случае применения хлорида натрия расход снижается с 125-150 кг/т каучука (без добавки) до 75-100 кг/т каучука, в случае применения хлорида магния - с 15-20 кг/т каучука (без добавки) до 9-10 кг/т каучука, в случае применения хлорида алюминия - с 4-5 кг/т каучука (без добавки) до 3-4 кг/т каучука с наполнением. Это объясняется тем, что основой порошкообразных добавок является хлопковое волокно, а исследованиями выше изложенными было установлено, что оно способствует уменьшению расхода коагулянта при использовании его в процессе коагуляции. Причем наибольшее снижение расхода коагулирующего агента наблюдалось при использовании хлорида магния и хлорида алюминия [246].

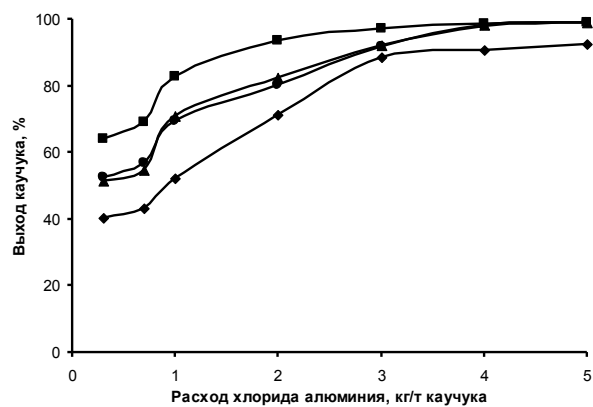
Отмечена интересная особенность, заключающаяся в том, что при использовании комбинированного коагулянта, состоящего из хлорида натрия в сочетании с порошкообразными целлюлозными добавками, наблюдается уменьшение его расхода, что практически не наблюдалось в случае применения хлопкового волокна. Это свидетельствует о том, что переработка хлопкового волокна в порошкообразную целлюлозу способствует усилению эффекта гетерокоагуляции.



а



б



в

Рис. 4.19. Влияние типа целлюлозы и природы коагулянта на завершенность выделения каучука из латекса

Коагулянты: а – хлорид натрия; б – хлорид магния; в – хлорид алюминия.

■ – КПЦ; ▲ – НПЦ; ● – МКЦ; ◆ – без добавки.

Механизм данного взаимодействия представлен на рис. 4.20.

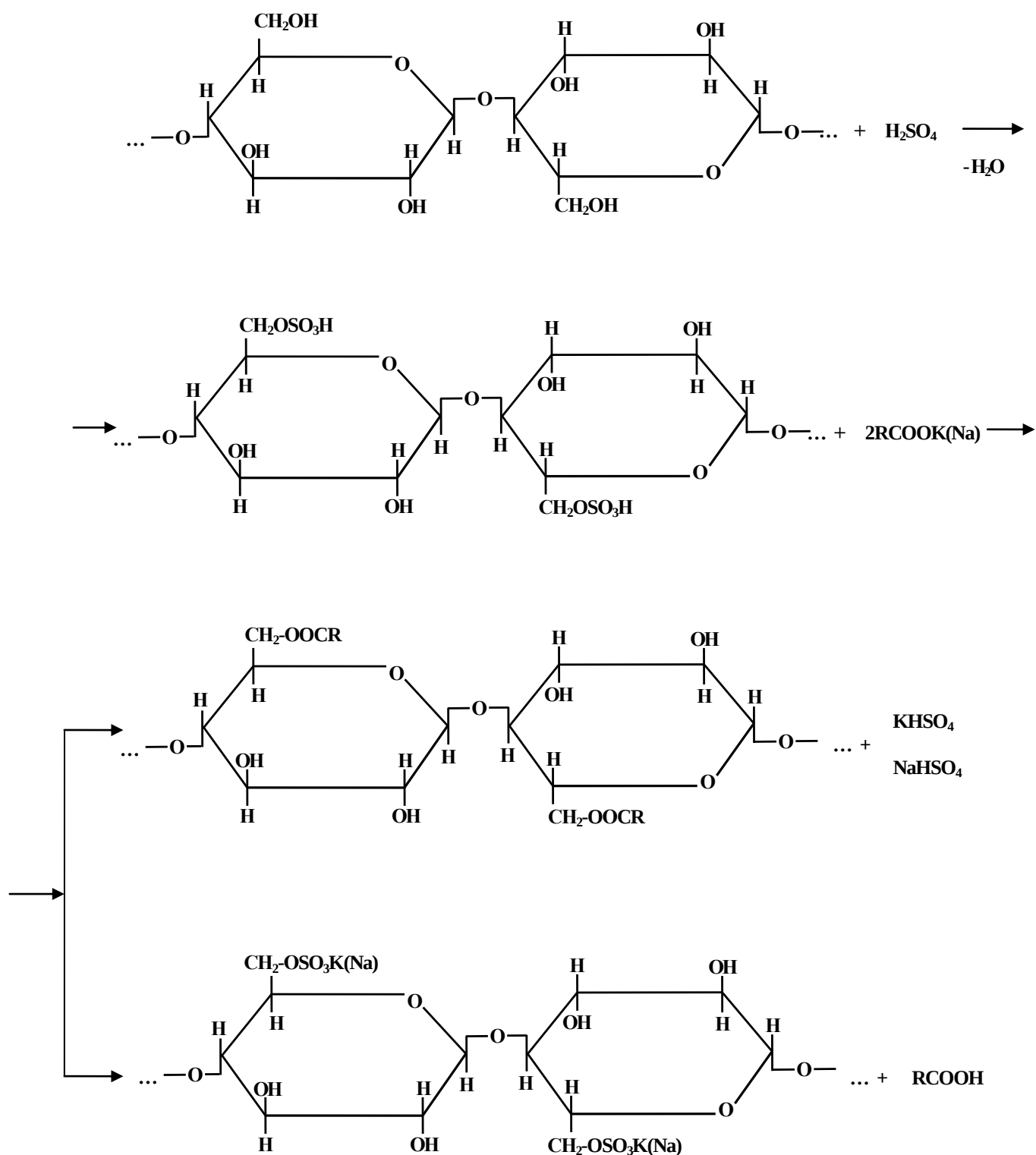


Рис. 4.20 Механизм получения кислой порошкообразной целлюлозной добавки и взаимодействия ее с компонентами эмульсионной системы

Данный механизм подтверждается как качественной реакцией порошкообразных целлюлозных добавок с раствором талового мыла, приводящей к обесцвечиванию последнего, так и анализом элементного состава порошкообразных целлюлозных добавок (табл. 4.42 – 4.43) после взаимодействия с раствором талового мыла (выполненного с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6380 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy-250). Анализ полученных данных показал присутствие в элементном составе порошкообразных целлюлозных добавок калия (K) после их обработки раствором талового мыла, являющегося одним из компонентов эмульсионной системы, что доказывает взаимодействие исследуемых добавок с компонентами эмульсионной системы.

В тоже время применение КПЦ позволяет снизить количество подкисляющего агента, за счет содержания в его составе остатков серной кислоты. Использование КПЦ в процессе коагуляции с содержанием 70-100 кг/т каучука позволяет исключить применение подкисляющего агента. 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.

Следует отметить, что порошкообразные целлюлозные добавки при содержании до 50 кг/т каучука полностью входят в состав образующейся крошки, и не наблюдаются в водной фазе, оставшейся после выделения каучука из латекса (серуме и промывных водах). При увеличении содержания добавок от 50 до 100 кг/т каучука, их потери в водной фазе (серуме и промывных водах) составляют от 5 до 10 %, соответственно.

Поэтому наилучшим содержанием порошкообразных целлюлозных добавок, при котором их потерь не наблюдается, является их содержание в пределах 30-50 кг/т каучука.

Таблица 4.42

Элементный состав КПЦ

Элемент	Количество в пробе, % мас.						
	КПЦ	КПЦ+ коагулянт (NaCl)	КПЦ+ NaCl + p-p таллового мыла	КПЦ+ коагулянт (MgCl ₂)	КПЦ+ MgCl ₂ + p-p таллового мыла	КПЦ+ коагулянт (AlCl ₃)	КПЦ+ AlCl ₃ +p-p таллового мыла
C	39,02	58,31	54,98	44,44	50,28	37,50	52,09
O	53,47	30,18	34,44	48,17	44,63	52,00	44,34
S	5,49	0,16	0,48	0,85	0,45	2,54	0,41
Cl	-	6,59	5,75	4,46	3,37	5,01	2,16
Na	-	4,76	4,06	-	-	-	-
Mg	-	-	-	1,97	0,98	-	-
Al	-	-	-	-	-	2,95	0,85
K	-	-	0,16	-	0,29	-	0,15
Примеси	2,02	-	0,13	0,11	-	-	-

Таблица 4.43

Элементный состав НПЦ и МКЦ

Элемент	Количество в пробе, % мас.							
	НПЦ					МКЦ		
	НПЦ	НПЦ+ коагулянт (MgCl ₂)	НПЦ+ MgCl ₂ + p-p таллового мыла	НПЦ+ коагулянт (AlCl ₃)	НПЦ+ AlCl ₃ + p-p таллового мыла	МКЦ	МКЦ+ коагулянт (MgCl ₂)	МКЦ+ MgCl ₂ +p-p таллового мыла
C	43,71	45,66	49,98	45,09	49,49	44,53	38,16	53,73
O	54,80	42,06	45,24	47,44	46,50	55,47	44,84	40,09
S	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	9,46	3,35	4,91	3,63	-	13,66	4,67
Na	0,60	0,22	-	0,32	-	-	-	-
Mg	-	2,35	0,97	-	-	-	3,34	1,29
Al	-	-	-	2,25	0,90	-	-	-
K	-	-	0,28	-	0,38	-	-	0,23
Примеси	0,89	0,25	-	-	-	-	-	-

Снижение расхода коагулянта в процессе выделения каучука из латекса, при применении комбинированного коагулянта (электролит + порошкообразная целлюлозная добавка), связано с понижением адсорбционной насыщенности латексных частиц и уменьшением, в связи с этим, их агрегативной устойчивости, за счет перераспределения эмульгирующих компонентов в присутствии этих добавок.

4.5.4 Исследование влияния наноцеллюлозы на процесс коагуляции эмульсионных каучуков

В настоящее время большое внимание уделяется разработкам нанотехнологий. В центральной печати опубликован ряд работ, в которых показана возможность получения на основе целлюлозы – наноцеллюлозы. В последнее время наноцеллюлоза находится в центре промышленного и научного интереса и рассматривается как новый биоматериал [247-249]. Потенциальные сферы применения варьируются от создания новых видов коммерчески полезных материалов и использования в медицине до использования в пищевой, фармацевтической и химической промышленности. В тоже время применение наноцеллюлозы в качестве добавки в производстве эмульсионных каучуков не было изучено. Поэтому с научно-практической точки зрения применение наноцеллюлозы в производстве эмульсионных каучуков может оказаться весьма перспективным.

Поэтому по общепринятой методике проводили коагуляцию латекса эмульсионного каучука СКС-30 АРК, с использованием добавки раствора наноцеллюлозы (~ 2 % мас.) в количестве 5 и 10 кг/т каучука, в присутствии хлорида натрия. Полученные данные представлены в табл. 4.44.

Анализ полученных данных показал, что применение наноцеллюлозы в качестве добавки не оказывает существенного влияния на процесс выделения каучука из латекса.

Влияние наноцеллюлозы на полноту выделения каучука из латекса
в присутствии хлорида натрия

Расход NaCl, кг/т каучука	Содержание наноцеллюлозы, кг/т каучука:		
	без добавок	5	10
10	35,2	37,2	39,8
25	45,2	58,9	59,8
50	56,8	69,3	71,1
75	80,0	88,3	89,3
100	90,1	91,3	91,0
120	92,8	94,3	93,6
140	93,1	96,9	97,8

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27)

**4.5.5 Исследование влияния олигомерных добавок на процесс
выделения каучука из латекса**

Приготовленная водная ОАД смешивалась с каучуковым латексом СКС-30 АРК, и полученная смесь подвергалась коагуляции по общепринятой методике [140] с использованием в качестве коагулирующего агента 24 % мас. водного раствора хлорида натрия и подкисляющего агента 1,0 - 2,0 % мас. водного раствора серной кислоты. Коагуляцию проводили при температуре 60 - 65 °С. Образующуюся крошку каучука отделяли от серума, промывали теплой водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 75 - 80 °С до постоянной величины потери массы. Содержание ССО, ССО МА, ССО ГП и масла ПН-6 в каучуковой матрице выдерживалось – 20; 30; 40; 50; 60 кг/т каучука, а антиоксидантов - согласно принятым требованиям (табл. 4.45).

Таблица 4.45

Влияние водной ОАД и расхода хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Содержание водной ОАД, кг/т каучука												
	0	20				40				60			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25	15,8	21,2	16,4	18,8	18,8	20,0	17,3	20,0	19,2	18,2	18,2	21,8	21,6
50	28,8	42,2	32,4	38,6	38,6	40,5	35,6	42,1	39,5	41,0	38,6	46,2	42,6
75	60,1	70,3	64,6	74,6	74,6	73,2	65,2	73,8	76,5	74,6	68,8	75,6	78,0
100	84,5	88,6	86,2	89,6	89,6	88,2	86,2	90,6	90,2	89,2	86,2	92,6	92,2
125	91,2	94,0	92,0	95,6	95,6	93,2	92,6	96,2	95,6	94,2	93,2	97,0	96,4
150	93,4	96,2	94,5	98,8	98,0	95,8	94,6	97,8	98,2	97,0	95,2	98,8	99,0

Примечание: 1 – образец с водной ОАД на основе масла ПН-6; 2 – образец с водной ОАД на основе ССО; 3 – образец с водной ОАД на основе ССО ГП; 4 – образец с водной ОАД на основе ССО МА

В табл. 4.45 представлены результаты эксперимента по оценке влияния водной ОАД (содержание 20; 40; 60 кг/т каучука) и расхода хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса, оцениваемую по выходу крошки каучука. Анализ экспериментальных данных показал, что дополнительное использование водной ОАД приводит к увеличению выхода образующейся крошки каучука [250, 251]. Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27), и для других дозировок водной ОАД (табл. 1, 2, приложение 12).

Выводы к четвертой главе:

1) Разработан перспективный способ создания эластомерных композиций с применением многофункциональных полимерных добавок, полученных из отходов и побочных продуктов нефтехимической и текстильной промышленности, заключающийся во введении их на стадии латекса, и обеспечивающий равномерное их распределение в полимерной матрице.

2) 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 каучука из латекса СКС-30 АРК, заключающаяся в том, что при проведении технологического процесса при 20-92 °С его расход повышается, что вступает в противоречие с правилом Шульце-Гарди.

3) Проведено математическое описание процесса выделения каучука из латекса эмульсионного каучука марки СКС-30 АРК хлоридами магния и олова (VI), и показано, что доминирующим фактором, влияющим на данный процесс, является их расход.

4) Показано, что применение в качестве коагулянта хлорида цинка может способствовать улучшению процесса вулканизации.

5) Установлено, что различная агрегативная устойчивость латексных частиц к действию электролитов разной природы, наблюдаемая в процессе выделения каучука из латекса, обусловлена содержанием в латексных частицах макромолекул, различающихся значениями средних молекулярных масс.

6) Предложено взаимодействие полученной кислой порошкообразной целлюлозной добавки с компонентами эмульсионной системы в процессе коагуляции.

7) Установлено снижение расхода коагулянта 1,2-1,5 раза за счет применения в процессе выделения эмульсионного каучука из латекса комбинированного коагулянта, состоящего из солей металлов в сочетании с волокнистыми и порошкообразными целлюлозными добавками и снижение потерь каучука в 1,5-2 раза в виде мелкодисперсной крошки с серумом и промывными водами.

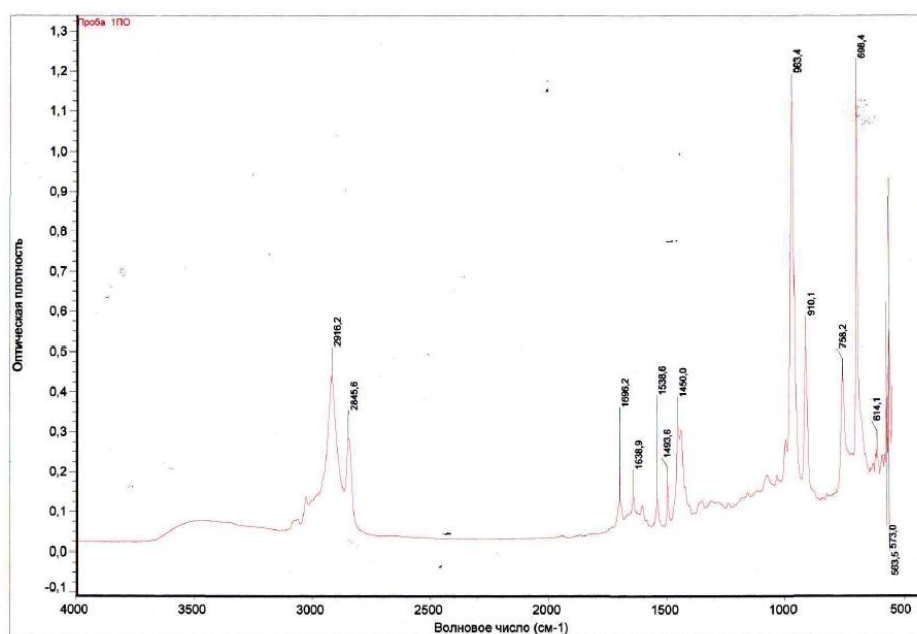
8) Разработан способ применения стиролсодержащих олигомеров, полученных из побочных продуктов нефтехимии, в виде водной олигомерноантиоксидантной дисперсии, в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков и проведена оценка их влияния на процесс коагуляции.

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КАУЧУКОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

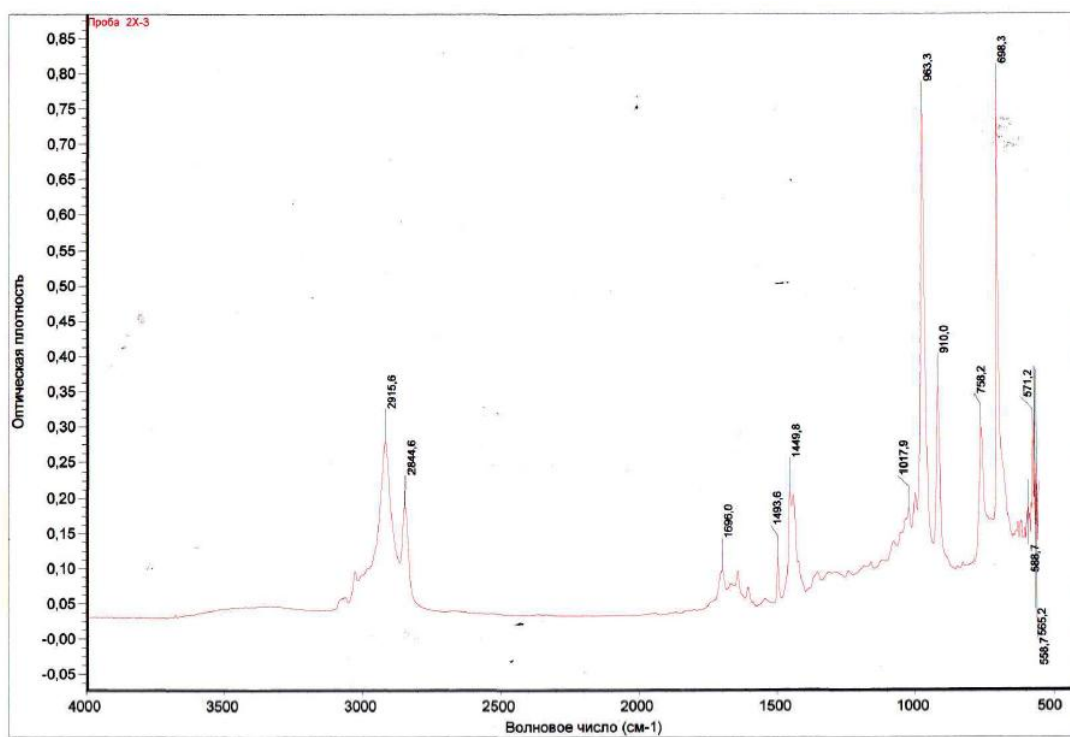
5.1 Исследование структурных особенностей каучуков, содержащих волокнистые и порошкообразные целлюлозные добавки, различными методами

С научной и практической точки зрения является важным оценить возможность взаимодействия волокнистых добавок с каучуковой матрицей. Наличие взаимодействия добавки с полимером позволяет повысить ряд показателей получаемых композитов. Анализируя результаты спектральных исследований можно сделать вывод об отсутствии такого взаимодействия на молекулярном уровне. В спектрах присутствуют полосы характерные для бутадиеновых и стирольных групп присутствующих в полимерной цепи. Дополнительные полосы поглощения, характеризующие взаимодействие каучуковой матрицы с волокнистой добавкой, в спектрах отсутствуют [252-254].

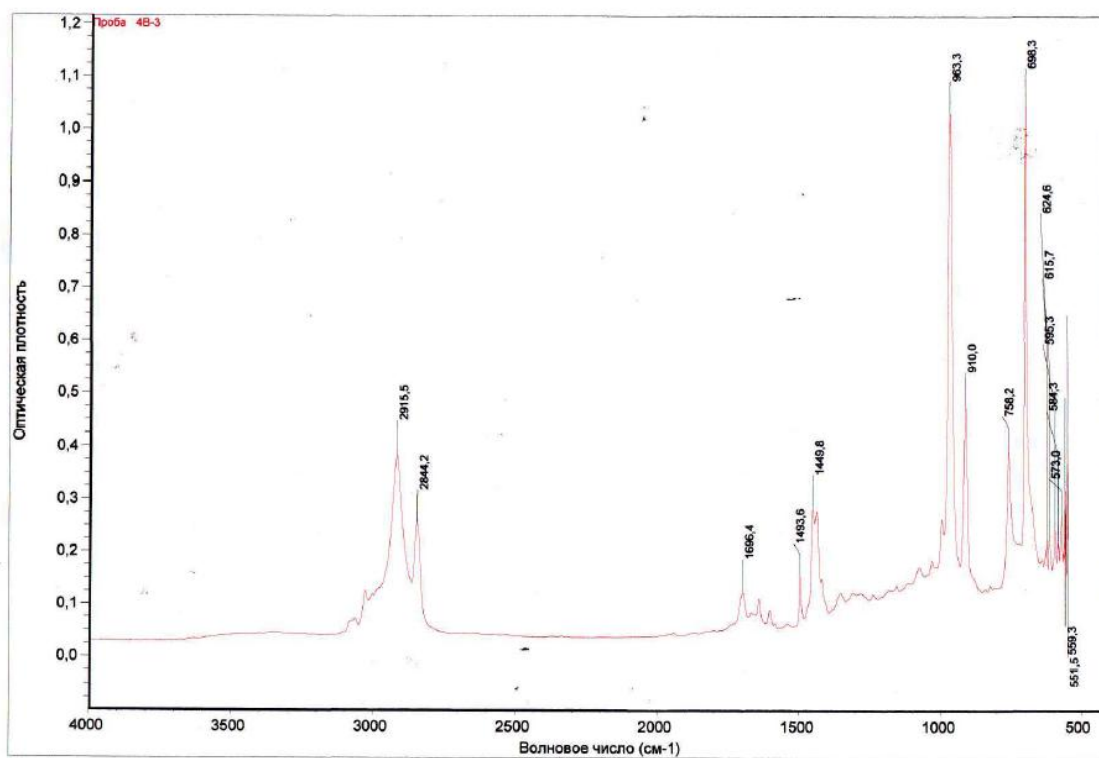
На рис. 5.1 (а, б, в, г) представлены ИК-спектры каучуков, содержащих волокнистые добавки.



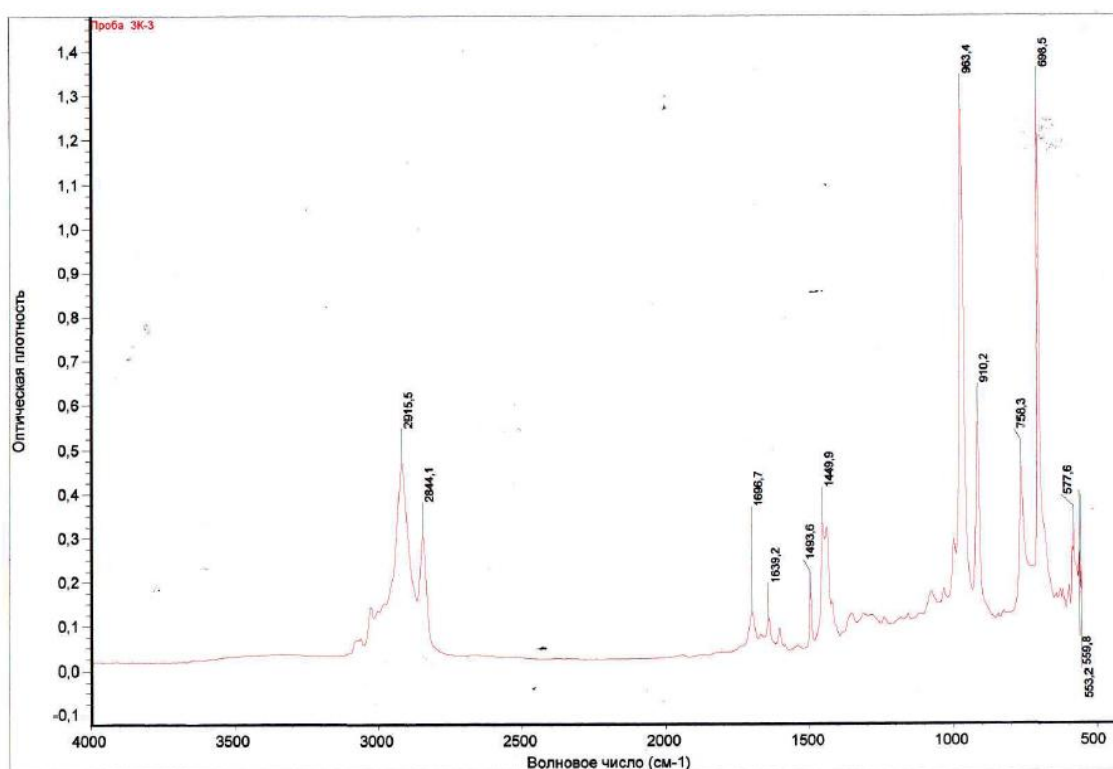
а



б



в



Г

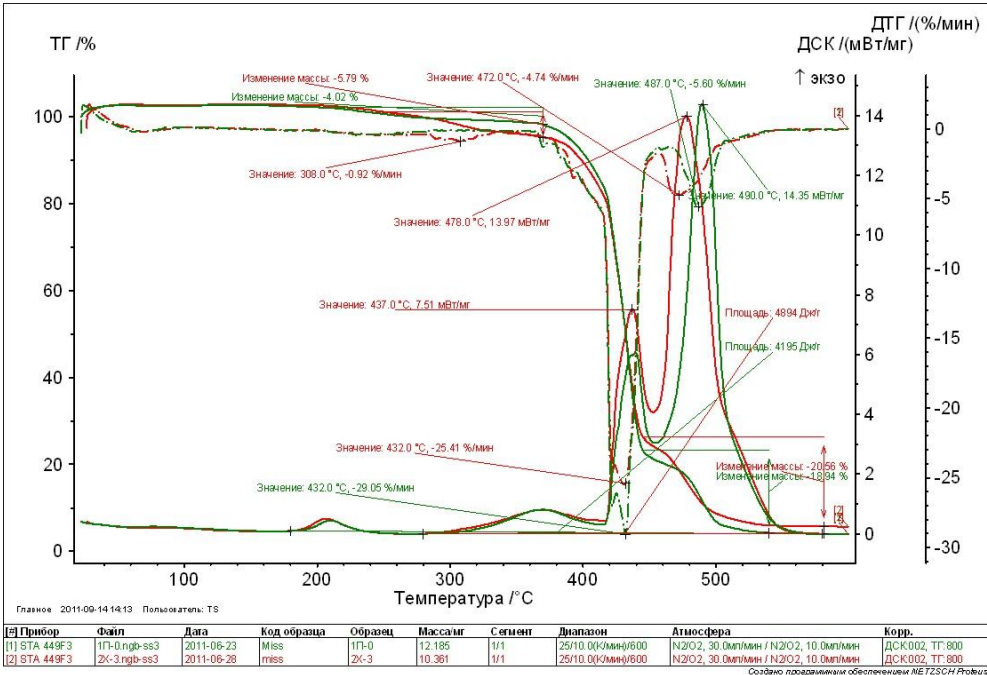
Рис. 5.1 ИК-спектры каучуков, содержащих волокнистые добавки (30 кг/т каучука каучук, длина 2-5 мм) различной природы:
а - без добавки; б – хлопковое волокно; в – вискозное волокно;
г – капроновое волокно.

Одним из основных критериев термостабильности полимеров является температура начала деструкции [252, 253].

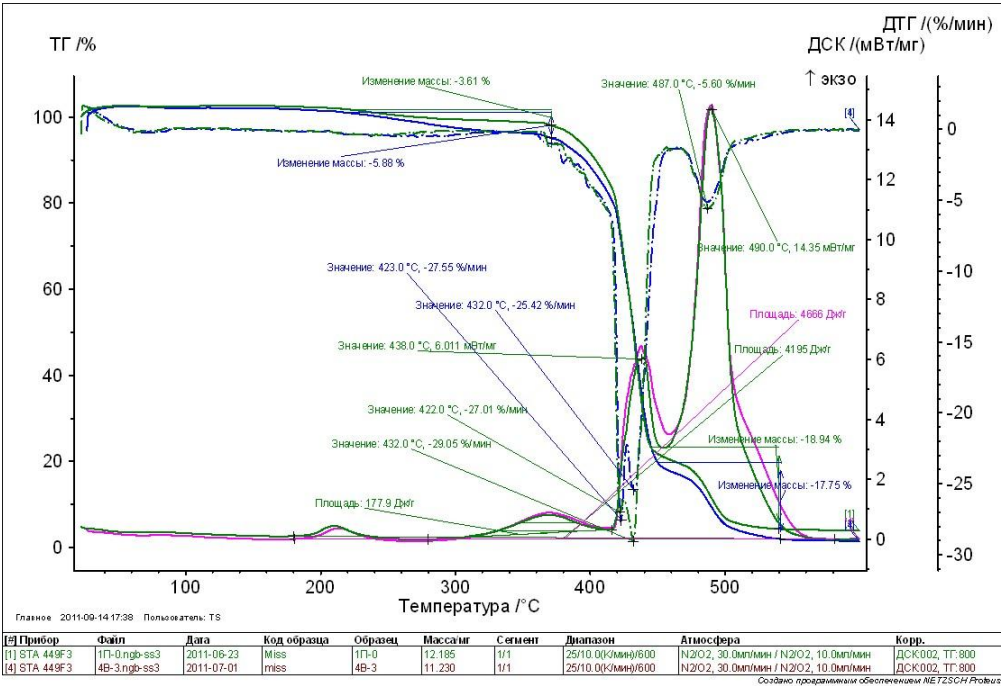
Дифференциальный термический анализ образцов, наполненных волокнистыми и порошкообразными целлюлозными добавками, проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 фирмы NETTZCH. Образец в виде порошка/плёнки массой 10 – 12 мг в корундовом (Al_2O_3) тигле помещали на Т-образный прободержатель DSC/TG. Прибор позволял регистрировать изменения потери массы с цифровым разрешением показаний 10^{-6} г, и тепловые эффекты процесса с относительной погрешностью ± 3 %. Измерения проводили в атмосфере воздуха со скоростью потока 30 мл/мин, с линейной скоростью нагрева 10 °C/мин.

Процесс деструкции описывается кривыми зависимости потери массы (ТГ и ДТГ) и тепловых эффектов (ДТА) от температуры.

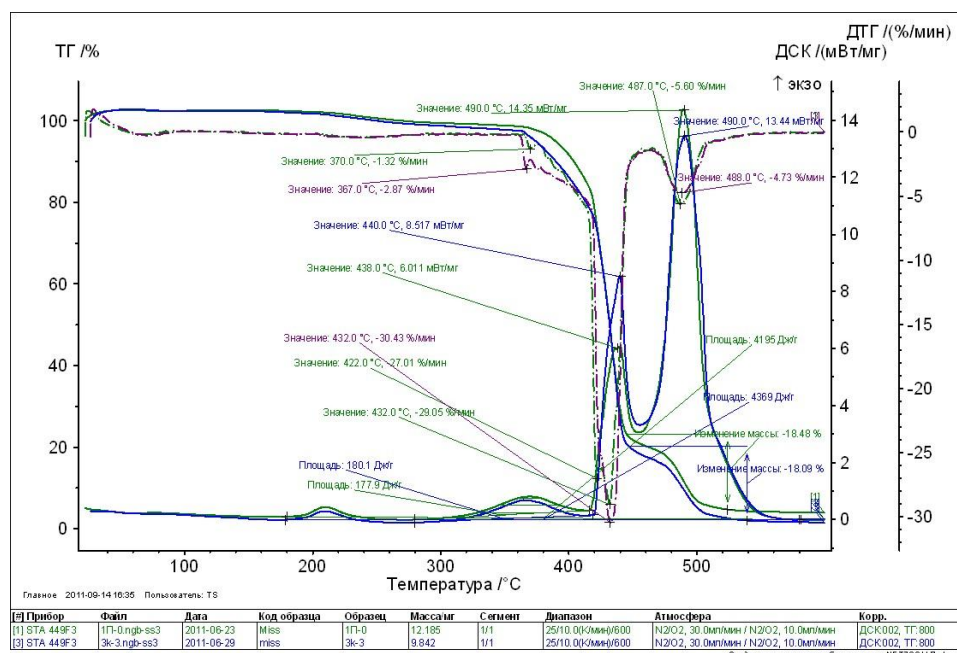
На рис. 5.2 (а, б, в) и рис. 5.3 (а, б, в) представлены термограммы дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ).



а

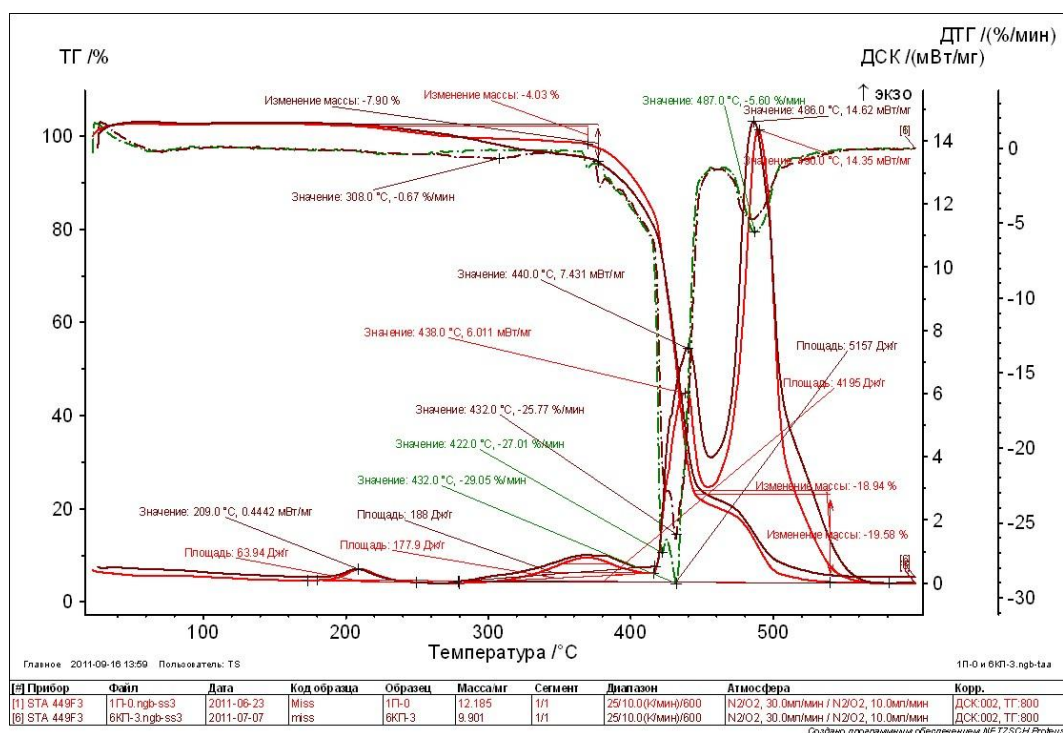


б

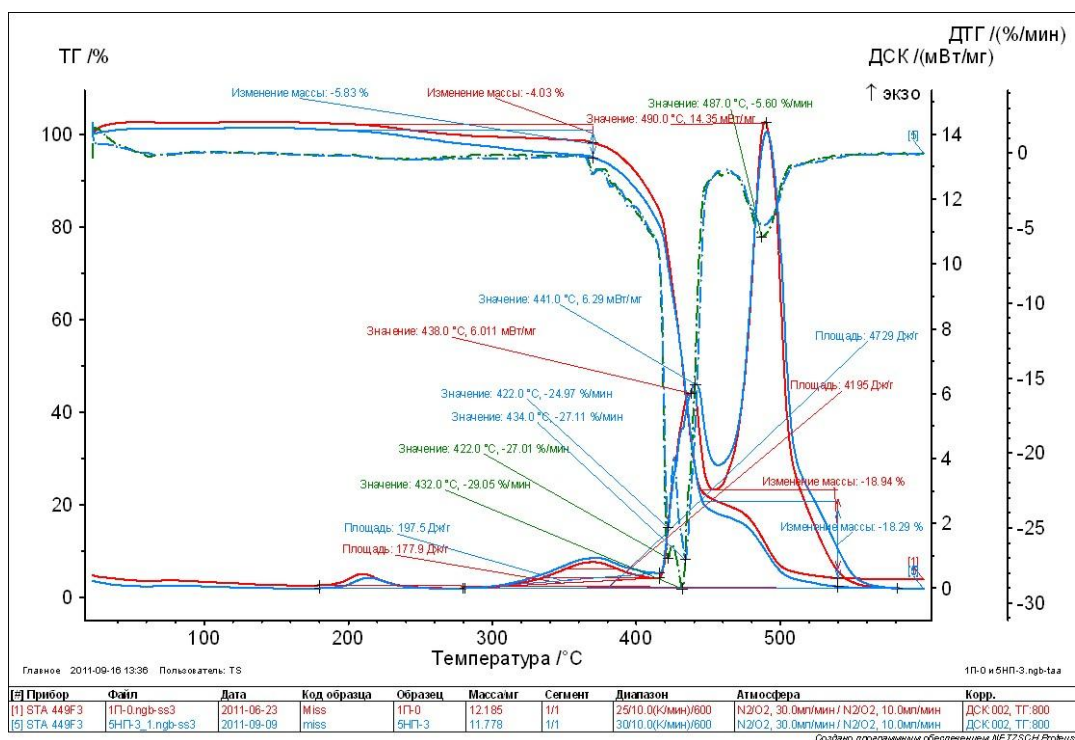


В

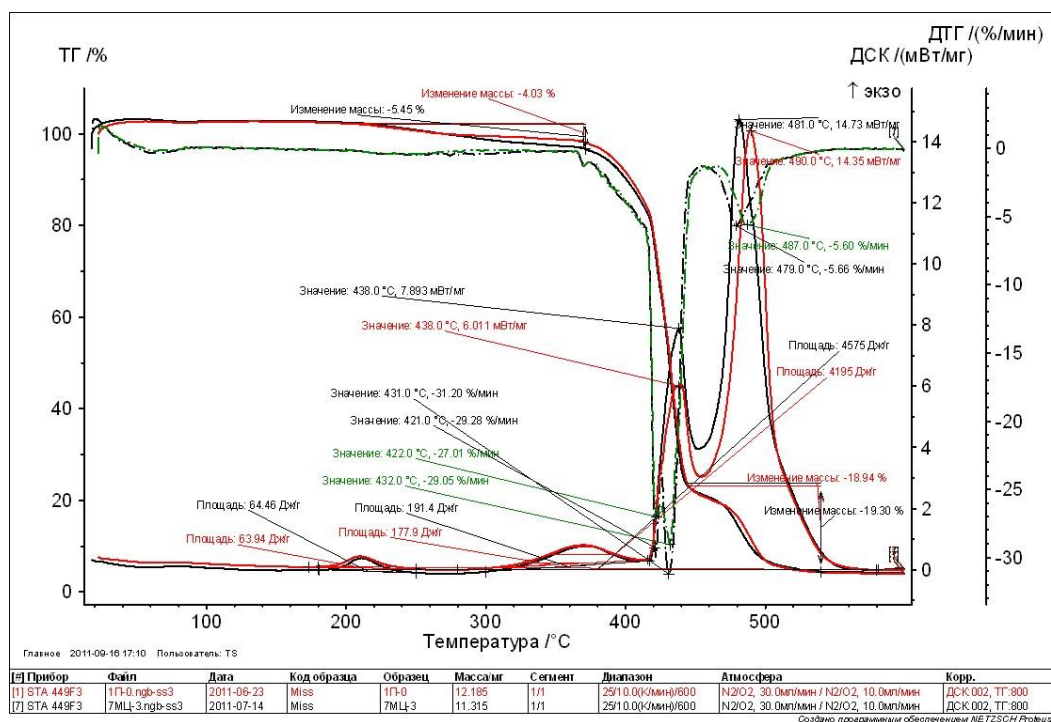
Рис. 5.2 Термограммы каучука, содержащего (30 кг/т каучука)
а – хлопковое волокно; б – вискозное волокно; в – капроновое волокно.



а



б



в

Рис. 5.3. Термограммы каучуков, содержащих порошкообразные целлюлозные добавки (30 кг/т каучука)

а – КППЦ; б – НППЦ; в – МКЦ.

В результате введения 30 кг/т каучука хлопкового волокна на кривой потери массы - ТГ в интервале температур 200-370 °С появляется ступень потери массы с максимальной скоростью при 300 °С. По сравнению с исходным каучуком потеря массы в этом интервале температур возросла почти на 2 %, наблюдается незначительное уменьшение максимальной скорости потери массы с 29 до 25 %/мин., и сдвиг максимума скорости потери массы в высокотемпературной области (450-520 °С) на 15 °С и максимума тепловыделения на 2 °С в более низкотемпературную область, возрастает суммарный тепловой эффект с 4195 до 4894 Дж/г и коксовый остаток с 19 до 21 %.

Все перечисленные изменения на кривых деструкции образца, содержащего хлопковое волокно, могут свидетельствовать о том, что в образце появляется дополнительная легко летучая фракция, которая деструктирует в интервале 230-370 °С, и определяет дальнейшие изменения процесса деструкции каучука, такие как уменьшение максимальной скорости потери массы, увеличение коксового остатка и изменения в процессе тепловыделения.

В результате введения 30 кг/т каучука вискозного волокна на кривой потери массы - ТГ в интервале температур 220-370 °С появляется ступень потери массы. По сравнению с исходным каучуком потеря массы в этом интервале температур возросла на 2,27 %, наблюдается изменение соотношения скоростей двух основных стадий потери массы. Уменьшается скорость второй стадии с 29,05 до 25,42 %/мин и коксовый остаток с 18,94 до 17,75 %. На 571 Дж/г возрастает величина общего тепловыделения. Можно предположить, что наличие вискозного волокна несколько облегчает процессы окисления при деструкции каучука в данных условиях.

В результате введения 30 кг/т каучука капронового волокна наблюдается увеличение скорости потери массы начальной в интервале температур 360-420 °С с 1,32 до 2,87 %/мин. и основной стадии, в интервале температур 410-450 °С с 27,01 до 30,40 %/мин., небольшое снижение общего

тепловыделения с 4369 до 4195 Дж/г, и коксового остатка. Следует обратить внимание на изменение соотношения экзопиков в области температур 420-455 и 455-560 °С. В результате введения капронового волокна первый экзопик возрос, а второй уменьшился, что может свидетельствовать об интенсификации процессов окисления в более низкотемпературной области.

В результате ввода в каучук КПЦ возрастает потеря массы на ранней стадии деструкции в интервале температур 220-380 °С с 4,03 до 7,90%, возрастает тепловыделение на ранней стадии потери массы в интервале температур 280-420 с 177, 9 до 188, 5 Дж/г и суммарный тепловой эффект с 4195 до 5157 Дж/г, возрастает коксовый остаток с 18,94 до 19,58 %, уменьшается максимальная скорость потери массы с 29,05 до 27,01 %/мин, пик на кривой ДТГ из бимодального переходит в мономодальный.

В результате ввода в каучук НПЦ в интервале температур 220-380 °С потеря массы увеличивается с 4,03 до 5,83 %, наблюдается небольшое снижение максимальной скорости потери массы обеих стадий с 29,05 до 27,11 %/мин и с 27,01 до 24, 97 %/мин, немного возрастает тепловыделение на ранней стадии потери массы в интервале температур 280-420 с 177, 9 до 197,5 Дж/г и суммарный тепловой эффект с 4195 до 4729 Дж/г, незначительно уменьшается коксовый остаток. Указанные изменения процесса деструкции могут свидетельствовать о незначительном облегчении окисления каучука на ранних стадиях за счет введения в него НПЦ. В тоже время из полученных данных можно сделать вывод, что КПЦ, чем НПЦ, способствует окислению каучука на ранних стадиях его деструкции.

В результате введения в каучук МКЦ наблюдается некоторое увеличение потери массы на 1,5 % на начальной стадии деструкции в интервале температур 220-380 °С, незначительное увеличение теплового эффекта на начальной стадии деструкции и суммарного теплового эффекта с 4195 до 4575 Дж/г, незначительное увеличение коксового остатка 18,94 до 19,30 %, увеличение максимальной скорости потери массы с 29,05 до 31,20 %/мин., наблюдается сдвиг максимума второго экзопика на 9 °С в

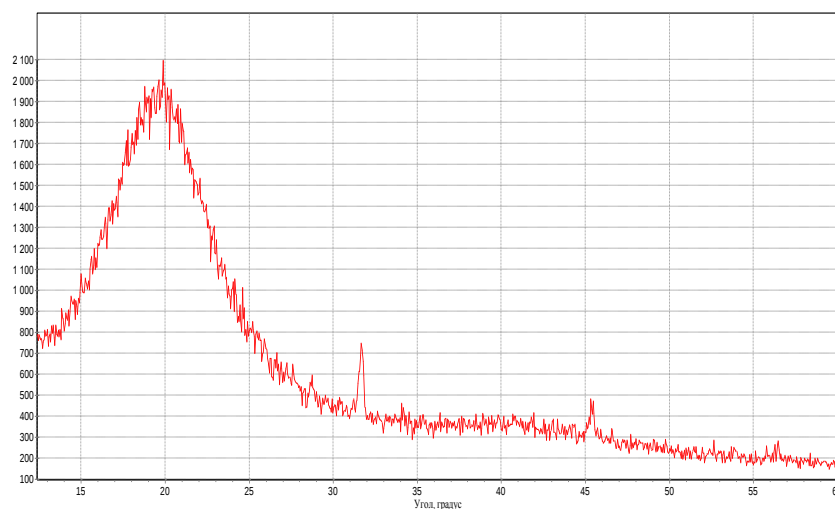
область более низких температур и изменение соотношения экзопиков в сторону увеличения экзопика в более низкотемпературной области. По сравнению с НПЦ эффект влияния на начальную стадию окисления более сильный.

Таким образом, можно сделать вывод, что введенные волокнистые и порошкообразные добавки не оказывают существенного влияния на термостабильность получаемых полимеров.

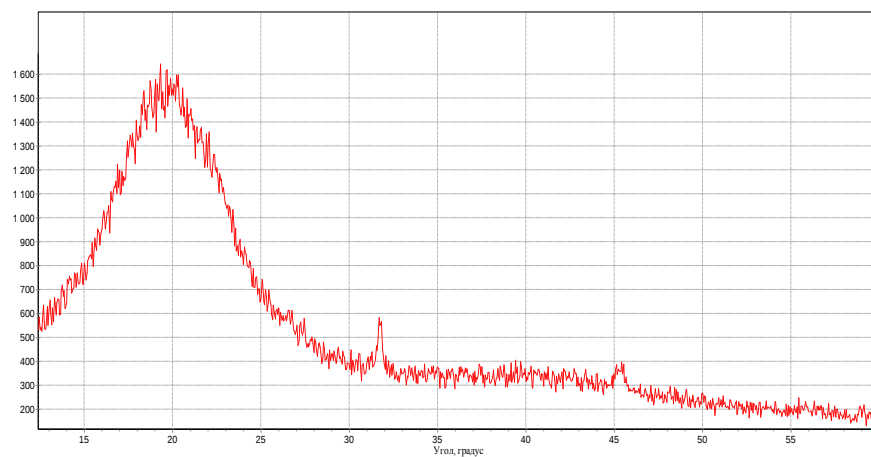
Методами рентгеновской дифрактометрии [254, 255] были исследованы образцы каучуков, содержащие порошкообразные целлюлозные добавки (30 кг/т каучука).

Измерения в области больших углов рассеяния были проведены на дифрактометре HZG 4 в геометрии по Брэггу-Брентано (измерение на отражение), в области малых углов рассеяния – на малоугловом рентгеновском дифрактометре с линейным позиционно-чувствительным детектором (измерение на просвет с последующим вычитанием фонового рассеяния, нормировкой на толщину образца и коллимационной поправкой). Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$).

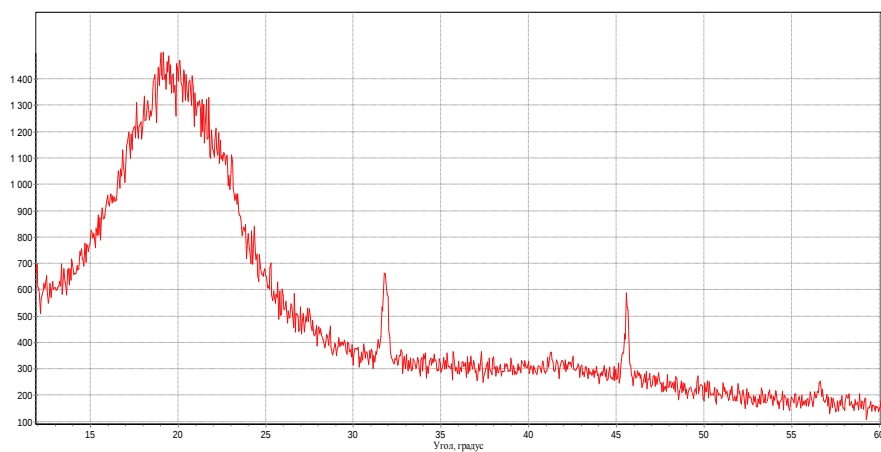
Дифрактограммы в области больших углов рассеяния показаны на рис. 5.4. Для сравнения на этом же рисунке приведена дифрактограмма порошка целлюлозы [256].



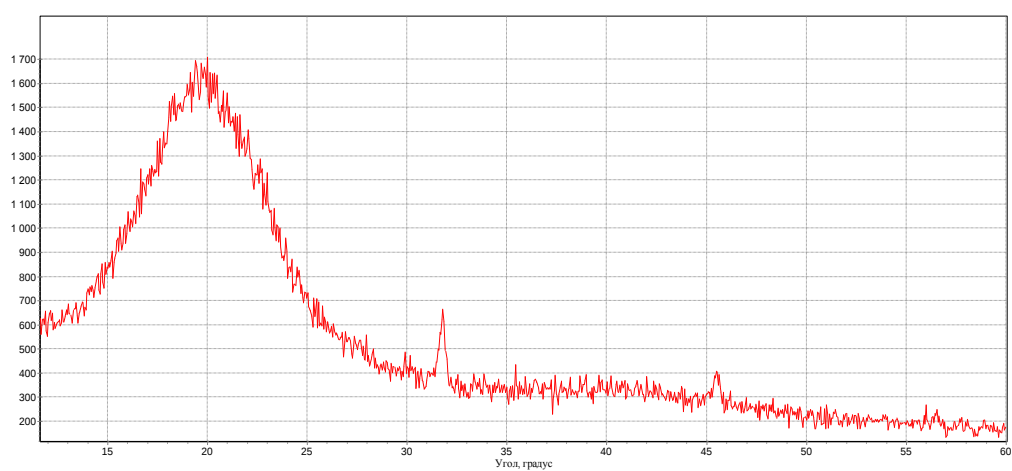
а



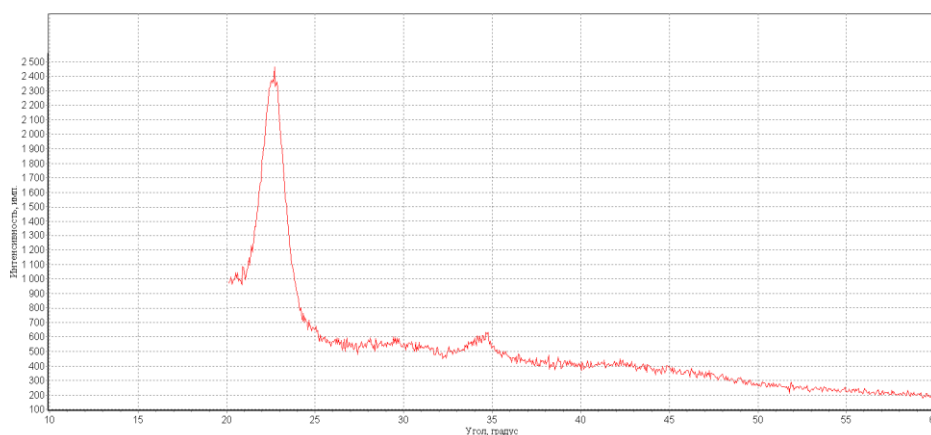
б



в



г



Д

Рис. 5.4. Дифрактограммы каучука с добавками порошкообразной целлюлозы
а – без добавки; б – НПЦ; в – КПЦ; г – МКЦ; д – порошок целлюлозы

На всех дифрактограммах (рис. 5.4) присутствует сильный диффузный пик с центром вблизи $2\theta \approx 20^\circ$, характерный для аморфных полимеров, а также слабые узкие пики с центрами вблизи $31,7^\circ$; $45,4^\circ$ и $56,4^\circ$ (межплоскостные расстояния $d = \lambda / (2 \sin \theta) \approx 2,8$; 2 и $1,6 \text{ \AA}$), свидетельствующие о содержании в этих образцах крупнокристаллических включений.

Профиль диффузных пиков для всех образцов, содержащих 30 кг/т каучука целлюлозы, отличается от профиля исходного каучука наличием плеча при $2\theta \approx 23^\circ$ (рис. 5.5). Это отдельно показано на рис. 5.5 для исходного каучука и образца, содержащего 30 кг/т каучука НПЦ. Положение этого плеча соответствует положению основного дифракционного пика кристаллической части целлюлозы (см. рис. 5.4). Таким образом, можно сделать вывод, что в исследуемых образцах (б, в, г рис. 5.4) целлюлоза находится в виде отдельной фазы, в которой сохраняется исходная кристаллическая структура целлюлозы.

На рис. 5.5 представлены сглаженные и нормированные дифрактограммы (стрелкой показано положение дифракционного пика целлюлозы). На рис. 5.6 приведены кривые малоуглового рассеяния для

образца каучука без добавок и образцов каучука, содержащих 30 кг/т каучука НПЦ и 30 кг/т каучука МКЦ. Существенных различий в кривых малоуглового рассеяния для этих образцов не наблюдается. Проведено сглаживание и введена коллимационная поправка.

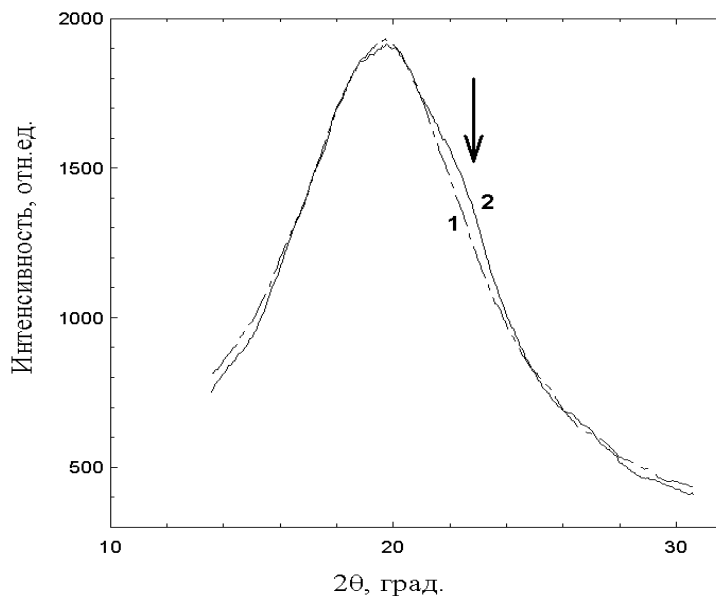


Рис. 5.5. Сглаженные и нормированные дифрактограммы (область первого пика) исходного каучука СКС-30 АРК (1) и каучука с добавлением 30 кг/т каучука НПЦ (2).

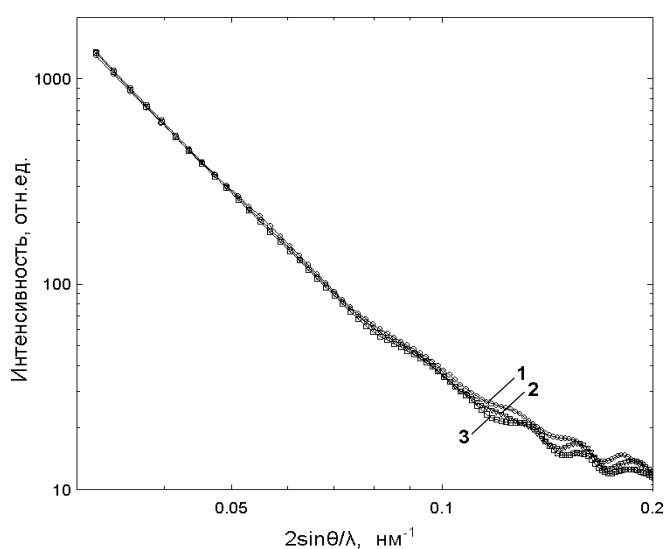


Рис. 5.6. Кривые малоуглового рассеяния для образца каучука, без добавки (1) и образцов каучука, содержащих 30 кг/т каучука НПЦ (2) и 30 кг/т каучука МКЦ (3).

Мерой неоднородности строения вещества в малоугловом рентгеновском рассеянии является среднеквадратичная флуктуация электронной плотности, которая прямо пропорциональна интегралу от интенсивности рассеяния. Поскольку кривые малоуглового рассеяния для каучука без добавок и каучука с добавками целлюлозы практически не отличаются можно сделать вывод, что среднеквадратичная флуктуация плотности в этих образцах одинакова (в масштабах размеров примерно от 1 до 40 нм).

Начальные участки кривых малоуглового рассеяния для исследованных образцов (рис. 5.6) могут быть аппроксимированы степенной функцией с показателем, имеющим значение $3,6 \pm 0,1$. В двойном логарифмическом масштабе на рис. 5.6 эти участки имеют прямолинейный вид. Такой характер падения интенсивности свидетельствует о существовании в каучуке неоднородностей плотности с фрактальной поверхностью.

По данным большеугловой дифрактометрии порошкообразные целлюлозные добавки содержатся в каучуке в виде отдельной фазы. Однако по данным малоуглового рассеяния присутствие в каучуке таких включений наполнителя не приводит к увеличению интенсивности малоуглового рассеяния. Отсутствие заметного вклада добавок в кривые малоуглового рассеяния можно объяснить следующими возможными причинами:

- 1) низким различием в рассеивающей плотности каучука и целлюлозы;
- 2) большим размером включений добавок, выходящим за пределы разрешения малоуглового дифрактометра (больше ~ 40 нм);
- 3) присутствием в каучуке неоднородностей плотности, рассеяние на которых имеет значительно более высокую интенсивность, чем рассеяние на включениях порошкообразных целлюлозных добавок.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- порошкообразные целлюлозные добавки, введенные в каучук в количестве 30 кг/т каучука, содержится в каучуковой матрице в виде отдельной фазы, имеющей характерную для целлюлозы кристаллическую структуру;

- введение порошкообразных целлюлозных добавок в каучук в количестве 30 кг/т каучука не влияет заметно на однородность его строения в наноразмерных масштабах расстояний.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию образцов содержащих порошкообразные целлюлозные добавки проводили с помощью спектрометра Kratos Axis Ultra DLD (энергии пропускания: обзорный – 160 эВ, окна – 20 эВ, съемка с нейтрализатором).

Разложение спектра C 1s исходного образца проводили в соответствии со структурной формулой и энергиями связи из [257]. Согласно [257] энергии связи для группы C=C равна 284,74 эВ, ароматического углерода – 284,76 и алифатического углерода – 285,00. В соответствии с этим в спектре должны присутствовать два пика с отношением интенсивностей 2/1 и энергетическим интервалом между ними ~0,25 эВ, при этом пик с меньшей энергией связи должен иметь большую интенсивность. При наличии поверхностных загрязнений низкоэнергетический пик может иметь большую относительную интенсивность.

В предположении, что доля поверхностных загрязнений невелика и учет поверхностной зарядки по пику Si2p (имеется в виду полидиметил силоксан) является правильным, то в этом случае разложение спектра C1s на компоненты приобретает следующий вид (рис. 5.7). Однако в этом случае получается, что на поверхности в большом количестве присутствует графит или низкомолекулярные соединения (около 40%) или калибровка по пику Si2p неверна, другими словами частицы силоксана заряжаются под действием рентгеновского излучения иначе, чем каучук.

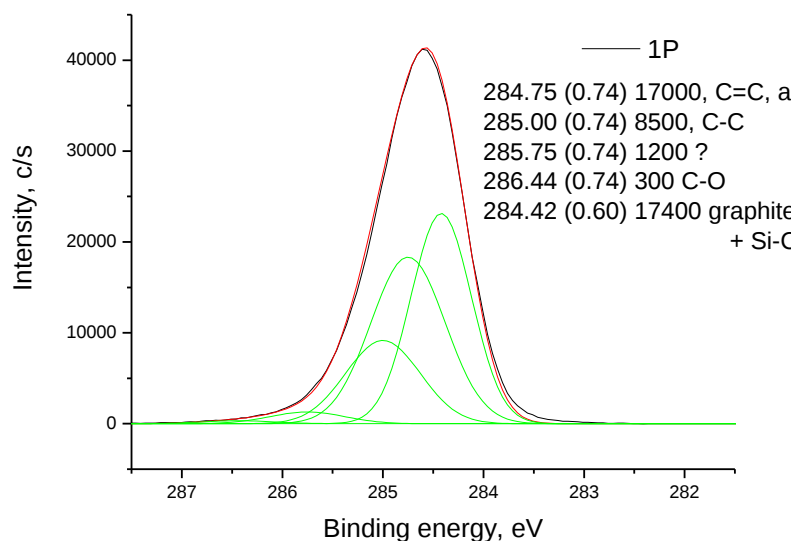


Рис. 5.7. Разложение фотоэлектронного спектра C 1s образца 1P (без добавок) на компоненты (первое приближение, калибровка по пику Si 2p)

Из сравнения взаимного расположения фотоэлектронных и оже-пигов в обзорных спектрах (или другими словами оже-параметров) данного образца и графита следует, что присутствие графита необходимо исключить. Сомнительным является и присутствие такого большого количества низкомолекулярных фрагментов. Разумнее предположить наличие дифференциальной зарядки. Поэтому на следующей стадии анализа сделана попытка описать максимальным образом спектр образца без добавок (1P) двумя пиками с характерным для них энергетическим интервалом 0,25 эВ и отношением интенсивностей (2/1).

На рис. 5.8 представлено соответствующее описание, из которого следует, что пики сдвинуты относительно справочных значений на 0,23 эВ. На рис. 5.9 представлено итоговое разложение спектра C1s.

Следует отметить, что присутствие состояния с энергией 285,4 эВ не может быть объяснено традиционным образом на основании данных по химическим сдвигам. Даже с учетом дифференциальной зарядки оно не может быть приписано связям C–O, что соответствовало бы концентрации кислорода 10 % без учета силоксана и состояния с энергией 286,44 эВ.

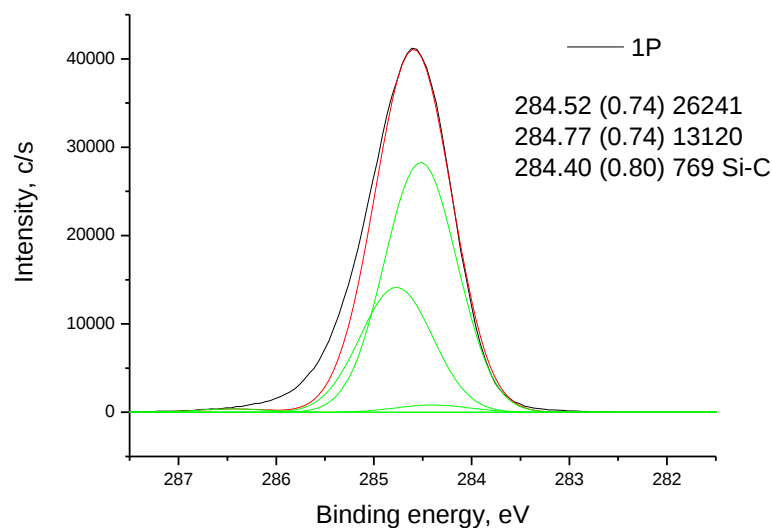


Рис. 5.8. Разложение фотоэлектронного спектра C 1s образца 1P (без добавок) на компоненты (второе приближение с использованием структурной формулы и характерного интервала между пиками ароматического и алифатического углеродов)

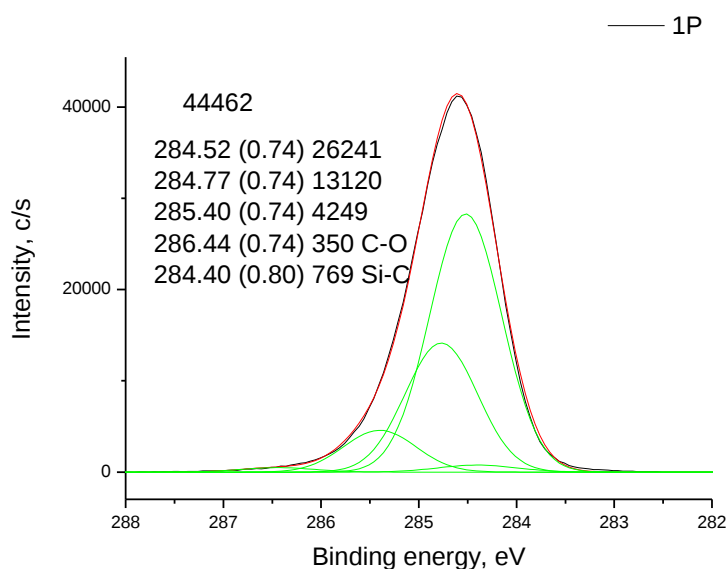


Рис. 5.9. Разложение фотоэлектронного спектра C 1s образца 1P (без добавок) на компоненты (окончательный вариант)

Наиболее вероятно оно связано с присутствием углеводородных загрязнений. Разложение спектра O 1s осталось прежним, пик с энергией 533,9 эВ следует приписать воде (рис. 5.10).

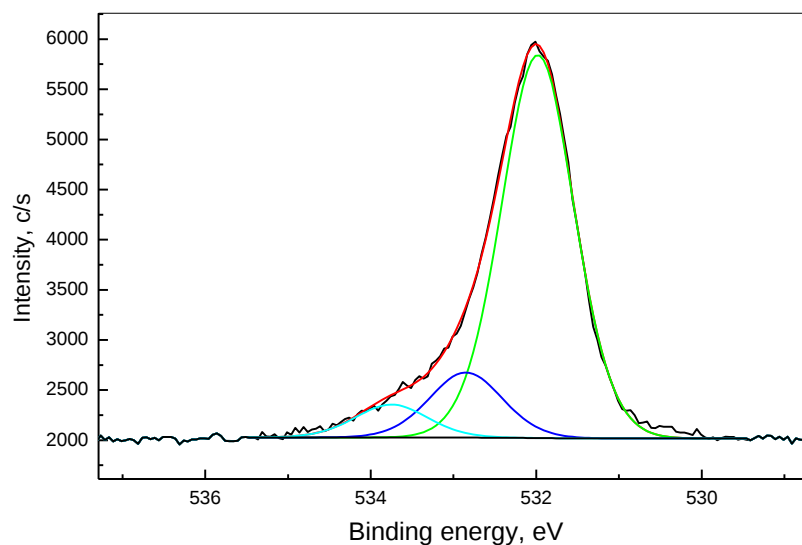


Рис. 5.10. Разложение фотоэлектронного спектра O 1s образца 1P (без добавок) на компоненты

Введение целлюлозных порошкообразных добавок в каучук может приводить к изменению спектра C1s только в высокоэнергетической области, потому сравнение спектров C1s образцов 1P (без добавок) и 5NP (каучук, содержащий добавку НПЦ) будет проведено при оптимальном совмещении низкоэнергетических частей спектров. Однако, разностный спектр не соответствует спектру целлюлозы, что неудивительно, поскольку наблюдается лишь небольшое увеличение концентрации кислорода только на 0,06 %. Спектры сателлитов «встряхивания» с энергией связи около 291 эВ практически одинаковы, что указывает на отсутствие влияния целлюлозы на ароматичность и связи C=C. В тоже время соответствующий разностный спектр O1s соответствует спектру целлюлозы с добавлением состояния, приписанного воде. Такое поведение связано с уменьшением доли состояния

Si–O согласно результатам количественного анализа и увеличением концентрации кислорода при добавлении целлюлозы (рис. 5.11-5.14).

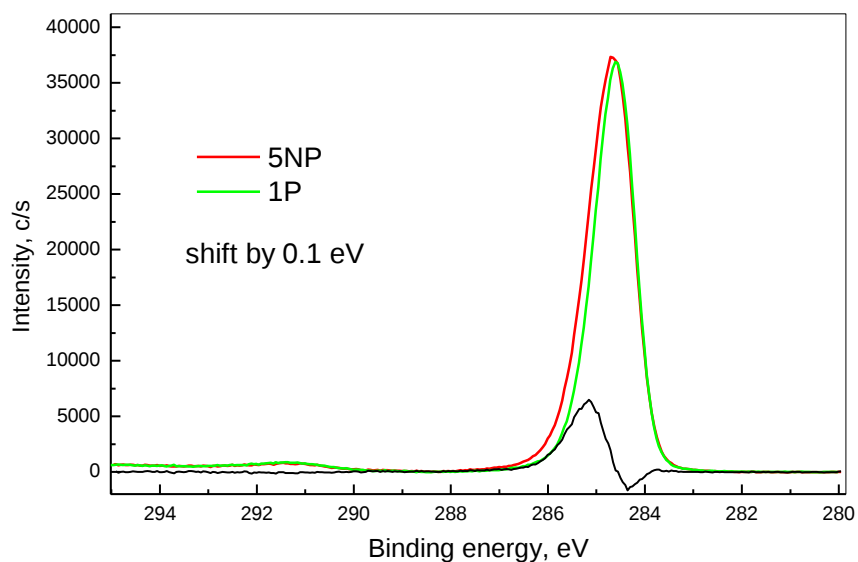


Рис. 5.11. Фотоэлектронные спектры C 1s образцов 1P (без добавок) и 5NP (с добавкой НПЦ) и их разностный спектр

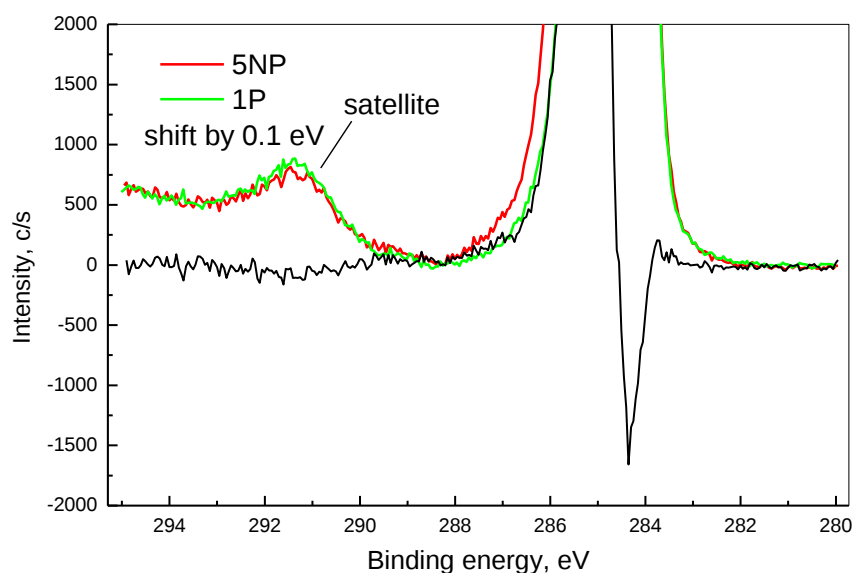


Рис. 5.12. Фрагмент фотоэлектронных спектров C 1s образцов 1P (без добавок) и 5NP (с добавкой НПЦ) и их разностного спектра

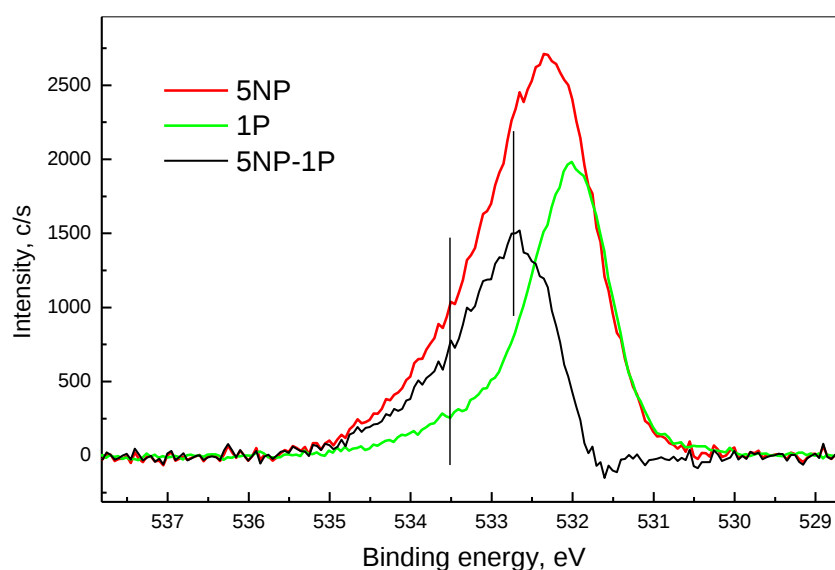


Рис. 5.13. Фотоэлектронные спектры O 1s образцов 1P (без добавок) и 5NP (с добавкой НПЦ) и их разностный спектр

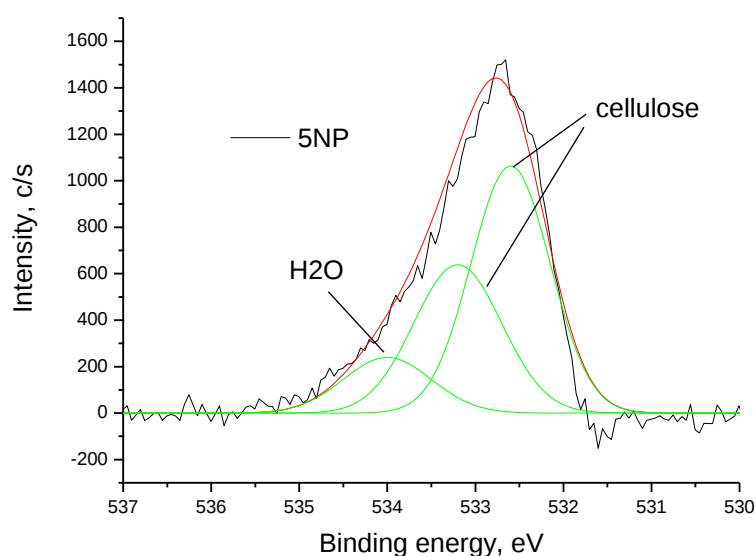


Рис. 5.14 Разложение разностного спектра O 1s образца 5NP (с добавкой НПЦ) на компоненты

Образцы 1P (без добавок) и 6KP (каучук, содержащий КПЦ) практически неразличимы – обработка не приводит к увеличению концентрации кислорода, что следовало бы ожидать, а наоборот, к

уменьшению. Возможно, что произошло залечивание дефектов, поскольку наблюдается уменьшение интенсивности вблизи 285,4 эВ. С другой стороны отсутствие изменений в спектрах может быть вызвано неоднородностью образца и небольшой областью анализа.

Таким образом, можно сделать вывод об отсутствии взаимодействия матрицы каучука с порошкообразными целлюлозными добавками.

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

5.2 Испытание резиновых смесей и вулканизатов, содержащих волокнистые добавки

В данном разделе рассмотрено изменение свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, содержащего волокнистые добавки (хлопковое, вискозное и капроновое волокно). В табл. 1 (приложение 13) приведены свойства вулканизатов на основе эмульсионных каучуков рассматриваемых марок согласно ТУ.

На первом этапе рассмотрено влияние хлопкового волокна.

1) Хлопковое волокно

Испытания полученных волокнокаучуковых композитов проводили согласно общепринятым требованиям на каучук СКС-30 АРК в сравнении с серийным образцом. Из приведенных в табл. 5.1 данных видно, что в исследованных значениях содержания и длины хлопкового волокна не было отмечено каких-либо аномальных отклонений в показателях вулканизатов, а так же кинетических исследованиях вулканизации резиновых смесей. Следует отметить, что с увеличением содержания волокна в каучуке повышаются сопротивление раздиру и многократному растяжению.

Таблица 5.1

Влияние содержания хлопкового волокна (кг/т каучука) на свойства каучуков и вулканизатов
на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Без добавки	2 мм		5 мм		10 мм	
		3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С): - каучука	55	55	56	53	52	55	57
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	13,6	13,0	13,5	14,1	13,4	13,9	14,2
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	24,7	23,8	25,1	24,2	23,8	23,3
Относительное удлинение при разрыве, %	520	530	500	510	530	520	505
Твердость по Шору А, у. ед.	57	59	57	58	59	57	55
Сопротивление раздиру, кН/м	53	56	59	66	68	71	70
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	69	62	72	76	78	79
Коэффициент старения (100°С, 72 ч): - по прочности - по относительному удлинению	0,44 0,33	0,49 0,38	0,51 0,40	0,54 0,38	0,56 0,42	0,53 0,41	0,57 0,44

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

В тоже время хлопковое волокно в исследуемых каучуках оказывает положительное влияние на такой важный показатель вулканизатов как устойчивость к тепловому старению резин. Все образцы, содержащие волокнистую добавку, имеют повышенную устойчивость к термоокислительному воздействию, чем образец без добавок. Проведенные исследования и анализ полученных результатов показал, что наилучшим комплексом свойств из исследуемых составов обладают резины на основе каучуков с хлопковым волокном длиной 2-5 мм при содержании его в пределах 3-7 кг/т каучука [259].

Учитывая тот факт, что в производстве синтетического каучука в промышленных масштабах активно внедряются новые коагулянты, то целесообразным является оценка влияния способа ввода волокнистой добавки в каучуковую матрицу и природы коагулянта на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Анализ полученных данных табл. 2, 3 (приложение 13) показал, что природа коагулянта и способ ввода волокна не оказывает существенного влияния на свойства резиновых смесей и вулканизатов.

2) Вискозное волокно

Как видно из приведенных в табл. 5.2 данных, опытные резиновые смеси обладают хорошими технологическими свойствами, которые практически не зависят от содержания и длины вискозного волокна. Анализ результатов показал, что введение в каучук СКС-30 АРК вискозного волокна оказывает положительное влияние на коэффициент теплового старения [260]. Из приведенных в табл. 5.2 данных видно, что присутствие вискозного волокна приводит к незначительному снижению вязкости каучука с 55 до 52 ед. Одновременно увеличивается минимальный крутящий момент с 4,8 (у образца без добавок) до $5,5 \div 6,5$ Н·м (табл. 5.3, рис. 5.15). В матрице резиновой смеси не проявляется ориентация плохо смачиваемых вискозных волокон в направлении, перпендикулярном направлению приложения нагрузки (каландровый эффект) [261].

Таблица 5.2

Влияние содержания вязкого волокна (кг/т каучука) на свойства каучуков и вулканизатов
на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Без добавки	2 мм		5 мм		10 мм
		3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С): - каучука	55	54	56	53	52	56
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	13,6	14,3	13,6	14,0	13,5	14,1
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	24,3	23,8	24,4	23,2	25,0
Относительное удлинение при разрыве, %	520	510	530	540	500	520
Твердость по Шору А, у. ед.	57	58	60	59	60	61
Сопротивление раздиру, кН/м	53	62	70	66	69	72
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	72	74	72	75	77
Коэффициент старения (100°С, 72 ч):						
- по прочности	0,44	0,52	0,53	0,54	0,57	0,55
- по относительному удлинению	0,33	0,39	0,40	0,38	0,40	0,41

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

Характеристики вулканизации резиновых смесей на основе каучука

СКС-30 АРК, наполненного вискозным волокном

Показатель	Без добавок	Размер (мм) и содержание (кг/т каучука) волокна				
		2 мм		5 мм		10 мм
		3	7	3	7	3
Минимальный крутящий момент, дН·м	4,8	6,3	6,0	5,5	5,5	6,5
Максимальный крутящий момент, дН·м	33	30	32	34	33	36
Время начала вулканизации, мин.	4	5	4	4	5	4
Оптимальное время вулканизации, мин	28	30	29	28	29	29
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	4,2	4,0	4,0	4,2	4,2	4,0

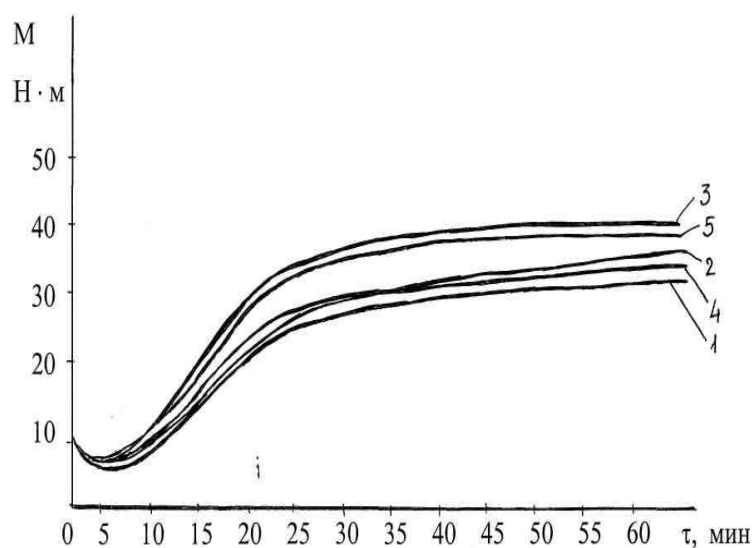


Рис. 5.15 Кинетические кривые вулканизации

1 – 2 мм, 3 кг/т каучука; 2 – 2 мм, 7 кг/т каучука; 3 – 5 мм, 3 кг/т каучука
 4 – 5 мм, 7 кг/т каучука; 5 – 10 мм, 3 кг/т каучука.

3) Капроновое волокно

Из приведенных в табл. 5.4 данных видно, что присутствие капронового волокна не оказывает существенного влияния на основные показатели вулканизатов, и их свойства удовлетворяют требованиям ТУ. Однако необходимо отметить, что у вулканизатов, содержащих капроновое волокно, наблюдается тенденция к повышению сопротивления раздиру, многократному растяжению и тепловому старению (100 °С, 72 ч). Выявлено, что присутствие капронового волокна приводит к незначительному увеличению вязкости по Муни с 55 до 57 ед. При введении капронового волокна по сравнению с вискозным волокном происходит значительный рост минимального крутящего момента с 4,8 (у образца без добавок) до 7,0 ÷ 8,5 (капроновое волокно). Это косвенно указывает на большую совместимость матрицы эмульсионного каучука с поверхностью капрона, введенного в каучук с подкисляющим агентом на завершающей стадии процесса коагуляции по сравнению с вискозным волокном [262, 263]. Отмечено снижения оптимального времени вулканизации с 28 (у образца без добавок) до 15 ÷ 21 мин из-за присутствия волокнистого наполнителя основного характера (полимера с амидными группами) со свойствами ускорителя вулканизации (табл. 5.5, рис. 5.16) [59].

Анализ кинетических кривых вулканизации (табл. 5.5, рис. 5.16) показал, что введение капронового волокна в каучук не оказывает существенного влияния на процесс вулканизации.

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27) (табл. 4-6, приложение 13).

Таблица 5.4

Влияние содержания капронового волокна (кг/т каучука) на свойства каучуков и вулканизатов
на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Без добавок	2 мм		5 мм		10 мм	
		3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С): - каучука	55	57	54	55	57	57	56
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	13,6	14,0	13,8	13,5	13,8	14,0	14,2
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	23,8	24,5	25,1	23,6	23,5	24,0
Относительное удлинение при разрыве, %	520	500	510	530	520	505	540
Твердость по Шору А, у. ед.	57	56	57	57	55	56	57
Сопротивление раздиру, кН/м	53	72	74	71	70	72	73
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	76	78	78	79	80	78
Коэффициент старения (100°С, 72 ч):							
- по прочности	0,44	0,60	0,62	0,58	0,62	0,63	0,59
- по относительному удлинению	0,33	0,44	0,42	0,40	0,44	0,45	0,46

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

Таблица 5.5

Характеристика вулканизации резиновых смесей на основе каучука

СКС-30 АРК, содержащего капроновое волокно

Показатель	Без добавок	Размер и содержание (кг/т каучук) волокна					
		2 мм		5 мм		10 мм	
		3	7	3	7	3	7
Минимальный крутящий момент, дН·м	4,8	8,5	7,5	7,0	7,5	7,5	7,0
Максимальный крутящий момент, дН·м	33	31	34	32	34	32	32
Время начала вулканизации, мин.	4	5	5	4	5	4	5
Оптимальное время вулканизации, мин	28	21	20	21	19	15	21
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	4,2	6,3	6,7	6,9	7,0	7,7	7,2

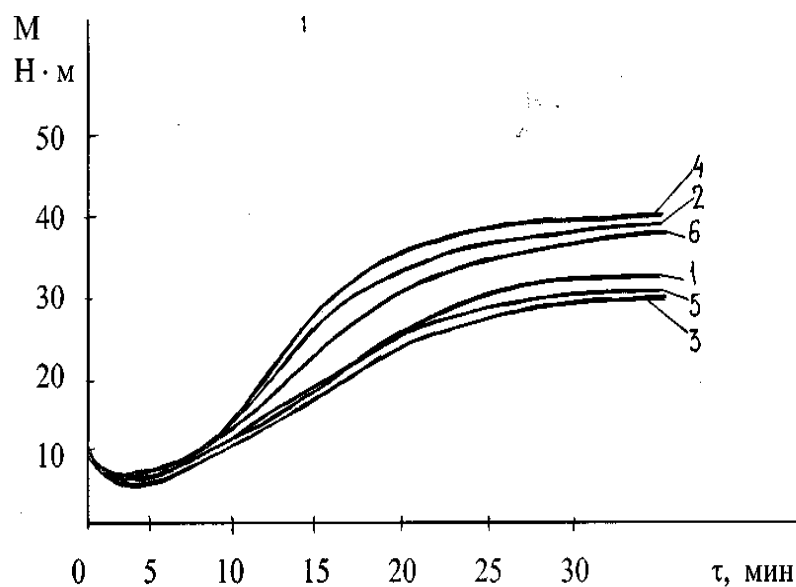


Рис. 5.16 Кинетические кривые вулканизации

Содержание и размер капронового волокна:

1 – 2 мм, 3 кг/т каучука; 2 – 2 мм, 7 кг/т каучука; 3 – 5 мм, 3 кг/т каучука
 4 – 5 мм, 7 кг/т каучука; 5 – 10 мм, 3 кг/т каучука; 6 – 10 мм, 7 кг/т каучука

5.3 Испытание резиновых смесей и вулканизатов, содержащих порошкообразные целлюлозные добавки

Для оценки свойств полимерных композитов на основе полученных образцов каучука СКС-30 АРК, содержащего порошкообразные целлюлозные добавки, были приготовлены резиновые смеси и проведено исследование их физико-механических показателей. Резиновые смеси готовили согласно общепринятым методикам с использованием состава и ингредиентов стандартной резиновой смеси [59]. Дозировка порошкообразных добавок составляла 10; 30; 50; 100 кг/т каучука. Физико-механические показатели вулканизатов представлены в табл. 5.6. Характеристика процесса вулканизации резиновых смесей в присутствии целлюлозных добавок приведена в табл. 5.7. Согласно этим данным установлено:

1. Введение порошкообразных целлюлозных добавок не оказывает существенного влияния на основные показатели получаемых вулканизатов.

2. С ростом содержания всех порошкообразных целлюлозных добавок с 30 до 100 кг/т каучука наблюдается увеличение минимального и условного максимального крутящих моментов резиновой смеси при вулканизации.

3. Присутствие всех порошкообразных целлюлозных добавок в интервале 10-100 кг/т каучука приводит к тому, что:

- КПЦ практически не влияет на среднюю скорость вулканизации;
- НПЦ незначительно снижает среднюю скорость вулканизации с 5,3 до 5,1 мин⁻¹;

- МКЦ увеличивает среднюю скорость вулканизации с 5,3 до 5,7 мин⁻¹.

Это объясняется адсорбцией компонентов вулканизирующей группы поверхностью частиц целлюлозы на начальном периоде вулканизации и последующей их десорбцией частицами МКЦ с большей степенью кристаллизации в конечный период времени.

Таблица 5.6

Влияние вида и содержания порошкообразной целлюлозы на свойства каучуков и вулканизатов
на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Без добавок	Дозировка порошкообразных добавок, кг/т каучука											
		КПЦ				НПЦ				МКЦ			
		10	30	50	100	10	30	50	100	10	30	50	100
Вязкость по Муни (МБ 1+4 (100 °C))	55	52	53	54	57	54	55	52	56	53	54	56	55
Напряжение при 300% удлинении, МПа	13,2	13,2	13,6	13,1	13,8	13,2	14,1	13,9	13,5	14,2	13,2	14,7	13,3
Условная прочность при разрыве, МПа	22,8	22,5	22,7	24,4	23,9	24,0	23,6	22,7	22,7	22,9	23,1	23,9	24,1
Относительное удлинение при разрыве, %	520	510	500	530	523	530	537	515	540	500	520	544	535
Твердость по Шору А, у. ед.	57	57	57	55	57	58	57	57	62	58	59	60	61

Таблица 5.7

Влияние вида и содержания порошкообразной целлюлозы на характеристики процесса вулканизации резиновых смесей
на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Без добавок	Дозировка порошкообразных добавок, кг/т каучука								
		КПЦ			НПЦ			МКЦ		
		30	50	100	30	50	100	30	50	100
Минимальный крутящий момент, дН·м	7,5	6,5	7,0	7,5	7,0	7,3	7,7	7,0	6,9	7,5
Условный максимальный крутящий момент, дН·м	33	32	33	33	34	34	36	33	35	37
Время, начало вулканизации, мин	3	4	4	3	4	4	3	4	4	4
Время, достижения 25 % вулканизации, мин	10	8	9	9	10	10	9	9	8	8
Время, достижение 50 % вулканизации, мин	13	11	11	11	12	13	12	12	11	11
Время, достижение 90 % вулканизации, мин	22	22	23	22	23	23	22	23	22	22
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	5,3	5,6	5,3	5,3	5,3	5,2	5,1	5,4	5,6	5,7
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	4,3	4,2	4,0	3,9	4,6	4,0	3,9	4,1	4,5	4,8
b, ч ⁻¹	-0,62	-0,54	-0,61	-0,53	-0,82	-0,80	-0,58	-0,34	-0,31	-0,30

В результате десорбции компонентов вулканизирующей группы с поверхности частиц МКЦ уровень показателя концентрации поперечных связей ($1/Q_{\max}^{\text{тл}}$) вулканизата возрастает с $4,3 \cdot 10^{-3}$ до $(4,1-4,8) \cdot 10^{-3}$ [264, 265].

Испытаниями образцов каучуков, наполненных наноцеллюлозой, установлено, что применение в процессе выделения каучука из латекса в качестве добавки наноцеллюлозы, не оказывает существенное влияние на физико-механические показатели вулканизатов (табл. 5.8).

Таблица 5.8

Свойства вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Содержание наноцеллюлозы, кг/т каучука	
	5	10
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C): - каучука	56	57
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	13,2	13,7
Условная прочность при растяжении, МПа	22,6	23,1
Относительное удлинение при разрыве, %	510	525
Твердость по Шору А, у. ед.	56	57
Сопротивление раздиру, кН/м	54	55
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	71	73
Коэффициент старения (100°C, 72 ч): - по прочности	0,43	0,45
- по относительному удлинению	0,32	0,33

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

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

5.4 Оценка межфазного взаимодействия полимер - добавка при их совмещении на стадии выделения эмульсионных каучуков

1) Изучение кинетики набухания вулканизатов, содержащих волокнистые добавки

Важным показателем для оценки свойств получаемых композитов является присутствие или отсутствие межфазного взаимодействия матрицы каучука (вулканизата) с поверхностью волокнистой добавки, вводимой на стадии выделения каучука из латекса.

С целью оценки проявления межфазного взаимодействия волокнистой добавки с матрицей каучука исследовали кинетику набухания вулканизатов на основе эмульсионного каучука марки СКС-30 АРК в растворителях различной полярности (табл. 5.9).

Для всех растворителей кинетика набухания вулканизатов в присутствии добавок описывается экспонентой, а в полулогарифмических координатах нисходящей прямой (рис. 5.17) вида $\lg(Q_{\max} - Q_{\tau}) = \lg Q_{\max} - b\tau$ в дальнейшем $Y=a - b\tau$, где b и τ скорость набухания (ч^{-1}) и продолжительность набухания (ч) соответственно [266].

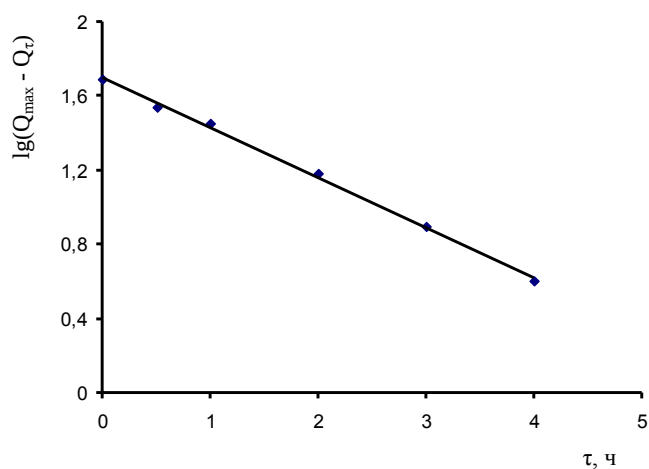


Рис. 5.17. Кинетика набухания вулканизатов

Анализ полученных данных (табл. 5.9) показал, что скорость набухания (b) в нефрасе и толуоле вулканизатов, содержащих хлопковое, вязкое и капроновое волокно, больше скорости набухания вулканизата без добавки, и возрастает с увеличением содержания волокнистой добавки от 30 до 70 кг/т каучука.

Таблица 5.9

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	
	б	а	б	а	б	а	б	а
	<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 $Y = -b\tau + a$, 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. $Y = \lg(Q_{\max} - Q_{\tau})$, $a = \lg Q_{\max}$.

В тоже время, концентрация поперечных связей ($1/Q_{\max}$) у вулканизатов, содержащих волокнистую добавку, увеличивается не значительно, по сравнению с вулканизатом без добавки. Это связано со слабым межфазным взаимодействием матрицы каучука с волокнами. Поэтому для улучшения межфазного взаимодействия волокон с матрицей каучука их целесообразно вводить с агентами межфазного сочетания.

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27) (табл. 1, 2, приложение 14).

2) Изучение кинетики набухания вулканизатов, содержащих порошкообразные целлюлозные добавки

С целью оценки проявления межфазного взаимодействия порошкообразных целлюлозных добавок с матрицей каучука исследовали кинетику набухания вулканизатов на основе эмульсионного каучука марки СКС-30 АРК в растворителях различной полярности (табл. 5.10). Равновесная степень набухания в нефрасе ($Q^{\text{нф}}_{\text{МКЦ, max}}$) вулканизатов в присутствии МКЦ снижается (рис. 5.18, кр. 2). Скорость набухания в нефрасе ($b^{\text{нф}}_{\text{МКЦ}}$) вулканизатов в присутствии 30-100 кг/т каучука МКЦ ($\sim 0,27 \text{ ч}^{-1}$) меньше скорости набухания вулканизата без добавки ($\sim 0,38 \text{ ч}^{-1}$), и не зависит от содержания МКЦ (табл. 5.10). В свою очередь, уровень скорости набухания в толуоле $b^{\text{тл}}_{\text{МКЦ}}$ вулканизатов, содержащих МКЦ ниже 2 раза, чем у вулканизата без добавки (табл. 5.10). Увеличение содержания МКЦ в исследуемом интервале уменьшает равновесную степень набухания $Q^{\text{тл}}_{\text{МКЦ, max}}$ с 250 до 209 % (рис. 5.18, кр. 1) и скорость набухания с $\sim 0,34$ до $\sim 0,30 \text{ ч}^{-1}$.

Подобная закономерность характерна для вулканизатов, содержащих активные наполнители (например, технический углерод).

Равновесная степень набухания в нефрасе вулканизатов, содержащих НПЦ ($Q^{\text{нф}}_{\text{НПЦ, max}}$) составляет 80-96 % что практически не отличается от вулканизатов без добавки 84 % (рис. 5.19, кр. 2).

Таблица 5.10

Влияние содержания порошкообразной целлюлозы и природы растворителей на кинетику набухания вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Растворитель	Содержание порошкообразной целлюлозы, кг/т каучука:							
	Без добавок		30		50		100	
	b	a	b	a	b	a	b	a
	КПЦ							
Толуол (1)	-0,62	2,4	-0,54	2,3	-0,61	2,4	-0,58	2,4
Нефрас (2)	-0,38	1,9	-0,67	1,9	-0,89	1,9	-0,84	1,9
1/Q _{max} ^{тл} · 10 ³	4,3		4,1		4,5		4,8	
	НПЦ							
Толуол (1)	-0,62	2,4	-0,82	2,4	-0,80	2,4	-0,58	2,4
Нефрас (2)	-0,38	1,9	-0,77	1,8	-0,64	1,9	-0,54	2,0
1/Q _{max} ^{тл} · 10 ³	4,3		4,6		4,0		3,9	
	МКЦ							
Толуол (1)	-0,62	2,4	-0,34	2,4	-0,31	2,3	-0,30	2,3
Нефрас (2)	-0,38	1,9	-0,27	1,8	-0,27	1,7	-0,27	1,7
1/Q _{max} ^{тл} · 10 ³	4,3		4,2		4,0		3,9	

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

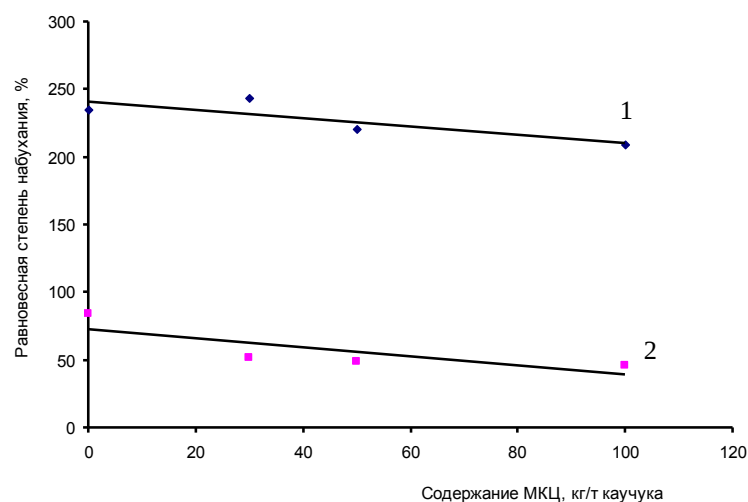


Рис. 5.18. Влияние содержания МКЦ (x , кг/т каучука) и природы растворителя на равновесную степень набухания вулканизатов ($Q_{\text{МКЦ, max}}$, %)
1 – толуол; 2 – нефрас.

Скорость набухания в нефрасе ($b_{\text{нпц}}^{\text{нф}}$) вулканизатов в присутствии НПЦ возрастает по сравнению с вулканизатом без добавки. Выявлен рост $Q_{\text{нпц, max}}^{\text{тл}}$ с увеличением содержания порошка в интервале 10-200 кг/т каучука.

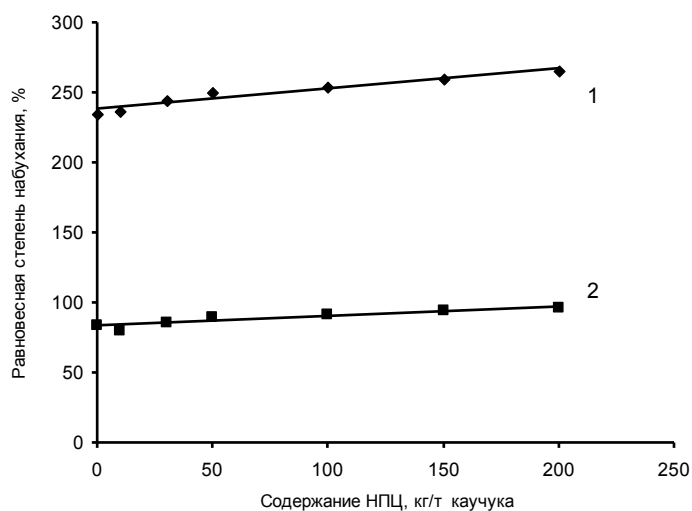


Рис. 5.19. Влияние содержания НПЦ (x , кг/т каучука) и природы растворителя на равновесную степень набухания вулканизата ($Q_{\text{нпц, max}}$, %)
1 – толуол; 2 – нефрас.

Зависимость $b_{\text{нпц}}^{\text{тл}}$ от содержания НПЦ проходит через максимум при содержании от 30 до 50 кг/т каучука (табл. 5.10). Это объясняется тем, что сначала растет $b_{\text{нпц}}^{\text{тл}}$ при содержании 10-50 кг/т каучука порошка по причине снижения плотности поперечных связей в вулканизате из-за адсорбции компонентов вулканизирующей группы поверхностью частиц целлюлозного нейтрального порошка и затем при содержании 100-200 кг/т каучука порошка уменьшается $b_{\text{нпц}}^{\text{тл}}$ вследствие проявления эффекта активного наполнителя. Равновесная степень набухания в толуоле вулканизатов содержащих НПЦ, ($Q_{\text{нпц, max}}^{\text{тл}}$) больше, чем для вулканизата без добавки, что объясняется снижением плотности поперечных связей вулканизата.

Для вулканизатов, содержащих КПЦ, равновесная степень набухания, практически не меняется (рис. 5.20, кр. 1).

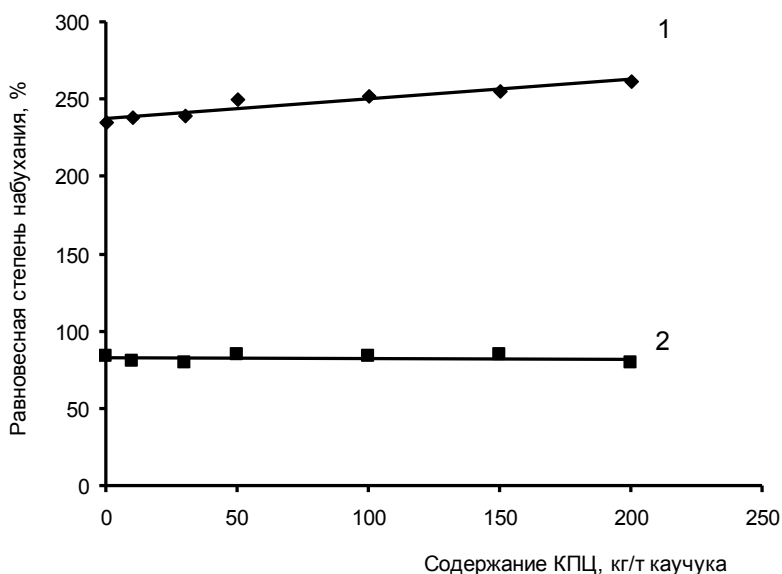


Рис. 5.20. Влияние содержания КПЦ (x , кг/т каучука) и природы растворителя на равновесную степень набухания вулканизата ($Q_{\text{кпц, max}}$, %)
1 – толуол; 2 – нефрас.

Равновесная степень набухания вулканизатов, содержащих КПЦ, в толуоле, больше, чем для вулканизатов без добавок (рис. 5.20, кр. 2). Это

объясняется как снижением плотности поперечных связей вулканизата из-за адсорбции части компонентов вулканизирующей группы поверхностью волокна, так и частичным проявлением эффекта активных добавок. Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

5.5 Оценка влияния олигомерных добавок на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов

На основе полученных образцов каучуков с различным содержанием стиролсодержащего олигомера (ССО), ССО, модифицированного малеиновым ангидридом (ССО МА), ССО, обработанного гидропероксидом пинана, (ССО ГП), ССО, модифицированного ОМК и масла ПН-6 были приготовлены резиновые смеси. Резиновые смеси готовили согласно принятым требованиям с использованием ингредиентов стандартной резиновой смеси.

Результаты испытаний каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, с добавками ССО, модифицированными МА и ГП из отходов производства полибутадиена [267, 268] представлены в табл. 5.11. Из полученных данных следует, что для композиций, состоящих из каучука СКС-30 АРК и модифицированных олигомеров из отходов производства полибутадиена отмечено повышение свободных органических кислот до 6,4 % в экспериментальном образце в сравнении с исходным каучуком СКС-30 АРК 5,6 %. Это связано с дополнительным осаждением на каучуке канифоли. Показатели потери массы при сушке увеличиваются одновременно с увеличением содержания олигомеров в композиции с 0,18 до 0,24 % , что может быть связано с присутствием в ней низкомолекулярных фракций, легкоудаляемых при сушке. Однако все эти показатели соответствуют требованиям для эмульсионных каучуков.

Таблица 5.11

Свойства вулканизатов на основе каучука СКС 30 АРК с добавками стиролсодержащего олигомера

Наименование показателя	Без добавок	Содержание ССО ГП, кг/т каучука		Содержание ССО МА, кг/т каучука	
		30	60	30	60
Вязкость по Муни (МБ 1+4 (100 °С)), усл. ед. - каучук;	59	56	52	54	55
Массовая доля свободных органических кислот, %	5,6	6,4	6,5	6,3	6,1
Массовая доля мыла органических кислот, %	0,09	0,12	0,11	0,12	0,13
Потеря массы при сушке, %	0,18	0,23	0,24	0,24	0,23
Массовая доля золы, %	0,21	0,21	0,22	0,24	0,22
Условная прочность при растяжении, МПа	23,1	22,3	23,0	24,8	24,0
Относительное удлинение при разрыве, %	530	580	560	590	570
Коэффициент старения (100 °С, 72 ч): - по условной прочности	0,46	0,55	0,58	0,57	0,60

Примечание: продолжительность вулканизации 60 мин., t = 143 °С.

Экспериментальные результаты показывают, что наиболее целесообразное содержание модифицированных олигомеров в каучуке СКС-30 АРК составляет ~ 30-60 кг/т каучука, т.к. при этой дозировке не наблюдается снижения прочностных показателей.

Как уже было отмечено выше, модифицированные олигомеры представляют собой маслообразные жидкости, по своим свойствам приближающиеся к техническим маслам, широко используемым в производстве эмульсионных каучуков. Поэтому целесообразно провести сравнительный анализ (табл. 5.12) по влиянию модифицированных олигомеров, исходного олигомера и масла ПН-6 на свойства резиновых смесей и вулканизатов. Испытаниями резиновых смесей и вулканизатов на основе эмульсионного каучука установлено, что опытные образцы, содержащие модифицированные и исходный олигомеры обладают лучшим комплексом свойств, чем образец с маслом ПН-6.

К положительным свойствам композиции следует отнести тенденцию к повышению устойчивости образцов вулканизатов к термоокислительному старению, что связано с лучшим распределением антиоксиданта в объеме каучука [269, 270].

Повышение устойчивости к термоокислительному старению, по-видимому, связано с появлением эффекта инкапсуляции антиоксиданта в областях микрогетерогенного сосредоточения модифицированного полимерного продукта. Это объясняется повышенной растворимостью аминных и фенольных антиоксидантов в низкомолекулярном и, особенно, в более полярном олигомерном продукте по сравнению с матрицей высокомолекулярного и слабополярного эмульсионного каучука. В результате в массе каучука появляются центры запаса ("депо") антиоксидантов, постепенно высвобождающиеся при его миграции к поверхности образца.

Таблица 5.12

Влияние содержания и состава водной ОАД на свойства вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателей	ТУ 38.40355-99 на каучук марки СКС-30 АРК	Без добавки	Масло ПН-6	ССО	ССО ГП	ССО МА	ССО ОМК
Вязкость по Муни, (МБ 1+4 (100 °С)), усл. ед.: - каучук	51±5	53	51	55	56	54	56
Массовая доля, %:							
- свободных орг. кислот;	5,0 - 7,0	5,6	5,8	6,2	6,4	6,3	6,1
- мыла орг. кислот;	не более 0,3	0,09	0,11	0,10	0,12	0,11	0,13
- золы.	не более 0,5	0,21	0,20	0,19	0,21	0,22	0,23
Потеря массы при сушке, %	не более 0,8	0,18	0,19	0,21	0,23	0,24	0,20
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	не менее 13,0	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;	-	0,46	0,56	0,58	0,55	0,57	0,60
- по относительному удлинению.	-	0,32	0,36	0,40	0,38	0,39	0,41

Примечание: Продолжительность вулканизации 60 мин., температура 143 °С. Содержание ССО, масла ПН-6 и модифицированных ССО – 30 кг/т каучука.

Таким образом, данный прием введения антиоксидантов повышает устойчивость резиновых изделий к термоокислительному старению и относится к перспективному направлению эффективного использования дорогостоящих противостарителей [271].

Анализ полученных данных (табл. 5.13) и кинетических кривых (рис. 5.21) вулканизации, показал, что дополнительное введение вышеперечисленных добавок в каучуковую матрицу не оказывает существенного влияния на характеристики и кинетику процесса вулканизации.

Таблица 5.13

Влияние состава водной ОАД на характеристики процесса вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Результаты по образцам				
	1	2	3	4	5
Крутящий момент, дН·м:					
- минимальный	8	7	7	7	7
- условный максимальный	43	41	40	39	40
Время, мин:					
- начало вулканизации	4	5	4	4	4
- достижение 50 % вулканизации	13	13	14	14	14
- достижение 90 % вулканизации	36	37	39	40	39
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	3,2	3,1	2,9	2,8	2,7

Примечание: 1 - стандартная резиновая смесь на основе каучука СКС -30 АРК, без добавок; 2 - резиновая смесь, содержащая 30 кг/т каучука ССО; 3 - резиновая смесь, содержащая 30 кг/т каучука ССО МА; 4 - резиновая смесь, содержащая 30 кг/т каучука ССО ГП; 5 - резиновая смесь, содержащая 30 кг/т каучука ССО ОМК.

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

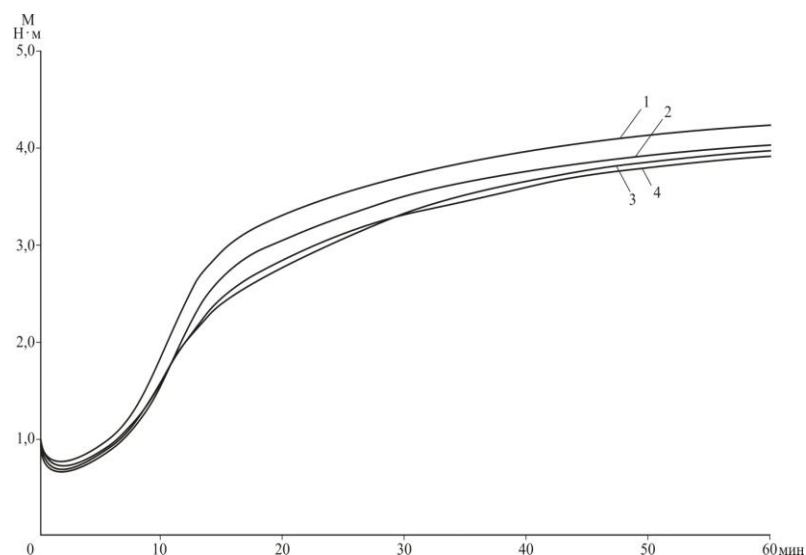


Рис. 5.21. Кинетические кривые вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКС-30 АРК

1 – без добавок; 2 – с добавкой ССО; 3 – с добавкой ССО МА;
4 – с добавкой ССО ГП.

Таким образом, проведя комплексные исследования по влиянию изучаемых добавок на свойства получаемых вулканизатов, можно сделать вывод, что для улучшения свойств получаемых вулканизатов целесообразно применять волокнистые и порошкообразные целлюлозные добавки с агентами межфазного сочетания, в качестве которых могут быть предложены олигомерные добавки.

Выводы к пятой главе:

1) Термогравиметрическим анализом каучуков, содержащих волокнистые и порошкообразные добавки, установлено, что присутствие добавок не оказывает существенного влияния на термостабильность полимеров.

2) Рентгеновскими дифракционными исследованиями установлено, что волокнистые и порошкообразные целлюлозные добавки не влияют на однородность строения каучука. Порошкообразные целлюлозные добавки, содержащиеся в каучуковой матрице в виде отдельной фазы, имеющей характерную для целлюлозы кристаллическую структуру.

3) Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией установлено отсутствие взаимодействий порошкообразных целлюлозных добавок с матрицей каучука.

4) Показано, что введение хлопкового волокна не ухудшает свойства вулканизатов, а введение вискозного и капронового волокна позволяет повысить такие показатели вулканизатов, как устойчивость к термоокислительному старению (до 30 %) и сопротивлению раздиру (до 30 %) без ухудшения других эксплуатационных характеристик.

5) Установлено, что различие межфазного взаимодействия между поверхностью волокон и матрицей вулканизатов каучука отражается на скорости набухания наполненного вулканизата в растворителях разной природы. Выявлено, что содержание и длина волокнистой добавки приводит к увеличению скорости набухания в толуоле и нефрасе.

6) Выявлено, что введение порошкообразных целлюлозных добавок в матрицу каучука не оказывает существенного влияния на свойства получаемых вулканизатов и характеристики процесса вулканизации.

7) Показано, что введение олигомерноантиоксидантной добавки, полученной на основе немодифицированных и модифицированных ССО, позволяет более эффективно использовать антиоксиданты и более полно расходовать дорогое и дефицитное сырье.

ГЛАВА 6. ПОДБОР АГЕНТОВ МЕЖФАЗНОГО СОЧЕТАНИЯ МЕЖДУ МАТРИЦЕЙ КАУЧУКА И МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

6.1 Получение водной волокноолигомерноантиоксидантной дисперсии и оценка ее влияния на процесс выделения каучука из латекса

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 (рис. 6.1):

1) Первый – заключался во введении водной ОАД в латекс, а волокнистой добавки с раствором серной кислоты на завершающей стадии коагуляции не принес должного эффекта. Волокнистая добавка плохо распределяется в каучуковой матрице.

2) Второй способ – основан на первоначальном введении волокнистой добавки, а затем водной ОАД в латекс так же оказался не достаточно эффективным, т.к. привел к тем же результатам, что и в первый способ ввода.

3) Третий способ базировался на предварительном смешении волокнистой добавки с ССО, ССО МА, ССО ГП или маслом ПН-6, с последующим приготовлением на основе данной смеси водной волокноолигомерноантиоксидантной дисперсии (ВОАД). Оценку распределения волокна проводили по срезам образующегося композита.

Последний способ оказался самым эффективным, т.к. позволил достичь равномерного распределения волокнистых добавок в каучуковой матрице.



Рис. 6.1. Порядок совмещения водных ОАД и волокнистых добавок с латексом эмульсионного каучука

Это вероятнее всего, связано с тем, что происходит «смачивание» поверхности волокна ССО, что является своеобразной обработкой волокна и приводит к более равномерному распределению его в каучуковой матрице. В тоже время «смачивание» волокна способствует увеличению адгезии между волокном и каучуковой матрицей, т.е. выполняет функцию агента межфазного сочетания, а это в дальнейшем должно положительно отразиться на свойствах получаемых композитов [272-274].

При высокотемпературной обработке хлопкового волокна ССО ОМК и ССО МА, происходят реакции конденсации, при которых реакционные группы малеиновой кислоты и ангидрида способны реагировать с целлюлозой с образованием сложных эфиров, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (приложение 15, рис.1). Кроме того, наличие двойной связи в молекуле малеиновой кислоты придает ей способность к реакциям полимеризации. В процессе обработки хлопкового волокна ССО МА могут протекать физические и химические процессы взаимодействия целлюлозы с функциональными группами модифицированного олигомера и антиоксидантом рис. 6.2, 6.3. Это способствует снижению потерь антиоксиданта и увеличению адгезии каучука к волокнистым материалам.

В производстве эмульсионных каучуков потери антиоксиданта составляют 30-35 %. Исходя из рассчитанного материального баланса процесса получения эмульсионных каучуков установлено, что при введении антиоксиданта в каучук в составе ВОАД его потери снижаются в 1,5 раза (табл. 6.1).

Аналогичные процессы протекают и при взаимодействии хлопкового волокна с антиоксидантом аминного типа (ВС-1), а так же при использовании эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

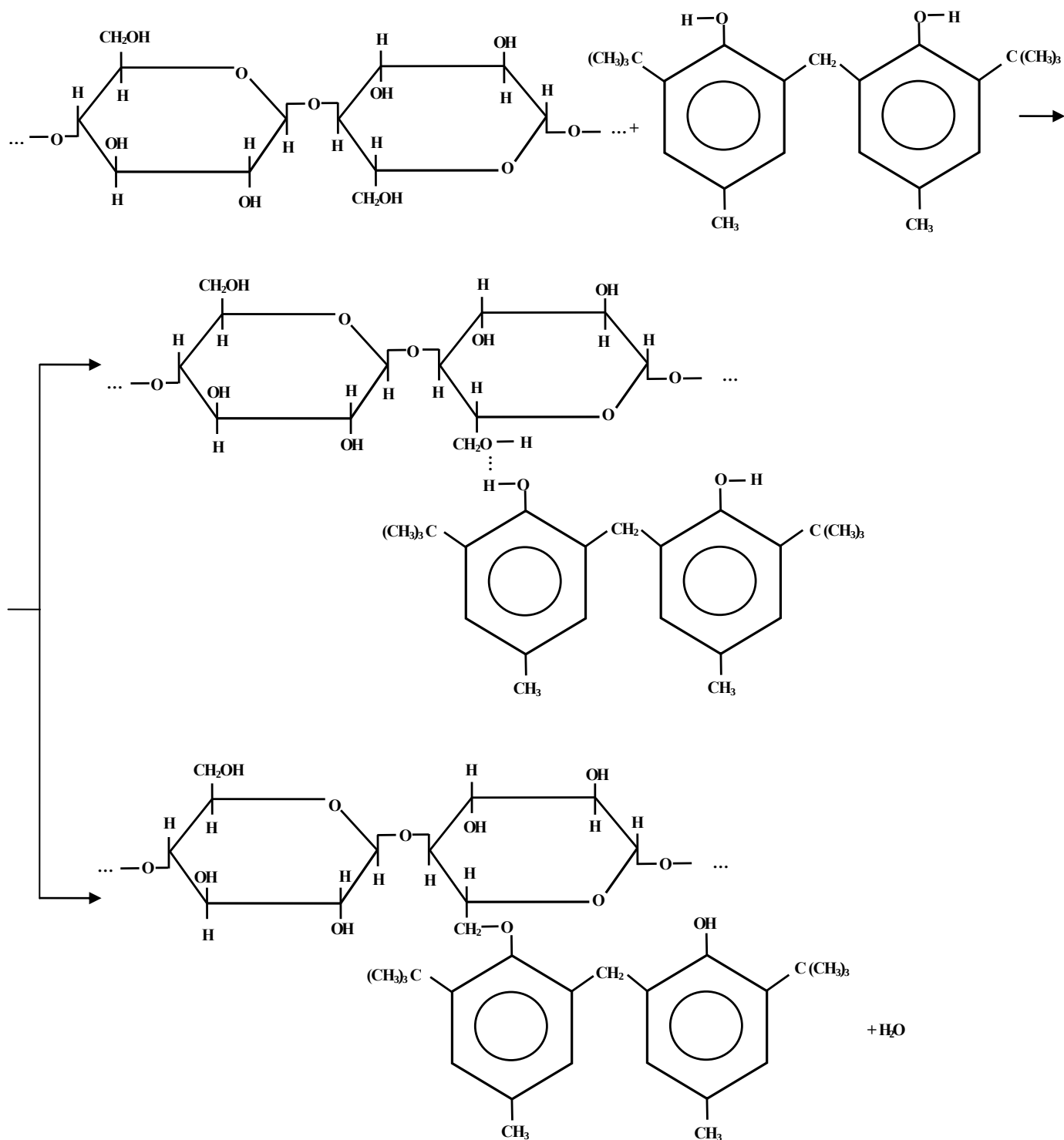


Рис. 6.2 Механизм взаимодействия хлопкового волокна с фенольным антиоксидантом

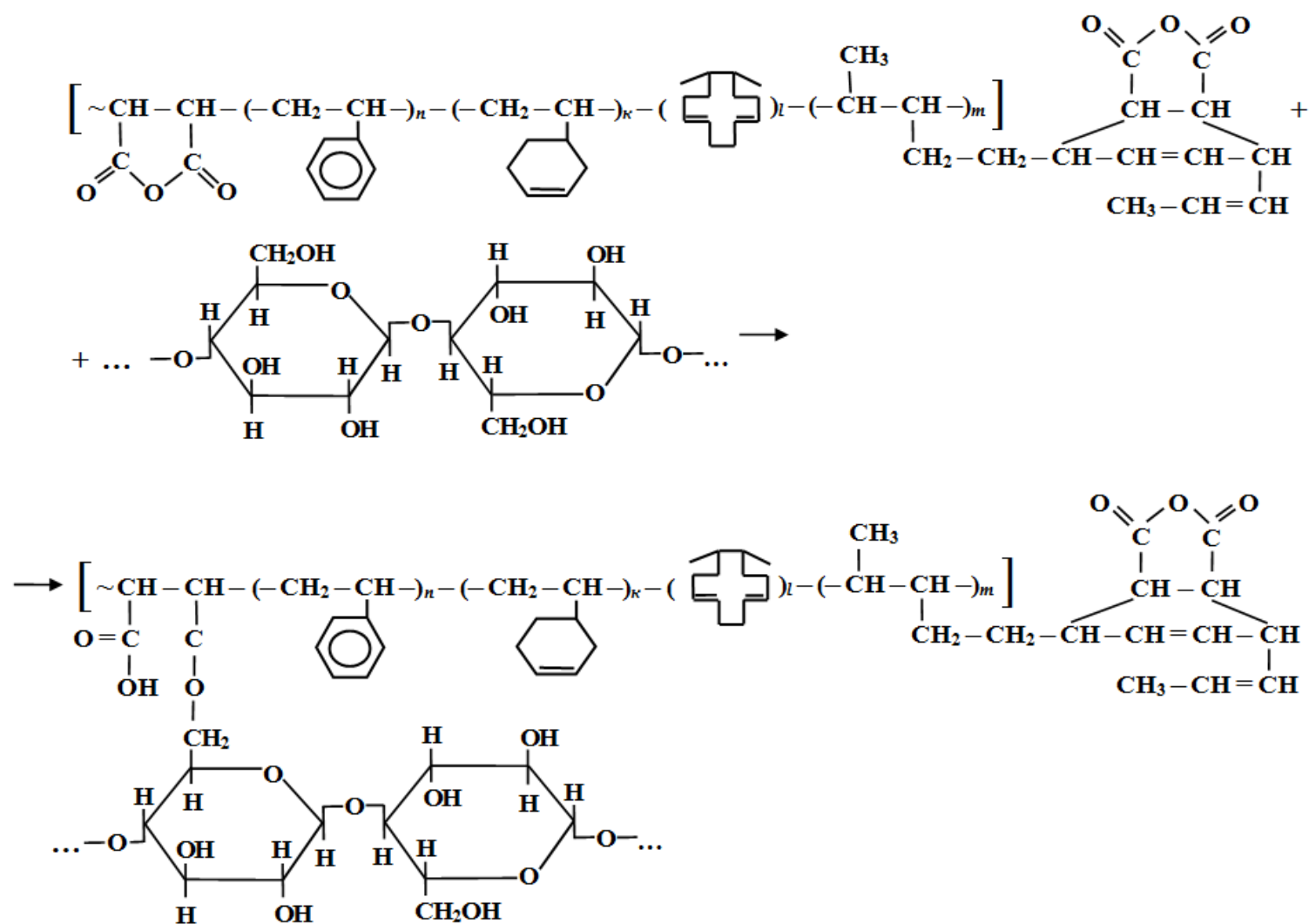


Рис. 6.3 Механизм взаимодействия хлопкового волокна с ССО МА

Таблица 6.1

Влияние способа ввода антиоксиданта на его содержание в каучуке СКС-30 АРК

Способ введения антиоксиданта	Вид антиоксиданта	Введение антиоксиданта согласно требованиям ТУ	Количество вводимого антиоксиданта, % на каучук	Содержание антиоксиданта в каучуке, %	Потери антиоксиданта, %		Общие потери антиоксиданта, %
					с водной фазой	в процессе сушки	
по существующей технологии	Агидол-2	1,0 – 1,5	1,5	1,02	19	13	32
по предлагаемой технологии (в составе ВOAD)	Агидол-2	1,0 – 1,5	1,5	1,33	6	5	11
по существующей технологии	ВС-1	0,15 – 0,5	0,5	0,37	14	12	28
по предлагаемой технологии (в составе ВOAD)	ВС-1	0,15 – 0,5	0,5	0,46	5	4	9

Данный способ введения водных ВОАД в латекс для получения наполненного каучука СКС-30 АРК послужил основой для проведения дальнейших исследований. Полученная ВОАД, приготовленная на основе ССО, ССО МА, ССО ГП, ССО ОМК и масла ПН-6, имела сухой остаток 30 - 35 %, и содержала канифольное мыло ~ 6,0 % мас., лейканол ~ 0,5 % мас. на олигомерный компонент [275, 276]. Приготовленную стабильную ВОАД, содержащую волокнистую добавку (хлопковое, вязкое или капроновое волокно), смешивали с латексом эмульсионного каучука марки СКС-30 АРК и полученную смесь коагулировали по общепринятой методике (см. гл. 2). Содержание ССО, модифицированных олигомерных материалов, масла ПН-6 в каучуковой матрице выдерживалось – 20; 30; 40; 50; 60 кг/т каучука, волокнистой добавки – 5 кг/т каучука (длина волокна 2 - 5 мм), а антиоксиданта - согласно принятым требованиям (в данном случае, антиоксидант – агидол-2 (1,0 % мас. на каучук)).

Результаты исследования влияния дозировки, состава ВОАД и расхода коагулянта на завершенность выделения (%) каучука из латекса представлены в табл. 6.2 – 6.4. Аналогичные данные были получены и при других дозировках ВОАД. Отмечено, что во всех случаях при введении в латекс перед его коагуляцией ВОАД наблюдается образование каучукового композита с более высоким выходом, чем в контрольном образце (без добавки). Это может быть связано, как с дополнительным присутствием в образующейся крошке каучука олигомера, масла ПН-6 и волокнистых добавок, так и за счет уменьшения потерь каучука в виде мелкодисперсной крошки [277-279].

Визуальный осмотр образующейся крошки каучука, ее разрезов, латексных пленок, а также вулканизатов (рис. 6.4), полученных с включением волокнистых добавок, подтвердил то, что волокно распределяется равномерно в объеме латекса и полимерном композите. Наилучшее распределение волокна было отмечено в случае его совместного ввода с модифицированными олигомерами.

Таблица 6.2

Влияние дозировки, состава ВОАД (хлопковое волокно – 5 кг/т каучука) и расхода коагулянта на завершенность выделения (%) каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Содержание ВОАД, кг/т каучука:												
	без добавки	20				40				60			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25	15,8	22,0	18,0	20,0	23,8	22,4	19,3	22,3	23,2	20,0	19,8	24,3	23,6
50	28,8	44,0	34,6	41,0	41,8	43,0	36,2	44,6	42,2	44,0	40,3	47,8	43,8
75	60,1	72,3	66,0	77,5	76,5	75,0	67,5	78,6	78,8	77,2	71,3	79,0	79,6
100	84,5	90,3	87,5	92,0	92,3	91,0	89,7	93,2	93,0	91,2	89,6	95,0	93,8
125	91,2	95,0	93,0	97,0	97,5	95,6	94,8	97,8	98,0	95,8	95,2	98,8	98,6
150	93,4	97,1	95,4	99,2	99,0	97,1	96,0	98,8	99,1	97,8	96,6	99,2	99,6

Примечание: 1 – образец с ВОАД на основе масла ПН-6; 2 – образец с ВОАД на основе ССО;

3 – образец с ВОАД на основе ССО ГП; 4 – образец с ВОАД на основе ССО МА.

Таблица 6.3

Влияние дозировки, состава ВОАД (вискозное волокно – 5 кг/т каучука) и расхода коагулянта на завершенность выделения (%) каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Содержание ВОАД, кг/т каучука:												
	без добавки	20				40				60			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25	15,8	19,8	19,0	21,0	20,2	21,0	20,3	18,8	22,1	21,3	21,0	22,1	24,1
50	28,8	43,0	36,0	42,2	40,5	41,0	37,5	40,2	44,0	42,5	41,6	48,2	44,6
75	60,1	74,0	67,1	79,0	73,0	74,2	69,2	75,0	79,2	75,8	73,1	77,2	81,0
100	84,5	89,6	89,2	91,5	90,1	89,0	91,0	91,2	92,6	89,6	91,3	93,8	93,0
125	91,2	93,0	95,1	96,5	94,5	94,1	95,5	95,0	96,5	95,5	96,3	96,8	96,2
150	93,4	95,5	96,0	98,0	96,8	96,2	96,5	97,0	97,4	96,5	97,1	97,4	97,8

Примечание: 1 – образец с ВОАД на основе масла ПН-6; 2 – образец с ВОАД на основе ССО;

3 – образец с ВОАД на основе ССО ГП; 4 – образец с ВОАД на основе ССО МА.

Таблица 6.4

Влияние дозировки, состава ВОАД (капроновое волокно – 5 кг/т каучука) и расхода коагулянта на завершенность выделения (%) каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Содержание ВОАД, кг/т каучука:												
	без добавки	20				40				60			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25	15,8	20,4	20,0	19,0	22,0	20,2	19,9	20,4	22,1	21,5	21,8	22,1	23,9
50	28,8	41,5	38,0	40,1	43,0	40,2	39,1	40,2	43,5	41,8	42,3	49,0	43,5
75	60,1	75,1	69,0	79,8	79,6	75,2	69,5	79,4	80,1	76,3	75,3	76,9	80,2
100	84,5	89,2	91,1	90,5	91,0	88,9	91,0	90,6	91,2	90,1	91,5	92,8	93,1
125	91,2	94,3	95,0	94,8	95,0	94,1	95,2	94,3	95,1	94,8	96,2	96,3	96,4
150	93,4	96,8	97,0	97,2	97,8	96,9	97,4	97,6	98,0	96,3	97,4	97,2	98,0

Примечание: 1 – образец с ВОАД на основе масла ПН-6; 2 – образец с ВОАД на основе ССО;

3 – образец с ВОАД на основе ССО ГП; 4 – образец с ВОАД на основе ССО МА.



а



б



в



г



д

Рис. 6.4. Влияние содержания вязкозных волокон в ВОАД на их распределение в вулканизате

Содержание волокон, кг/т каучука:

а – без добавок; б – 1; в – 5; г – 100; д – 150.

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27) (приложение 15, табл. 1, 2).

6.2 Влияние волокноолигомерных добавок на свойства композитов

Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, содержащего волокноолигомерную добавку на основе модифицированных и немодифицированных ССО представлены в табл. 6.5- 6.8. Из полученных данных видно, что по всем основным показателям, контролируемым согласно ТУ на эмульсионные каучуки, опытные и контрольные образцы идентичны. Выявлено, что при введении волокнистых добавок совместно с модифицированным ССО, отмечается хорошая совместимость полярного волокнистого наполнителя с неполярной полимерной матрицей каучука СКС-30 АРК в резиновых смесях. При этом наилучшие результаты отмечены в случае модификации олигомера малеиновым ангидридом (табл. 6.7). Это связано с тем, что МА придает ССО наибольшую полярность, чем высокотемпературная обработка в присутствии ГП и тем самым снижает энергию поверхности раздела фаз [280]. У вулканизатов, содержащих волокноолигомерную добавку, наблюдается тенденция к повышению сопротивления раздиру (до 40 %), многократному растяжению (до 27 %) и устойчивости к термоокислительному воздействию (до 30 %) [281-286]. Это подтверждает, что олигомеры выполняют функцию агентов межфазного сочетания между неполярной матрицей каучука и волокном.

Наибольшее распространение в резиновой промышленности находят вискозные волокна [151]. Вискозные волокна, полученные из природной целлюлозы, характеризуются хорошими прочностными и усталостными свойствами, но вследствие значительного влагопоглощения они теряют прочность во влажном состоянии. Следовательно, если в процессе получения вискозоолигомерно-антиоксидантной дисперсии на первом этапе осуществить «обработку» вискозного волокна для снижения его влагопоглощения, то можно в значительной степени сохранить его прочностные характеристики.

Таблица 6.5

Влияние содержания и состава водной ВОАД (на основе ССО) на свойства резиновых смесей и вулканизатов
на основе каучука СКС-30 АРК

Показатель	Номер образца*												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С), каучука	55	54	53	55	52	54	53	55	54	52	54	52	52
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13,6	13,2	14,1	13,8	14,2	15,1	14,3	14,8	13,9	14,5	15,2	13,5	8,6
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	25,4	26,3	24,3	23,8	25,1	24,7	23,6	25,0	24,1	25,2	24,0	26,0
Относительное удлинение при разрыве, %	520	510	530	515	520	530	525	540	535	540	510	550	660
Твердость по Шору А, у. ед.	57	56	55	58	60	62	63	62	63	64	66	64	68
Сопротивление раздиру, кН/м	53	65	66	67	76	78	80	81	84	83	85	84	74
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	68	71	69	86	88	89	90	92	93	95	93	91
Коэффициент теплового старения:													
- по прочности	0,44	0,52	0,54	0,53	0,73	0,72	0,74	0,74	0,75	0,76	0,78	0,76	0,78
- по относительному удлинению	0,33	0,36	0,38	0,39	0,44	0,45	0,46	0,44	0,46	0,45	0,46	0,44	0,45

*Примечание. Содержание ССО в каучуке рассчитывалось исходя из его количества в водной ВОАД (кг/т каучука):

без добавок [образец 1]; ВОАД – 20 кг/т каучука [2]; ВОАД – 40 кг/т каучука [3]; ВОАД – 60 кг/т каучука [4];

ВОАД – 20 кг/т каучука + хлопковое волокно (ХВ) [5]; ВОАД – 40 кг/т каучука + ХВ [6]; ВОАД – 60 кг/т каучука + ХВ [7];

ВОАД – 20 кг/т каучука + капроновое волокно (КВ) [8]; ВОАД – 40 кг/т каучука + КВ [9]; ВОАД – 60 кг/т каучука + КВ [10];

ВОАД – 20 кг/т каучука + вискозное волокно (ВВ) [11]; ВОАД – 40 кг/т каучука + ВВ [12]; ВОАД – 60 кг/т каучука + ВВ [13].

Таблица 6.6

Влияние содержания и состава водной ВОАД (на основе ССО ГП) на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

Показатель	Номер образца*												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С), каучука	55	54	53	55	56	53	54	56	52	53	54	53	56
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13,6	13,9	14,5	13,1	14,0	14,8	15,3	14,2	13,2	15,0	13,7	14,3	15,5
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	24,0	25,1	24,1	23,6	24,7	25,3	23,6	24,5	25,2	23,7	25,9	26,2
Относительное удлинение при разрыве, %	520	530	515	510	525	535	530	540	545	550	520	550	560
Твердость по Шору А, у. ед.	57	55	57	58	61	60	64	65	64	63	65	63	66
Сопротивление раздиру, кН/м	53	62	64	68	75	77	79	82	83	84	84	82	85
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	67	69	70	85	86	88	91	93	95	92	94	96
Коэффициент теплового старения:													
- по прочности	0,44	0,50	0,52	0,53	0,72	0,74	0,73	0,75	0,76	0,78	0,76	0,78	0,77
- по относительному удлинению	0,33	0,34	0,36	0,37	0,40	0,46	0,44	0,46	0,46	0,46	0,44	0,46	0,44

*Примечание. Дозировка ССО, обработанного ГП рассчитывалась на его содержание в водной ВОАД (кг/т каучук):

без добавок [образец 1]; ВОАД – 20 кг/т каучука [2]; ВОАД – 40 кг/т каучука [3]; ВОАД – 60 кг/т каучука [4];

ВОАД – 20 кг/т каучука + хлопковое волокно (ХВ) [5]; ВОАД – 40 кг/т каучука + ХВ [6]; ВВОАД – 60 кг/т каучука + ХВ [7];

ВОАД – 20 кг/т каучука + капроновое волокно (КВ) [8]; ВОАД – 40 кг/т каучука + КВ [9]; ВОАД – 60 кг/т каучука + КВ [10];

ВОАД – 20 кг/т каучука + вискозное волокно (ВВ) [11]; ВОАД – 40 кг/т каучука + ВВ [12]; ВОАД – 60 кг/т каучука + ВВ [13].

Таблица 6.7

Влияние содержания и состава водной ВОАД (на основе ССО МА) на свойства каучуков и вулканизатов,
на основе каучука СКС-30 АРК

Показатель	Номер образца*												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) каучука	55	53	54	56	55	54	55	54	53	54	56	55	57
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13,6	14,2	13,2	13,9	14,7	15,1	13,9	15,5	14,4	15,6	14,0	15,2	15,8
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	23,5	24,0	24,8	25,1	24,3	23,8	24,5	25,6	23,9	25,0	24,4	26,1
Относительное удлинение при разрыве, %	520	515	510	530	540	520	545	560	550	570	565	580	560
Твердость по Шору А, у. ед.	57	56	58	60	62	64	66	68	69	70	71	72	70
Сопротивление раздиру, кН/м	53	58	62	69	71	73	76	83	85	86	87	88	87
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	66	71	72	80	85	89	93	94	96	95	97	98
Коэффициент теплового старения:													
по прочности	0,44	0,53	0,53	0,55	0,59	0,64	0,68	0,74	0,75	0,77	0,75	0,78	0,79
по относительному удлинению	0,33	0,36	0,37	0,39	0,42	0,44	0,45	0,46	0,45	0,46	0,43	0,45	0,46

*Примечание. Содержание ССО, модифицированного МА в каучуке рассчитывалось исходя из его количества в водной ВОАД (кг/т каучука).

без добавок [образец 1]; ВВОАД – 20 кг/т каучука [2]; ВОАД – 40 кг/т каучука [3]; ВОАД – 60 кг/т каучука [4];

ВОАД – 20 кг/т каучука + хлопковое волокно (ХВ) [5]; ВОАД – 40 кг/т каучука + ХВ [6]; ВОАД – 60 кг/т каучука + ХВ [7];

ВОАД – 20 кг/т каучука + капроновое волокно (КВ) [8]; ВОАД – 40 кг/т каучука + КВ [9]; ВОАД – 60 кг/т каучука + КВ [10];

ВОАД – 20 кг/т каучука + вискозное волокно (ВВ) [11]; ВОАД – 40 кг/т каучука + ВВ [12]; ВОАД – 60 кг/т каучука + ВВ [13].

Таблица 6.8

Влияние содержания и состава водной ВОАД (на основе масла ПН-6) на свойства каучуков и вулканизатов,
на основе каучука СКС-30 АРК

Показатель	Номер образца*												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С), каучука	55	52	53	54	55	53	54	56	55	54	55	55	54
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	13,6	12,9	13,7	14,0	13,5	14,9	13,3	15,1	14,7	13,8	15,0	13,1	14,5
Условная прочность при растяжении, МПа	24,1	23,6	24,0	23,1	24,3	24,9	23,8	24,2	25,0	23,5	24,7	25,2	24,4
Относительное удлинение при разрыве, %	520	505	515	510	500	520	530	525	540	545	550	535	560
Твердость по Шору А, у.ед.	57	55	57	59	61	62	64	63	65	66	65	67	68
Сопротивление раздиру, кН/м	53	58	62	65	68	70	74	75	77	78	76	80	78
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	70	65	68	71	75	77	79	81	82	84	85	87	89
Коэффициент теплового старения:													
по прочности	0,44	0,49	0,51	0,53	0,56	0,60	0,62	0,64	0,68	0,70	0,72	0,73	0,75
по относительному удлинению	0,33	0,34	0,36	0,38	0,40	0,41	0,42	0,44	0,45	0,44	0,45	0,46	0,46

*Примечание. Дозировка масла ПН-6 рассчитывалась на его содержание в водной ВОАД (кг/т каучука):

добавок [образец 1]; ВОАД – 20 кг/т каучука [2]; ВОАД – 40 кг/т каучука [3]; ВОАД – 60 кг/т каучука [4];

ВОАД – 20 кг/т каучука + хлопковое волокно (ХВ) [5]; ВОАД – 40 кг/т каучука + ХВ [6]; ВОАД – 60 кг/т каучука + ХВ [7];

ВОАД – 20 кг/т каучука + капроновое волокно (КВ) [8]; ВОАД – 40 кг/т каучука + КВ [9]; ВОАД – 60 кг/т каучука + КВ [10];

ВОАД – 20 кг/т каучука + вискозное волокно (ВВ) [11]; ВОАД – 40 кг/т каучука + ВВ [12]; ВОАД – 60 кг/т каучука + ВВ [13].

В табл. 6.9, представлена сравнительная характеристика свойств резиновых смесей и вулканизатов, полученных на основе каучуков, наполненных волокнистыми добавками и водной олигомерноантиоксидантной дисперсией (изготовленной на основе побочных продуктов и отходов нефтехимии). Из приведенных данных видно, что применение олигомеров в качестве агентов межфазного сочетания между неполярной матрицей каучука и волокном приводит к тому, что тенденция к повышению сопротивления раздиру, многократному растяжению и устойчивости к термоокислительному воздействию более существенна, чем в случае применения волокнистых добавок самостоятельно.

Исследование кинетики набухания вулканизатов табл. 6.10, содержащих волокноолигомерную добавку выявило уменьшение скорости набухания и увеличение плотности поперечных связей, что не наблюдалось при использовании волокнистых добавок самостоятельно, 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.

Аналогичные данные были получены для эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

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

Таблица 6.9

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

Показатель	Вид добавки (содержание волокна 5 кг/т каучука, содержание ВОАД 40 кг/т каучука)							
	без добавки	ОАД	Хлопковое волокно	ВОАД (хлопковое волокно)	Вискозное волокно	ВОАД (вискозное волокно)	Капроновое волокно	ВОАД (капроновое волокно)
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 растяжении, 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. циклов	70	71	74	85	75	97	77	94
Коэффициент теплового старения: по прочности по относительному удлинению	0,44	0,53	0,55	0,64	0,56	0,78	0,60	0,75
	0,25	0,37	0,38	0,44	0,40	0,45	0,44	0,45

Таблица 6.10

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

Растворитель	Содержание волокноолигомерной добавки (кг/т каучука):							
	Без добавок		30		50		70	
	b	a	b	a	b	a	b	a
	<i>Хлопковое волокно</i>							
Толуол	-0,22	2,2	-0,25	2,4	-0,27	2,5	-0,30	2,6
Нефрас	-0,20	1,8	-0,27	2,1	-0,31	2,2	-0,33	2,2
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		2,6		3,0		3,4	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,8		6,5		6,8		7,0	
	<i>Вискозное волокно</i>							
Толуол	-0,22	2,2	-0,24	2,4	-0,27	2,6	-0,30	2,7
Нефрас	-0,20	1,8	-0,25	2,0	-0,27	2,2	-0,30	2,4
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		3,0		3,4		3,6	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,8		6,6		7,0		7,2	
	<i>Капроновое волокно</i>							
Толуол	-0,22	2,2	-0,26	2,6	-0,28	3,0	-0,31	3,1
Нефрас	-0,20	1,8	-0,28	2,2	-0,33	2,3	-0,35	2,5
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		3,3		3,8		4,0	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,8		6,6		6,8		7,4	

Примечание: кинетика набухания вулканизатов описывалась уравнением вида $Y = -b\tau + a$, 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. $Y = \lg(Q_{\max} - Q_{\tau})$, $a = \lg Q_{\max}$.

Выводы к шестой главе:

1) Разработан способ совместного использования стиролсодержащих олигомеров полученных из побочных продуктов нефтехимии и волокнистых

отходов в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков, и проведена оценка их влияния на процесс коагуляции.

2) Показан механизм взаимодействия волокнистых добавок с антиоксидантами, при введении их в составе водной волокноолигомерноантиоксидантной дисперсии. Выявлено, что при введении антиоксидантов в эмульсионный каучук в составе волокноолигомерных добавок его потери снижаются в 1,5 раза.

3) Установлено, что олигомеры, полученные из отходов и побочных продуктов нефтехимии, можно использовать как в качестве добавок в эластомерные композиции, так и в качестве агентов межфазного сочетания между матрицей каучука и волокнистой добавкой.

4) Показано, что введение волокноолигомерных добавок, полученных на основе немодифицированных и модифицированных ССО и волокнистых добавок, не оказывает существенного влияния на свойства вулканизатов по всем основным показателям, контролируемым согласно ТУ на эмульсионные каучуки. Следует отметить, что у вулканизатов, содержащих, волокноолигомерную добавку, наблюдается тенденция к повышению сопротивления раздиру (до 40 %), многократному растяжению (до 27 %) и устойчивости к термоокислительному воздействию (до 30 %).

ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ КАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ ВИДЫ ДОБАВОК

7.1 Кинетика процессов сушки влажных материалов

Исследование равновесного состояния влажного материала представляет значительный интерес для изучения связи влаги с материалом и имеет также большое практическое значение для технологии сушки материалов [287, 288].

В состоянии равновесия с влажным воздухом температура тела равна температуре воздуха, а давление паров воды в теле (p_m) равно парциальному давлению в воздухе (p_c). В этот момент (при $p_m = p_c$) влажность тела имеет определенное значение, называемое равновесной влажностью, или равновесным влагосодержанием.

Равновесная влажность зависит от температуры, влажности воздуха и от способа достижения равновесия. Если тело в процессе равновесия отдает влагу, равновесие достигается путем десорбции, или сушки. Если тело поглощает влагу, равновесие наступает в результате сорбции, или увлажнения [289].

Изменяя влажность воздуха при постоянной температуре, можно получить зависимость между равновесной влажностью (влагосодержанием) тела и влажностью воздуха в виде кривой, называемой изотермой. В зависимости от способа достижения равновесия различают изотермы сорбции и десорбции. На рис. 7.1 показаны кривые сорбции для капиллярно-пористых (1) и коллоидных (2) тел.

В первом случае кривая сорбции пересекает прямую $\varphi = 1,0$, во втором – асимптотически приближается к ней. Для коллоидных тел изотермы сорбции и десорбции имеют S-образный вид и не совпадают между собой; это несовпадение называется сорбционным гистерезисом.

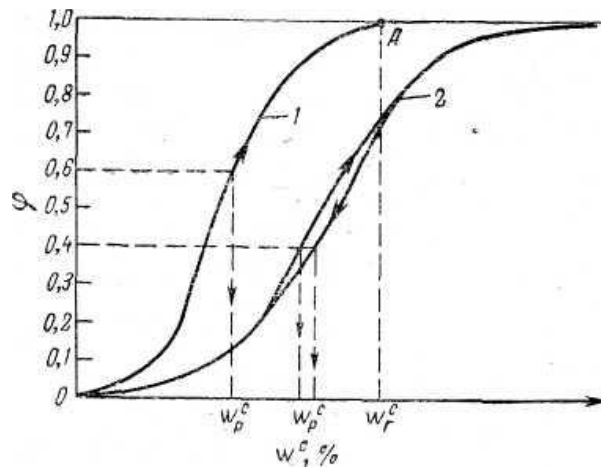


Рис. 7.1. Типичные изотермы сорбции:

1- для капиллярно-пористых тел; 2 – для коллоидных тел

(ω^c - влагосодержание материала; φ - влажность воздуха)

Поэтому на участке кривой примерно от $\varphi = 0,3$ до $\varphi = 0,8$ равновесное влагосодержание по изотерме сорбции меньше, чем по изотерме десорбции. Явление гистерезиса объясняется, вероятно, тем, что при определении зависимостей $\omega_p^c = f(\varphi)$ в опытах не достигается полное равновесие по всему объему тела. С помощью кривых сорбции можно определять формы связи влаги с материалом, если одновременно снимать его термограмму (зависимость температуры тела от его влажности). Для большинства материалов равновесная влажность уменьшается с повышением температуры. Подобные кривые сорбции получаются и для других жидкостей (спирта, бензола и т. д.). При равновесном состоянии (точка А на рис. 7.1) в среде с $\varphi = 1,0$ тело приобретает максимальную сорбционную влажность, называемую гигроскопической влажностью (влагосодержанием). Эта величина является основной характеристикой гигроскопических свойств тела.

При гигроскопической влажности давление паров жидкости в материале равно давлению насыщенных паров чистой жидкости при тех же давлении и температуре ($p_m = p_n$). Чем больше гигроскопическая влажность, тем гигроскопичнее тело. При влажности меньше гигроскопической

физические свойства дисперсных материалов иные, чем при гигроскопической. Например, они не смерзаются, обладают лучшей сыпучестью и т. д. Следует отметить, что гигроскопическая влажность всегда меньше максимальной влагоемкости тела, которая достигается при непосредственном контакте тела с жидкостью (намокание).

Ю.Л. Кавказов экспериментально доказал, что в процессе сорбции при атмосферном давлении влагой заполняются только микрокапилляры ($r < 10^{-5}$ см); макрокапилляры ($r > 10^{-5}$ см) наполняются жидкостью при непосредственном соприкосновении с ней и даже отдают влагу в атмосферу, полностью насыщенную водяными парами ($\varphi = 1,0$).

Проведя анализ изотерм сорбции, А.В. Лыков делит их на участки, соответствующие определенным формам связи влаги с материалом [287].

1. Участок $\varphi = 0-0,1$ соответствует мономолекулярной адсорбции, выпуклость кривой обращена к оси влажности тела. Поглощение влаги сопровождается выделением тепла.

2. На участке $\varphi = 0,1-0,9$ изотермы обращены выпуклостью к оси влажности воздуха и соответствуют полимолекулярной адсорбции. Поглощение влаги сопровождается незначительным выделением тепла.

3. На участке $\varphi = 0,9-1,0$ поглощение влаги происходит без выделения тепла (капиллярная, осмотически связанная влага и т. д.).

Б. А. Поснов, А. В. Лыков и др. [326] получили эмпирическую зависимость между равновесным влагосодержанием и влажностью воздуха для различных тел.

При рассмотрении процесса сушки влажность материала можно классифицировать на удаляемую влагу и равновесную влажность (рис. 7.2). Можно выделить область влажного состояния материала, когда его влажность больше гигроскопической (влажность намокания), и область гигроскопического состояния материала. В первом случае давление пара жидкости над материалом равно давлению насыщенного пара свободной жидкости при температуре материала и не зависит от его влажности:

$$\omega > \omega_r \quad p_n = p_n = \text{const}$$

Если влажность материала меньше гигроскопической, то давление пара жидкости в материале меньше давления насыщенного пара свободной жидкости и является функцией влажности и температуры материала:

$$\omega < \omega_r \quad p_n = f(\omega, \vartheta)$$

Характер протекания процесса сушки можно представить следующим образом [287, 288].

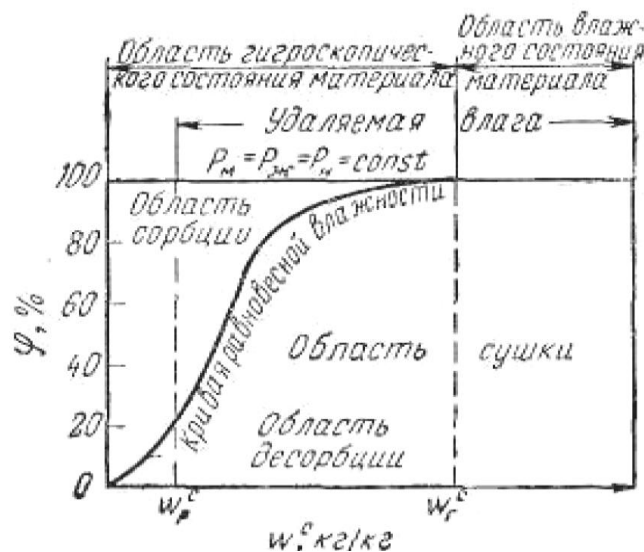


Рис. 7.2. Схема классификации связи влаги с материалом
(ω^c - влагосодержание материала)

Если влажный материал ($\omega \gg \omega_r$) поместить в среду нагретого сухого воздуха ($\vartheta_n < t_c$; $p_n > p_c$), то вследствие большего давления паров воды над поверхностью материала, чем в воздухе, происходит массообмен с окружающей средой. Одновременно количество тепла, необходимое для фазового превращения воды, будет подводиться путем конвекции от среды к материалу (конвективная сушка). В начальный момент материал прогревается и соответственно повышается интенсивность испарения при постоянном давлении паров в среде. Этот период называют периодом прогрева. В определенный момент температура материала достигает

температуры мокрого термометра, соответствующей данному состоянию окружающего воздуха, а давление паров воды над материалом равно давлению насыщенных паров чистой жидкости. В период удаления влаги до $\omega \gg \omega_r$ температура материала и давление паров жидкости над его поверхностью постоянны.

При неизменных параметрах воздуха ($t_c = \text{const}$; $p_c = \text{const}$) количество воды, испаряющейся с 1 м^2 поверхности материала за 1 ч, постоянно и не зависит от влажности материала. Этот период называют периодом постоянной скорости сушки. Следовательно, в этот период давление паров испаряющейся жидкости над поверхностью материала равно давлению насыщенных паров жидкости при температуре материала. Она равна температуре адиабатного испарения жидкости с соответствующими поправками на влияние растворенных веществ.

Как только влажность материала становится ниже гигроскопической, давление паров жидкости уменьшается, и интенсивность сушки падает. Одновременно повышается температура материала, причем характер повышения обуславливается его молекулярной структурой. При достижении равновесной влажности давление паров жидкости над поверхностью тела равно давлению паров в среде, и испарение влаги прекращается. Температура материала приближенно равна температуре окружающей среды. Этот период обычно называют периодом падающей скорости сушки, когда интенсивность процесса является функцией влажности материала. Период прогрева в большинстве случаев непродолжителен по сравнению с общей длительностью процесса сушки, поэтому период постоянной скорости часто называют первым, а период падающей скорости – вторым периодом сушки.

В реальных условиях наблюдается градиент влажности и температуры тела в обоих периодах. Поэтому период падающей скорости сушки начинается, когда на поверхности испарения влажность равна или меньше гигроскопической ($\omega_{\text{п}} \leq \omega_r$), в то время как в центре она значительно

превышает гигроскопическую влажность или средняя влажность материала больше гигроскопической. Средняя интегральная влажность материала в условиях, когда на поверхности тела достигается гигроскопическая влажность и начинается период падающей скорости сушки, называется критической влажностью $\omega_{кр}$. На рис. 7.3 показано изменение влажности и температуры материала во времени.

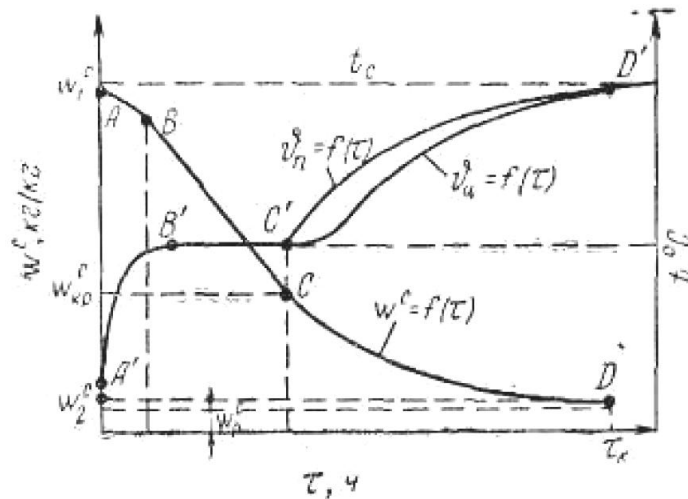


Рис. 7.3. Изменение влагосодержания ω^c и температуры t тела в процессе сушки при постоянных температуре t_c и влажности φ_c воздуха (ϑ_n, ϑ_u - температура материала соответственно на поверхности и в центре тела; τ - время сушки)

Изменение влажности материала (кривая сушки) имеет следующие характерные особенности. На первом участке (AB) в периоде прогрева скорость сушки повышается, далее, в период постоянной скорости (BC), изменение влажности во времени происходит по закону прямой ($tg\psi = \text{const}$), а на участке CD (период падающей скорости сушки) – по экспоненте, переходящей в асимптоту, ордината которой соответствует равновесной влажности ω_c . Влажность в точке C соответствует критической влажности $\omega_{кр}^c$, которая практически всегда больше гигроскопической.

Подобные характерные участки имеет температурная кривая $\vartheta = f(\tau)$. Если начальная температура материала меньше температуры мокрого термометра ($\vartheta_0 < t_m$), то на участке прогрева $A'B'$ она будет повышаться. Если же перед сушкой температура $\vartheta_0 > t_m$, то она будет снижаться, как и в первом случае, до температуры мокрого термометра в момент наступления периода постоянной скорости сушки. В этот период температура материала не изменяется (участок $B'C'$). Если в испаряющейся жидкости имеются растворенные вещества, температура материала в этот период незначительно повышается. На участке $C'D'$ температура материала резко повышается.

Интенсивность сушки характеризуется количеством влаги, удаленной с 1 м² поверхности в единицу времени. Скорость сушки выражается количеством влаги, удаляемой в единицу времени (в %/ч или в 1/ч). Скорость сушки находят путем графического дифференцирования кривой сушки или разбивкой ее на равные по времени участки с последующим делением величины убыли влаги в этих отрезках на длительность, т. е. $N = \Delta \omega^c / \Delta \tau \text{ ч}^{-1}$.

На рис. 7.4 показана зависимость скорости сушки и температуры от влажности материала [287].

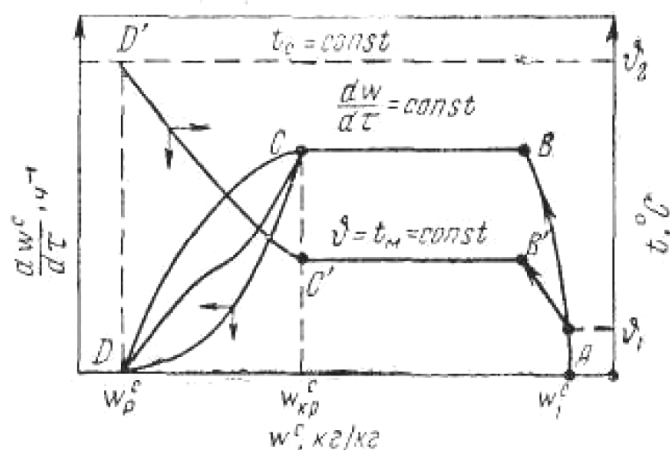


Рис. 7.4. Зависимость скорости сушки $d\omega^c/d\tau$ от влагосодержания материала ω^c

Кривые скорости имеют аналогичные характерные точки перехода из одного периода сушки в другой. Точка C соответствует критической

влажности материала. В период падающей скорости кривые имеют различный вид в зависимости от режима сушки и форм связи влаги с материалом. Кривые, обращенные выпуклостью к оси влажности, характерны для капиллярно-пористых тонких или мелкодисперсных материалов. Перегиб на кривой скорости сушки указывает на изменение характера перемещения влаги в материале. Сушка капиллярно-пористых тел протекает с углублением зоны испарения, что отражается на характере температурных кривых и скорости сушки.

Для периода постоянной скорости сушки ($d\omega/d\tau = N$) имеем:

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \frac{m}{\gamma_0 R_v} \quad \text{при} \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = 0 \quad (7.1)$$

где m - интенсивность сушки, кг/(м²·ч);

γ_0 - плотность абсолютно сухого тела, кг/м³;

R_v - отношение объема тела к его поверхности.

При малой интенсивности сушки наблюдается параболическое распределение температуры и влажности в теле:

$$\omega^c = \omega_{\text{ц}}^c - \frac{x^2}{R^2} (\omega_{\text{ц}}^c - \omega_{\text{п}}^c) \quad (7.2)$$

$$\vartheta = \vartheta_{\text{ц}} + \frac{x^2}{R^2} (\vartheta_{\text{п}} - \vartheta_{\text{ц}}) \quad (7.3)$$

где R - толщина неорганической пластины, м;

п и ц в индексах – соответственно поверхность и центр.

Критериальные соотношения для полей влажности и температуры имеют вид:

$$\frac{\omega_{\text{ц}}^c - \omega_{\text{п}}^c}{\omega_{\text{н}}^c - \omega_{\text{п}}^c} = \frac{1}{2} Ki_m (1 + \varepsilon p_n Ko Lu) \quad (7.4)$$

$$\frac{\vartheta_{\Pi} - \vartheta_{\Pi}}{t_c - \vartheta_{\Pi}} = \frac{1}{2} Ki_m \varepsilon Ko Lu \quad (7.5)$$

Здесь

$$Ko = \frac{r(\omega_H^c - \omega_p^c)}{c_m(t_c - t_H)} \quad (7.6)$$

$$Ki_m = \frac{mR}{D\gamma_0(\omega_H^c - \omega_p^c)} \quad (7.7)$$

Если влага в теле перемещается в виде жидкости ($\varepsilon = 0$), то $\vartheta_{\Pi} = \vartheta_{\Pi} = \text{const}$, т. е. температура тела в любой точке одинакова и равна температуре мокрого термометра. Критерий Кирпичева (Ki_m) изменяется от нуля (очень медленная сушка) до двух (мгновенная сушка).

Конец периода постоянной скорости сушки характеризуется средней (в объеме) критической влажностью ($\omega_{кр}$). Ее значение зависит от интенсивности сушки (скорости и температуры потока воздуха), размера тела и его начальной влажности. С увеличением скорости потока воздуха критическая влажность возрастает, так же она зависит и от температуры среды при конвективной сушке. С увеличением влажности воздуха критическая влажность снижается, поскольку в этом случае интенсивность испарения уменьшается, а коэффициент диффузии влаги значительно возрастает из-за повышения температуры тела в период постоянной скорости сушки. Для материалов с малой удельной поверхностью критическая влажность может быть выше начальной. В этом случае процесс сушки с самого начала протекает в периоде падающей скорости.

Исходя из выше изложенного, для изучения процесса сушки каучуков наполненных волокнистыми, порошкообразными и волокноолигомерными добавками, была применена теория сушки, разработанная А.В. Лыковым [287].

7.2 Исследование процесса сушки эмульсионных каучуков, содержащих волокнистые и порошкообразные добавки

Одним из важнейших участков в производстве синтетических каучуков – это сушка. Это один из самых продолжительных и энергоемких процессов [290, 291]. Поэтому как с научной, так и с практической точки зрения важными будут вопросы влияния присутствия волокнистых, порошкообразных целлюлозных и волокноолигомерных добавок на процесс сушки каучуков.

Сушке подвергаются влажные материалы с разной структурой, различными физико-химическими, механическими и другими свойствами. Знание этих свойств позволяет правильно выбрать наиболее рациональный способ сушки и конструкцию аппарата.

Согласно табл. 7.1 кинетика в 1-ом периоде постоянной скорости сушки описывалась линейной зависимостью со скоростью v_1 , а кинетика 2-го периода падающей скорости сушки – экспонентой (рис. 7.5, 7.6 (а, б)).

$$\ln W = b_2 x + a \quad (7.1)$$

где W – влагосодержание, г/г;

x – продолжительность сушки, ч;

b_2 – скорость сушки, ч⁻¹;

a – коэффициент.

Из приведенных в табл. 7.1 видно, что при коагуляции латекса подкисленным серумом с pH=2-3 образовавшаяся крошка каучука обладает наибольшей пористостью, косвенно определяемая по величине начального влагосодержания $W_0 = 0,50$ г/г.

Развитая поверхность пор крошки каучука облегчает последующую ее отмывку от остатков коагулянтов, и как следствие, возрастает скорость сушки.

Таблица 7.1

Влияние условий коагуляции на технологические показатели крошки
каучука СКС-30 АРК

Режимы коагуляции латекса	Скорость периодической сушки:		Расчетная продолжительность завершения сушки до влагосодержания 0,01 г/г
	в 1-ом периоде v_1 , г/ч	во 2-ом периоде b_2 , ч ⁻¹	
латекс + коагулянт (NaCl) + р-р H ₂ SO ₄	0,32	-0,67	5,6
латекс + коагулянт (NaCl) + серум (pH=2-3)	0,53	-1,08	3,7
латекс + коагулянт (NaCl) + серум (pH=4-5)	0,51	-1,07	4,9

Это подтверждается наибольшими величинами скоростей сушки в 1-ом и 2-ом периодах, равными $v_1=0,53$ г/ч и $b_2=-1,08$ ч⁻¹, соответственно.

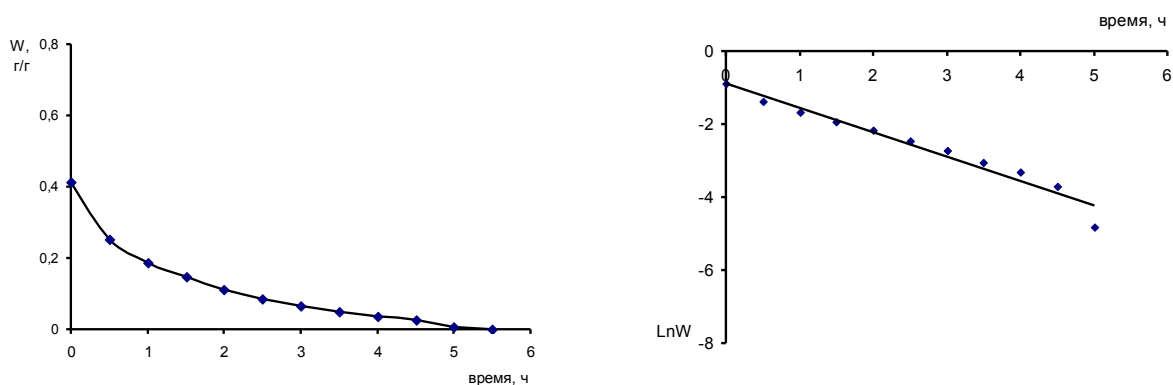
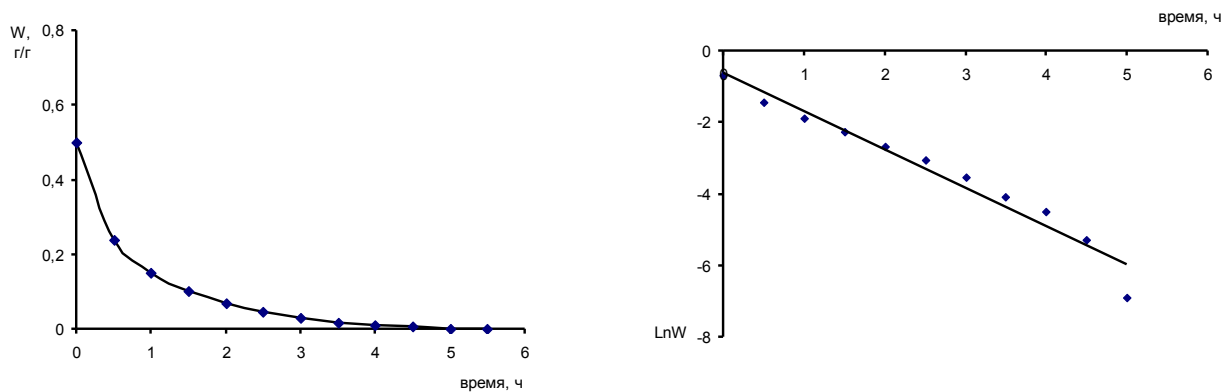
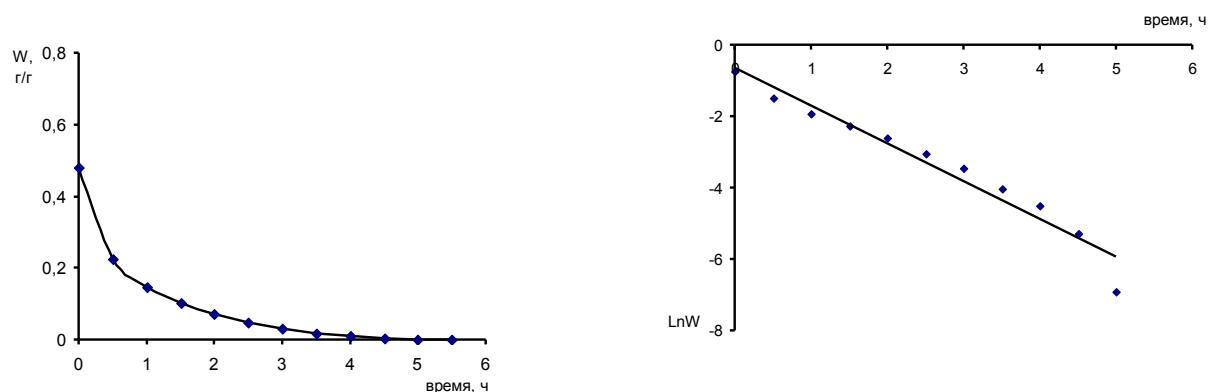


Рис. 7.5 Зависимость кинетики сушки крошки эмульсионного каучука (СКС-30 АРК) (без добавок) от режимов выделения каучука из латекса ($y=\ln W$, $x=\tau$) (при выделении в присутствии раствора серной кислоты)



а



б

Рис. 7.6 Зависимость кинетики сушки крошки эмульсионного каучука (СКС-30 АРК) (без добавок) от режимов выделения каучука из латекса

($y = \ln W$, $x = \tau$). При выделении в присутствии:

а – серума pH=2-3; б – серума pH=4-5.

Коагуляция латекса одной кислотой обеспечивает меньшую пористость получаемой крошки каучука ($W_0=0,41$ кг/кг) и меньшие скорости сушки $v_1=0,32$ г/ч и $b_2=-0,67$ ч⁻¹.

Коагуляция латекса подкисленным серумом позволила получить крошку каучука с такой структурой, которая позволила сократить продолжительность сушки образцов при температуре 105 °С с 5,6 ч до 3,7 ч.

В настоящее время коагуляция латексов в промышленности протекает с использованием подкисленного до pH=2-3 серума. Данный технологический прием и был использован в ходе дальнейших исследований.

1) *Исследование процесса сушки каучуков, содержащих волокнистые добавки*

В табл. 7.2 представлены данные по влиянию добавок и природы волокон на показатели сушки крошки каучука.

Таблица 7.2

Влияние добавок и природы волокон (1-10 кг/т каучука) на показатели сушки крошки каучука СКС-30 АРК

Добавка	Начальное влажностное содержание, W_0 , г/г	Скорость периодической сушки:		Расчетная продолжитель- ность завершения сушки (до влажностного содержания 0,01 г/г)
		в 1-ом периоде ν_1 , г/ч	в 2-ом периоде b_2 , ч ⁻¹	
Без добавки	0,50	0,53	-1,08	3,7
Хлопковое волокно				
- ср.	0,53	0,53	-1,80	2,5
- max	0,64	0,61	-2,45	3,7
- min	0,45	0,44	-1,01	2,1
Вискозное волокно				
- ср.	0,68	0,64	-1,49	3,0
- max	0,80	0,85	-2,03	3,5
- min	0,59	0,53	-1,10	2,5
Капроновое волокно				
- ср.	0,76	0,68	-1,46	3,1
- max	0,99	0,88	-1,89	3,6
- min	0,53	0,50	-1,13	2,6
Вискозоолигомерная добавка				
- ср.	0,44	0,45	-1,44	3,0
- max	0,46	0,51	-1,73	3,5
- min	0,40	0,39	-1,09	2,5

Введение волокнистых добавок привело к тому, что сушка крошки каучука в 1-ом периоде v_1 определяется величиной начального влагосодержания W_0 . Крошке каучука в присутствии волокнистых добавок присуща высокая скорость сушки во 2-ом периоде (b_2).

В табл. 7.3 и на рис. 7.7 (а, б, в) представлены данные по влиянию природы и содержания волокон на показатели сушки крошки каучука.

Согласно данным табл. 7.3 введение волокнистых добавок привело к изменению W_0 , что может быть связано с поверхностными изменениями получаемой крошки каучука, а также структурой вводимого волокна. Так в присутствии волокон W_0 увеличилось хлопкового (до 0,61 кг/кг), вязкого (до 0,67 кг/кг), капронового (до 0,80 кг/кг).

Крошке каучука в присутствии волокнистых добавок присуща высокая скорость сушки во 2-ом периоде (b_2) до 2,45 ч⁻¹ против -1,08 ч⁻¹ без добавок.

Таблица 7.3

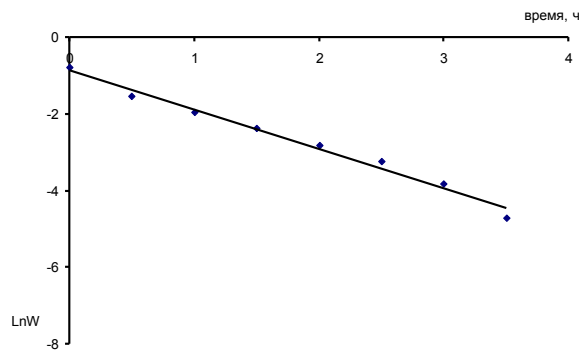
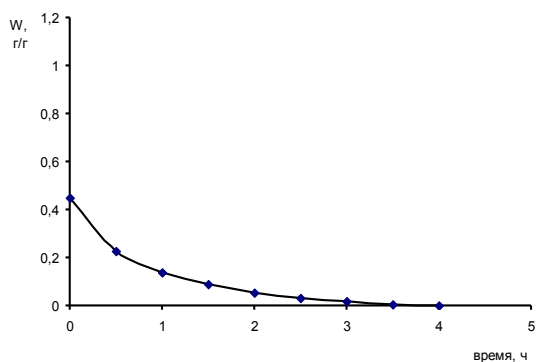
Влияние природы и содержания волокон на показатели сушки крошки каучука СКС-30 АРК

Добавка	Дозировка волокна, кг/т каучука	Скорость периодической сушки:		Расчетная продолжитель- ность завершения сушки (до влагосодержания 0,01 г/г)
		в 1-ом периоде v_1 , г/ч	во 2-ом периоде b_2 , ч ⁻¹	
1	2	3	4	5
Без добавки	-	0,53	-1,08	3,7
Хлопковое волокно	1	0,47	-1,01	3,7
	3	0,50	-1,85	2,5
	5	0,60	-2,45	2,2
	7	0,55	-2,01	2,3
	10	0,61	-2,29	2,3

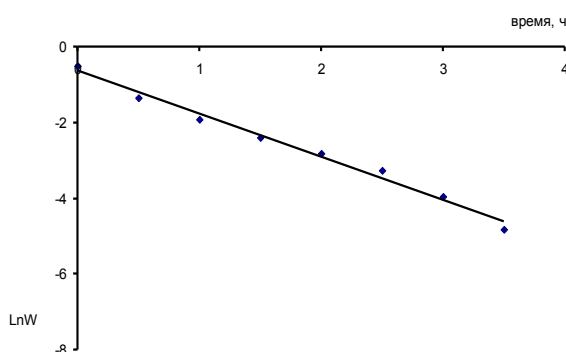
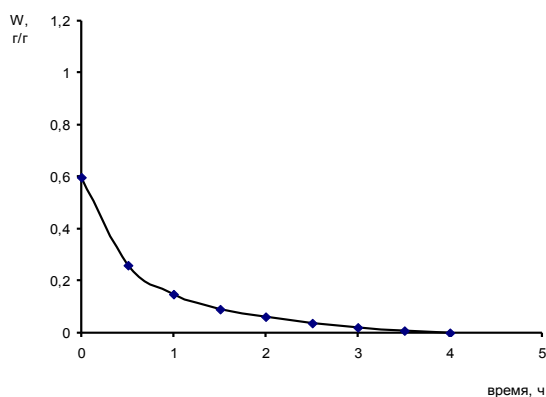
Продолжение табл. 7.3

1	2	3	4	5
Вискозное волокно	1	0,67	-1,10	3,5
	3	0,64	-1,26	3,3
	5	0,55	-1,44	3,0
	7	0,53	-1,71	2,9
	10	0,61	-2,03	2,5
Капроновое волокно	1	0,80	-1,77	2,9
	3	0,77	-1,58	3,1
	5	0,59	-1,13	3,5
	7	0,50	-1,18	3,3
	10	0,55	-1,22	3,3
Вискозноолиго- мерная добавка	1	0,51	-1,09	3,5
	3	0,48	-1,76	2,5
	5	0,40	-1,73	2,5
	7	0,44	-1,45	2,8
	10	0,45	-1,24	3,2

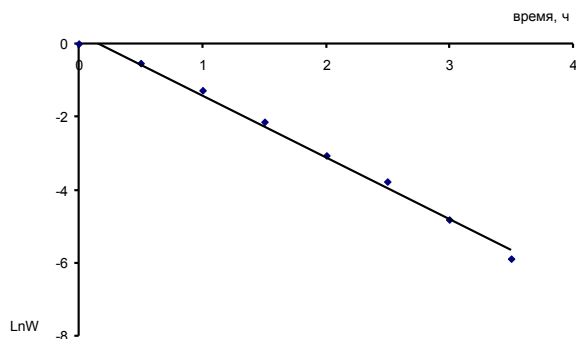
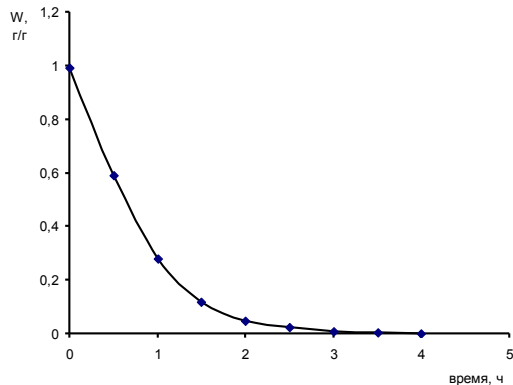
Наибольшая b_2 выявлена в присутствии хлопкового волокна ($-2,45 \text{ ч}^{-1}$) и вискозного волокна ($-2,03 \text{ ч}^{-1}$). В меньшей степени увеличение b_2 выявлено в присутствии вискозоолигомерной добавки и капронового волокна $-1,76$, $-1,77 \text{ ч}^{-1}$, соответственно. Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что применение волокнистых добавок позволяет уменьшить продолжительность сушки каучуков в 1,3-1,5 раза и увеличить скорость сушки в 1-ом и 2-ом периодах. Это можно объяснить тем, что волокнистая добавка выполняет функцию проводника влаги из глубинных слоев крошки каучука к поверхности. Т.е. снижается влияние скорости диффузионного переноса влаги из крошки каучука к ее поверхности.



а



б



в

Рис. 7.7 Кинетика сушки каучука (СКС-30 АРК), содержащего волокнистую добавку (10 кг/т каучука)

а – хлопковое волокно, б – вискозное волокно, в – капроновое волокно

В процессе сушки проявляется «туннельный эффект», заключающийся в том, что влага перемещается из объема полимера по капиллярам волокна к поверхности каучука. Аналогичные зависимости наблюдаются и при содержании волокнистых добавок 3; 5; 7; 10 кг/т каучука и при введении

вискозоолигомерной добавки, и при использовании эмульсионных каучуков других рассматриваемых марок (СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27).

На рис. 7.8 (а, б) представлены зависимости начального влагосодержания W_0 и скорости сушки в первом периоде ν_1 от содержания волокнистой добавки. Показано, что с увеличением дозировки хлопкового волокна, наблюдается увеличение начального влагосодержания, скорости в 1-ом периоде и скорости во 2-ом периоде (табл. 7.3).

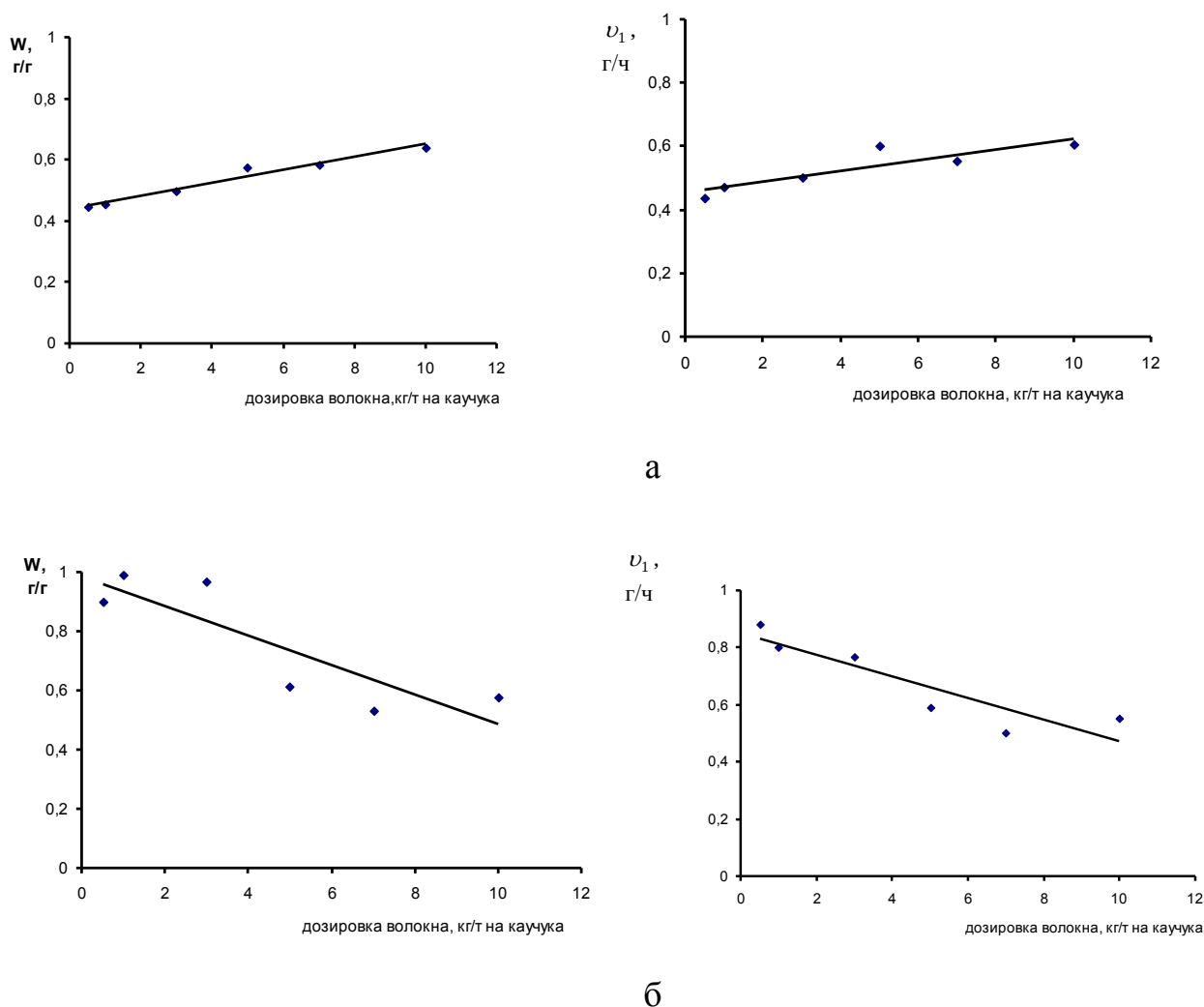


Рис. 7.8. Зависимость начального влагосодержания и скорости сушки в 1-ом периоде от содержания волокнистой добавки
а – хлопковое волокно; б – капроновое волокно.

Аналогичные зависимости были получены и в случае применения вискозного волокна. С увеличением дозировки капронового волокна, наблюдается снижение начального влагосодержания, скорости в 1-ом периоде и скорости во 2-ом периоде (табл. 7.3). Аналогичные зависимости установлены и для каучуков, содержащих вискозоолигомерную добавку. Каучуки, содержащие хлопковое волокно, обладают наибольшей максимальной скоростью во втором периоде ($-2,45 \text{ ч}^{-1}$).

Целлюлозу можно рассматривать как полимер, состоящий преимущественно из линейных макромолекул. Целлюлоза представляет собой модель со смешанным параллельно-последовательным расположением аморфных и кристаллических областей (включает фибриллы со складчатыми и вытянутыми цепями) [23].

Целлюлоза состоит из атомов С, О и Н-атомов. Ковалентные связи между этими атомами имеют высокие значения энергий взаимодействия:

$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ - 260-350 кДж/моль;

$-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-$ - 315-360 кДж/моль.

На надмолекулярном уровне молекулы целлюлозы образуют фибриллы, состоящие из чередующихся аморфных и кристаллических областей.

Наличие аморфных областей определяет деформативность волокон, из-за нерегулярной упаковки и изогнутости молекулярных цепей. Кристаллические области способствуют сохранению структуры при механических воздействиях, особенно во влажной среде. Макромолекулы соединены между собой межмолекулярными водородными связями, имеющими энергии 30-40 кДж/моль. Это обеспечивает возможность перемещения сегментов соседних макромолекул друг относительно друга без разрушения молекулярных цепей и в результате создает необходимую деформативность структуры [23]. Хлопковые волокна обладают высокой гигроскопичностью, влагопоглощение хлопкового волокна при смачивании водой составляет – 48 % [32]. Особенности надмолекулярной структуры

природных целлюлозных волокон и объясняется способностью хлопкового волокна транспортировать влагу из глубины каучуковой матрицы к ее поверхности, тем самым интенсифицировать процесс сушки.

Образцы, наполненные вискозным волокном, обладают большим начальным влагосодержанием, по сравнению с хлопковым волокном. Это связано с тем, что гидратцеллюлоза – это одна из структурных модификаций целлюлозы, отличающаяся от природной пространственным расположением звеньев макромолекул, меньшей плотностью водородных связей, менее упорядоченной надмолекулярной структурой. Вискозные волокна гигроскопичны, набухают в воде (влагопоглощение вискозного волокна при смачивании водой составляет 65-110 %) значительно сильнее, чем растительные природные волокна; при этом уменьшается их прочность и увеличивается удлинение [23].

В случае применения вискозного волокна в составе вискозоолигомерной добавки скорость сушки практически не увеличивается по сравнению со скоростью сушки каучуков, наполненных хлопковым и вискозным волокнами. Это объясняется менее выраженным «туннельным эффектом» в связи с тем, что поверхность волокна «смочена» олигомером, и транспортировка влаги из матрицы каучука к поверхности по таким волокнам затруднена.

В случае применения капронового волокна наблюдается уменьшение начального влагосодержания и скорости сушки с увеличением дозировки волокнистого наполнителя. Это связано с тем, что капроновое волокно является синтетическим и имеет менее развитую поверхность, чем у природного или искусственного волокон. Ковалентные связи между атомами имеют меньшие значения энергий взаимодействия по сравнению с хлопковым и вискозным волокном: $\text{-H}_2\text{C-NH-}$ 225-290 кДж/моль. Влагопоглощение капронового волокна при смачивании водой ниже и составляет 10-12 %.

Следует отметить, что введение в эмульсионные каучуки на стадии латекса волокнистых добавок всех рассматриваемых типов приводит к уменьшению продолжительности процесса сушки до 2,5-3,3 ч по сравнению с каучуком, без добавок, продолжительность завершения сушки (до влагосодержания 0,01 г/г) которого составляет 3,7 ч.

Таким образом, можно сделать следующие выводы, что:

- при увеличении содержания хлопкового и вискозного волокна наблюдается рост влагосодержания и скорости сушки в 1-ом и 2-ом периодах;
- увеличение содержания капронового волокна и вискозоолигомерной добавки приводит к снижению начального влагосодержания и скорости сушки в 1-ом и 2-ом периодах.
- применение волокнистых добавок позволяет уменьшить продолжительность сушки эмульсионных каучуков всех рассматриваемых марок в 1,4 раза и увеличить скорость сушки в 1-ом периоде до 1,3 раза и 2-ом периоде до 1,6 раза.

2) Исследование процесса сушки эмульсионных каучуков, содержащих порошкообразные целлюлозные добавки

Не менее важным как с практической, так и с научной точки зрения является оценка влияния порошкообразных целлюлозных добавок на процесс сушки эмульсионных каучуков. Порошкообразные добавки были получены на основе целлюлозосодержащего волокна по вышеприведенному способу [292-295].

Изучение процесса сушки проводили на эмульсионных каучуках марок СКС-30 АРКПН, СКМС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15, СКС-30 АРКМ-27 с использованием КПЦ, НПЦ и МКЦ. В табл. 7.4 приведены данные по влиянию присутствия порошкообразной целлюлозы на показатели сушки крошки каучука СКС-30 АРК.

Таблица 7.4

Влияние присутствия порошкообразной целлюлозы на показатели сушки
крошки каучука СКС-30 АРК

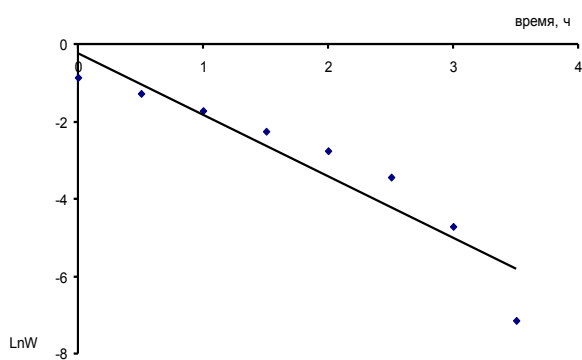
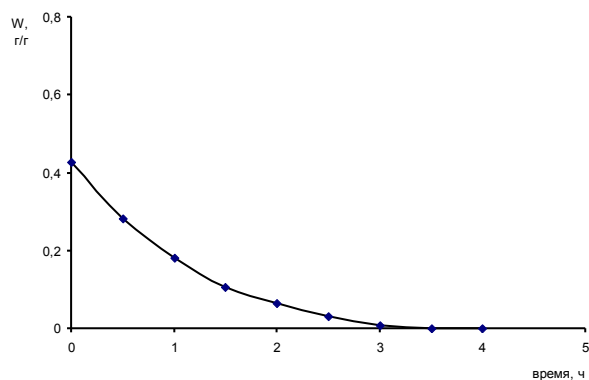
Добавка	Начальное влажностное содержание, W_0 , г/г	Скорость периодической сушки:		Расчетная продолжитель- ность завершения сушки (до влажностного содержания 0,01 г/г)
		в 1-ом периоде v_1 , г/ч	в 2-ом периоде b_2 , ч ⁻¹	
Без добавки	0,50	0,53	-1,08	3,7
Микрокристаллическая порошкообразная целлюлоза (МКЦ)				
- ср.	0,49	0,58	-1,97	2,4
- max	0,62	0,76	-2,76	3,3
- min	0,39	0,29	-1,19	1,8
Кислая порошкообразная целлюлоза (КПЦ)				
- ср.	0,59	0,61	-1,62	2,7
- max	0,72	0,69	-1,79	2,9
- min	0,49	0,54	-1,48	2,5
Нейтральная порошкообразная целлюлоза (НПЦ)				
- ср.	0,56	0,57	-2,09	2,2
- max	0,69	0,63	-2,57	3,2
- min	0,45	0,51	-1,33	1,6

В табл. 7.5 и рис. 7.9 представлены данные по влиянию природы и содержания порошкообразной целлюлозы на показатели сушки крошки каучука.

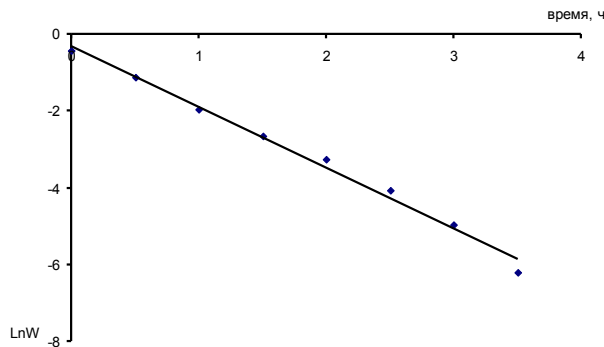
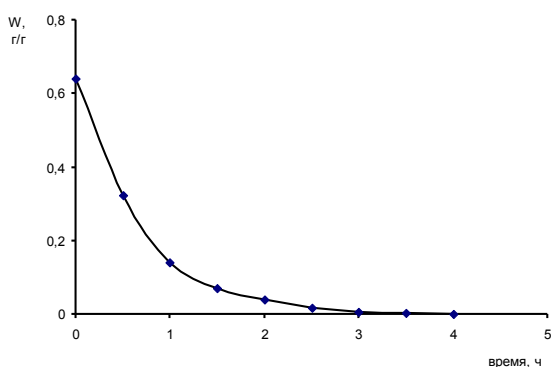
Таблица 7.5

Влияние природы и содержания порошкообразной целлюлозы на показатели сушки крошки каучука СКС-30 АРК

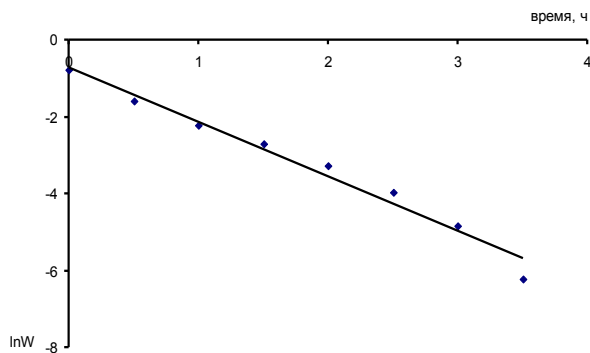
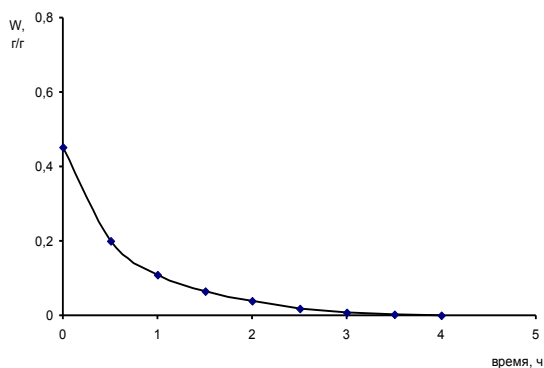
Добавка	Дозировка порошкообразной целлюлозы, кг/т каучука	Скорость периодической сушки		Расчетная продолжительность завершения сушки (до влагосодержания 0,01 г/г)
		в 1-ом периоде ν_1 , г/ч	во 2-ом периоде b_2 , ч ⁻¹	
Без добавок	-	0,53	-1,08	3,7
Микрокристаллическая порошкообразная целлюлоза (МКЦ)	10	0,29	-1,77	2,7
	30	0,39	-1,62	2,6
	50	0,63	-2,26	2,1
	70	0,55	-2,28	2,1
	100	0,76	-2,72	1,8
Кислая порошкообразная целлюлоза (КПЦ)	10	0,64	-1,62	2,7
	30	0,69	-1,79	2,5
	50	0,54	-1,66	2,5
	70	0,56	1,55	2,7
	100	0,56	-1,62	2,8
Нейтральная порошкообразная целлюлоза (НПЦ)	10	0,50	-1,45	2,7
	30	0,55	-2,25	2,1
	50	0,60	-2,51	1,6
	70	0,58	-2,57	1,6
	100	0,63	-2,49	2,0



а



б



в

Рис. 7.9 Зависимость влагосодержания каучука СКС-30 АРК, содержащего порошкообразные целлюлозные добавки от времени процесса сушки
а – МКЦ; б – КПЦ; в – НПЦ.

Аналогичные данные были получены при содержании порошкообразных целлюлозных добавок 30; 50; 70; 100 кг/т каучука и других марок эмульсионных каучуков.

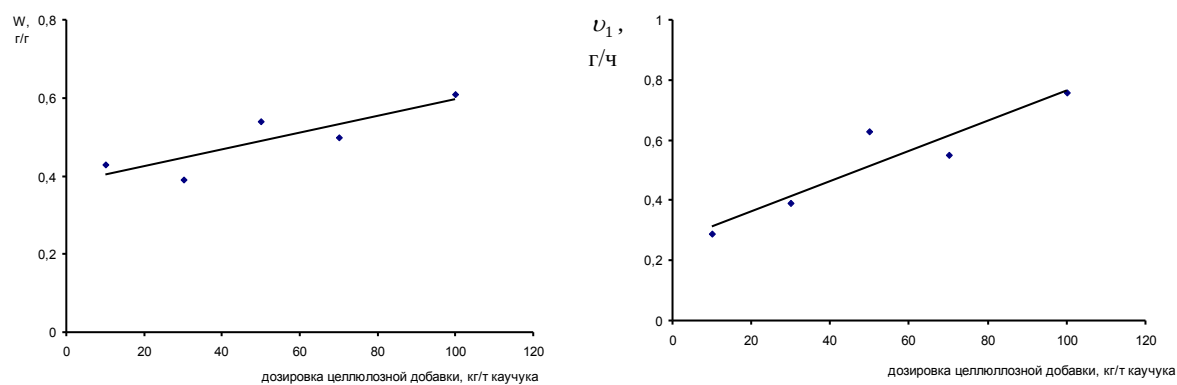
В присутствии КПЦ W_0 максимально увеличилось до 0,59 кг/кг. В присутствии НПЦ W_0 возросло незначительно до 0,56 кг/кг. В случае применения МКЦ W_0 снизилось до 0,49 кг/кг.

В случае применения МКЦ и НПЦ наблюдали увеличение скорости сушки в обоих периодах и начального влагосодержания. Причем в случае применения МКЦ это увеличение более резко выражено. Это связано с тем, что порошкообразные добавки являются производными целлюлозного волокна, у которого развита поверхность и большая гигроскопичность. Применение в технологии выделения эмульсионных каучуков из латекса МКЦ отмечено образование более мелкодисперсной крошки, по сравнению с каучуком, без добавок. Наличие более развитой поверхности пор у получаемой крошки каучука способствует более интенсивному удалению влаги из крошки каучука. В случае применения КПЦ скорость сушки в первом периоде возрастает незначительно, а во втором периоде сушки отмечается повышение скорости сушки.

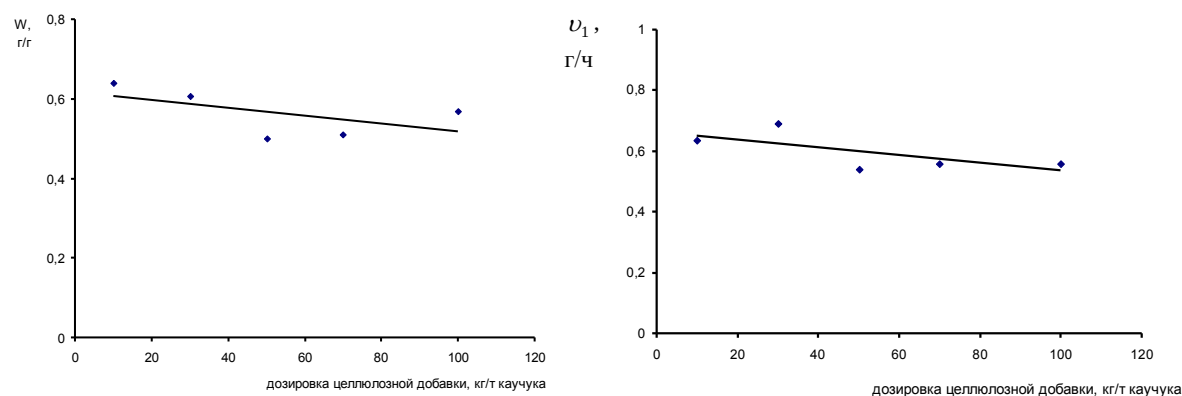
На рис. 7.10 (а, б, в) представлены зависимости влияния содержания порошкообразной целлюлозной добавки на начальное влагосодержание, скорости сушки в 1-ом и 2-ом периодах.

Следует отметить, что из всех рассматриваемых порошкообразных целлюлозных добавок применение МКЦ позволяет уменьшить продолжительность сушки до 1,8 ч, НПЦ до 1,6 ч, КПЦ до 2,5 ч, по сравнению образцом без добавок (3,7 ч). В случае применения МКЦ и НПЦ наблюдается увеличение скорости сушки в 1-ом периоде в 1,1 раза и во 2-ом периоде в 1,9 раза.

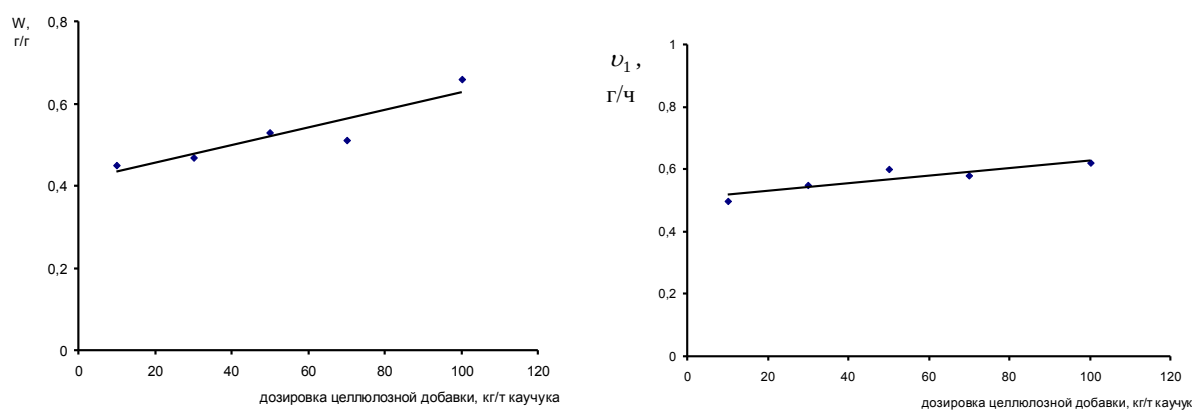
Во всех случаях применение порошкообразных добавок приводит к увеличению скоростей сушки в обоих периодах и уменьшению времени сушки по сравнению с образцами без добавок. Анализ данных показал, что при увеличении содержания КПЦ наблюдается снижение всех рассматриваемых параметров.



а



б



в

Рис. 7.10 Зависимость влияния содержания порошкообразной добавки на начальное влагосодержание, скорости сушки в 1-ом и 2-ом периодах
а – МКЦ; б – КПЦ; в – НПЦ.

Это вероятнее всего связано с присутствием в составе наполнителя остатков серной кислоты. При увеличении содержания НПЦ и МКЦ

начальное влагосодержание и скорость сушки в 1-ом и 2-ом периодах повышаются.

Во всех случаях применение волокнистых и порошкообразных целлюлозных добавок приводит к увеличению скоростей сушки в обоих периодах и уменьшению продолжительности сушки по сравнению с образцами, без добавок.

Выводы к седьмой главе:

1) Установлено, что коагуляция с применением серума $pH=2-3$, начальное влагосодержание (W_0), скорость в 1-ом периоде (ν_1) и скорость 2-ом периоде b_2 максимально. Это связано с тем, что при данном способе коагуляции образующаяся крошка каучука обладала наибольшей пористостью, что облегчает последующую ее отмывку от остатков коагулянтов.

2) С увеличением содержания хлопкового волокна начальное влагосодержание увеличивается, скорость сушки в первом периоде - возрастает, скорость во втором периоде повышается, и достигает максимального значения при содержании его в каучуке 50 кг/т каучука.

3) В присутствии вискозного волокна начальное влагосодержание в крошке каучука увеличивается с повышением содержания волокна. Скорость сушки в первом периоде незначительно уменьшается (и максимальна при минимальном содержании волокна), однако во втором периоде скорость сушки возрастает с увеличением содержания волокна.

4) Присутствие вискозноолигомерной добавки в крошке каучука приводит к тому, что начальное влагосодержание и скорость сушки в первом периоде практически не зависят от содержания добавки. Однако во втором периоде сушки наблюдается увеличение скорости при содержании 30-50 кг/т каучука.

5) С увеличением содержания капронового волокна, начальное влагосодержание и скорость сушки в первом и втором периодах уменьшаются, что связано с менее развитой поверхностью волокна.

6) Увеличение содержания МКЦ в крошке каучука приводит к тому, что начальное влагосодержание, скорость сушки первого и второго периодов увеличиваются.

7) В случае применения КПЦ наблюдается незначительный спад начального влагосодержания при увеличении содержания, и минимальные изменения скоростей сушки первого и второго периодов.

8) В случае применения НПЦ начальное влагосодержание меняется незначительно, а скорости сушки первого и второго периодов увеличивается, при увеличении содержания порошкообразной добавки.

ГЛАВА 8. ПРЕДЛАГАЕМЫЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

1) Основные производственные участки цехов выделения каучуков эмульсионной полимеризацией

Технологический процесс выделения эмульсионных каучуков из латексов состоит из следующих участков (отделений):

- латексного, в котором осуществляется формирование латексных партий с последующей подачей их на коагуляцию;
- приготовления эмульсий (эмульсий антиоксидантов в воде);
- коагуляции;
- промывки и предварительного обезвоживания каучука;
- сушки;
- упаковки;
- очистки воздушных выбросов сушилок.

Структурная технологическая схема выделения из латексов каучуков представлена на рис. 8.1 [12].

2) Латексное отделение

Отделение оборудовано вертикальными цилиндрическими емкостями из стали толщиной 8-10 мм и чаще всего объемом 300 м³. Заполнение емкостей проводят на 90 % и опорожнение до уровня не менее 20 %. Опорожнение до более низкого уровня нежелательно, т.к. возрастает опасность забивки фильтров и трубопроводов коагулятом, который всегда присутствует в небольшом количестве (накапливается в течение года). Для усреднения партий латекса емкости оборудованы лопастными мешалками, скорость которых 40-50 об/мин. В качестве мешалки используют двухъярусную лопастную мешалку. При вращении мешалки такого типа жидкость по центру аппарата шла сверху вниз, а по периферии снизу вверх. Насос отключается на 10-15 мин позже остановки мешалки.

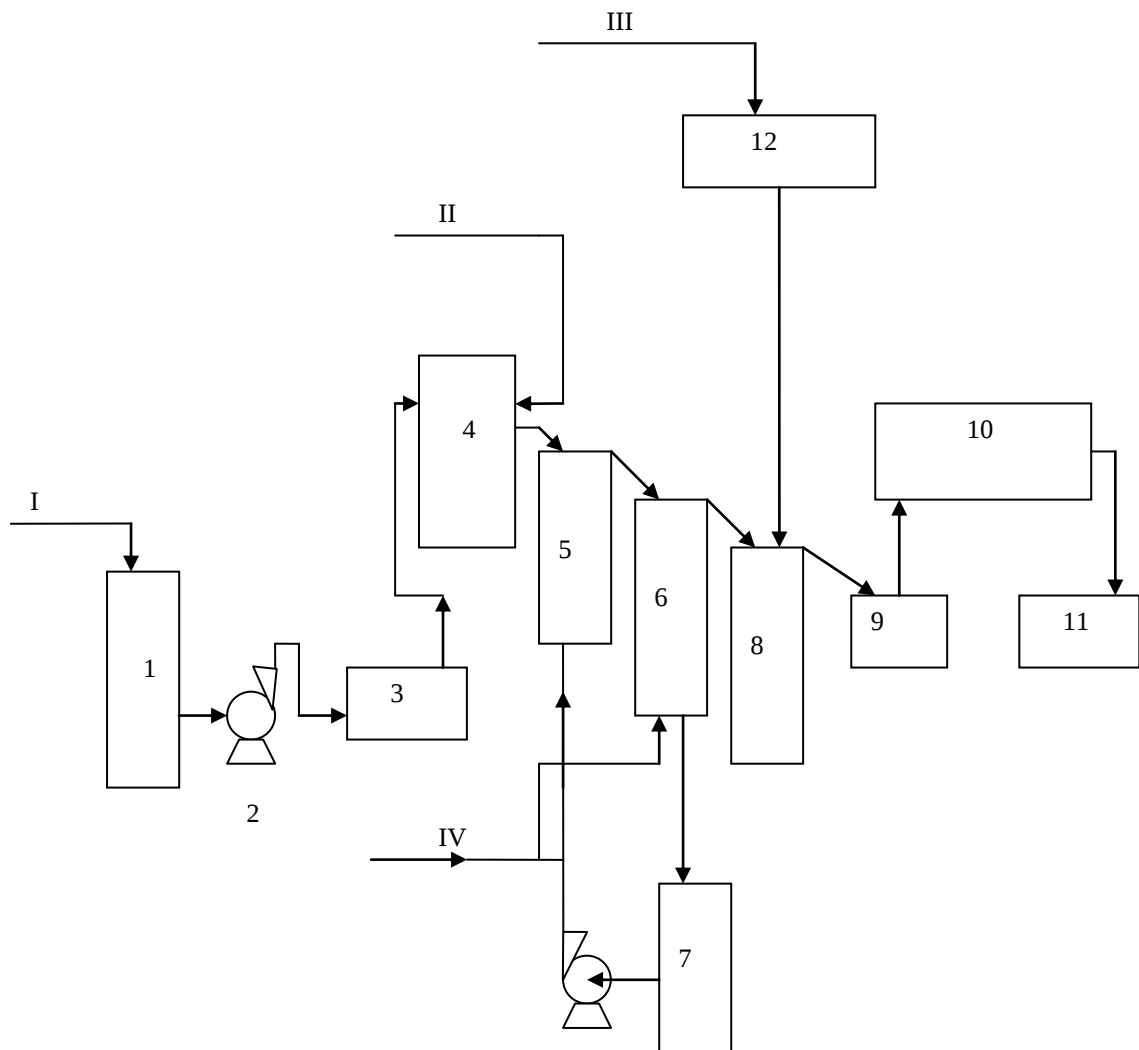


Рис. 8.1 Структурная схема выделения каучука из латекса:

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.

Потоки: I – латекс; II – раствор соли; III – частично умягчённая вода;
 IV – раствор серной кислоты.

Это связано с тем, что в латексе в небольшом количестве присутствует коагулюм, который при преждевременной остановке мешалки всплывает на поверхности латексной емкости, а это снижает в значительной степени

вероятность забивки трубопроводов коагулятом и увеличивает продолжительность пробега фильтров.

Продолжительность непрерывной работы фильтрующих элементов с рабочей поверхностью 1-2 м³ до 1 мес.

Ввод эмульсий антиоксидантов (АО-6, ВС-30, ВТС-150, агидол-2 и др.) производится во время всасывания насоса циркуляции при работающей мешалке. Предварительно, перед вводом эмульсии в латекс осуществляется ее дополнительное перемешивание насосом циркуляции в течении 30-60 мин. На линии нагнетания насоса установлен гидродинамический турбулятор, позволяющий резко повысить однородность эмульсии и расномерность распределения ее в латексе. Наиболее практичны эмульсии с концентрацией антиоксидантов $40 \pm 5\%$. Использование более низких концентраций заметно снижает устойчивость получаемых эмульсий, а эмульсии более высокой концентрации обладают повышенной вязкостью, что значительно затрудняет равномерность их распределения в объеме латекса.

После заправки латекса расчетным количеством эмульсии антиоксиданта смесь перемешивается с помощью мешалки и циркуляционного насоса [12, 184].

3) Отделение коагуляции

Отделение коагуляции представляет собой установки каскадной коагуляции. Наиболее распространенный тип установок, состоящий из трех аппаратов с перемешивающим устройством. Такие установки имеют три типа аппаратов: флокуляции, формирования крошки каучука и дозреватель.

При использовании коагулирующей системы соль-кислота для выделения каучуков эмульсионной полимеризации аппарат первой стадии коагуляции имеет важное значение. Аппарат-смеситель представляет собой цилиндр, в который вводится латекс и водный раствор электролита. Наиболее рациональный вариант ввода флокулянта в аппарат, является ввод через вертикальный опуск, являющийся продолжением вертикального

смесителя, при котором продолжается интенсивное движение жидкости, выходящей из смесителя.

Во втором аппарате каскада, происходит основной процесс формирования крошки по размеру, структуре, однородности и другим важнейшим технологическим и качественным показателям.

Наиболее оптимальное соотношение диаметра аппарата (Д) к его высоте (Н) $1/1,5 - 1/1,7$. Объем аппарата должен быть рассчитан на фактическую среднюю производительность аппарата с учетом времени пребывания в аппарате 8-10 мин при концентрации крошки каучука 5-10 %. Как показали производственные испытания, оптимальными являются пропеллерные трехлопастные двухъярусные мешалки с диаметром $d=1/3Д$ диаметра аппарата. Наиболее эффективным расположением нижнего яруса мешалки от дна $H_1=0,2$ Н высоты аппарата, расстояние от нижнего до верхнего яруса $H_2=0,3-0,4$ Н с углом наклона лопастей, плавно переходящих от 60° у вала до 30° на конце лопасти. Такая мешалка является экономичной по потреблению электроэнергии. Оптимальная скорость вращения мешалки в аппарате коагуляции от 170 до 200 об/мин.

Для снижения потерь каучука со сточными водами на линии подачи серума в аппарат коагуляции установлен самоочищающийся гидродинамический разделитель фаз. Серум из сборника насосом подается на коагуляцию через разделитель в количестве, необходимом для коагуляции, дополнительно на сброс. В разделителе серум разделяется на фильтрат (водная фаза без крошки каучука) и концентрат, который представляет собой водную суспензию крошки, возвращаемую на коагуляцию. Количество фильтрата регулируется по уровню серума в сборнике – при снижении уровня клапан прикрывался и сброс уменьшался, при повышении уровня в сборнике клапан открывался и сброс увеличивался. Оптимальное количество серума составляет в объемном соотношении латекс : серум = $(1:1,5) - (1:3)$. Оптимальный температурный режим $45-60^\circ\text{C}$. Низкотемпературная коагуляция приводит к неполной коагуляции, повышенному расходу соли и

кислоты. Более высокий температурный режим коагуляции ведет к получению мелкой крошки каучука, агрегированной в крупные хлопья.

Третий аппарат каскада коагуляции – дозреватель. По сравнению со вторым (основным) аппаратом коагуляции дозреватель значительно меньше влияет на размер и структуру крошки каучука. Конструкция и размеры дозревателя аналогичны второму аппарату коагуляции. Отличие заключается в том, что дозреватель требует мягкой интенсивности перемешивания, поэтому число оборотов мешалки в нем снижено до 120-140 в 1 мин. При концентрации крошки в пульпе 5-8 % можно использовать одноярусную пропеллерную мешалку с соотношением $d:D = 0,35-0,40$ при расположении мешалки от дна аппарата на расстоянии $(0,3 - 0,4)D$. Выход пульпы из второго аппарата коагуляции производится сверху по открытому перетоку диаметром 300-350 мм. Перепад уровней около 100 мм.

4) Отделение отмывки и обезвоживания каучука

Отделение состоит из концентратора для разделения крошки каучука и серума, аппарата для промывки крошки каучука, концентратора для отделения крошки каучука от промывной воды, отжимных машин (экспеллеров), дробилок, воздуходувок, пневмотранспорта, а также установки очистки отработанной воды от мелкой крошки каучука (сборник воды, насос и системы разделителей фаз).

Для разделения пульпы каучука на крошку и серум после коагуляции используют концентратор, работающий по принципу отстойника со скребковым механизмом в верхней части. Скребок расположен под небольшим углом ($5-10^\circ$) к горизонту. Под таким же углом расположена наклонная плоскость, по которой крошка сдвигается к точке, выходящей к аппарату для промывки крошки. Концентратор снизу трубопроводом диаметром 200-250 мм соединен с гидрозатвором, который регулирует уровень жидкости в концентраторе. Сброс серума с гидрозатвора производится в сборник серума. Высотой уровня жидкости в концентраторе регулируется рабочая длина наклонной плоскости. При минимальном уровне

пульпы в концентраторе увеличивается длина рабочей поверхности наклонной плоскости. Это обеспечивает минимальное содержание влаги в крошки каучука за счет увеличения времени стекания влаги. Оптимальная скорость вращения скребкового механизма 2-4 оборота в 1 мин, количество скребков в скребковом механизме – 8, что обеспечивает равномерную подачу крошки каучука.

Промывной аппарат по размерам и материалам аналогичен аппаратам коагуляции (12,5-20,0 м³). Отличие заключается в используемой мешалке. Мешалка двухъярусная, лопастная с углом наклона лопастей 30 ° и числом оборотов 50-65 в 1 мин. Этот более мягкий режим перемешивания обеспечивает минимальное измельчение крошки каучука при достаточной турбулентности. На внутренней стороне стенок расположены 6 завихрителей шириной 100-120 мм. Крошка в аппарат поступает по течке из концентратора – отделителя серума. В это место подводится также частично умягченная вода, подогретая в теплообменниках паровым конденсатом от сушилок до 50-60 °С. Подача воды ведется из расчета 12-16 м³ на 1 т каучука, рН воды 6,8-7,5, рН среды на выходе из аппарата 5-6. Концентрация пульпы в аппарате 5-10 %. При работе на кислых режимах коагуляции (рН = 2-4) предусмотрена подача раствора NaOH (20 % мас.) для достижения значевния рН = 6-7.

Пульпа из промывного аппарата поступает в концентратор-разделитель, аналогичный концентратору для отделения серума. Из концентратора крошка поступает в отжимную машину, а отработанная вода в сборник, откуда насосом подается на специальные разделители фаз.

Фильтрат используют для предварительной очистки воздушного потока сушилок каучука в ротоклонах перед подачей его на каталитическую очистку или очистку методом озонирования. Избыток фильтрата сбрасывается в химзагрязненную канализацию.

Концентрат (или пульпа), содержащий до 50 г/м³ крошки каучука, направляется в промывную емкость в количестве 10-30 % от подаваемой

свежей частично умягченной воды. Это обеспечивает экономию воды, снижение потерь каучука и экономию тепла, расходуемого на подогрев воды.

Далее крошка каучука подается на отжимные машины или экспеллеры. Крошка каучука после прохождения экспеллеров, содержит на выходе до 15 % влаги. Для окончательной сушки с таким содержанием влаги необходимы трехходовые сушилки [12].

Отделение сушки одно из важных отделений, которое определяет уровень технологии цехов выделения каучуков. Применяется сушилка с одним конвейером, четырьмя температурными зонами с тремя циркуляционными вентиляторами в каждой. Для подогрева воздуха установлены паровые калориферы, обеспечивающие сравнительно низкотемпературные режимы сушки. С целью снижения тепла калориферы установлены сбоку, непосредственно перед зоной сушки. Для исключения забивки мелкой крошки каучука перед калориферами были установлены легкоъемные сетчатые панели. Для уменьшения содержания мелкой крошки в циркулирующем воздухе, подача циркулирующего воздуха производится под конвейер. Выброс влажного воздуха производится сверху конвейера. Направление движения воздуха – противоточное к движению крошки каучука. Для переворачивания слоя крошки каучука используют ворошители. Далее каучука подают в отделение упаковки.

В ходе проведенных исследований с учетом применения волокнистых, порошкообразных и волокносополимерных добавок предлагаются следующие технологические решения по данным направлениям.

Структурные схемы выделения каучука из латекса в присутствии волокнистых добавок представлены на рис. 8.2 (в случае ввода волокнистой добавки с раствором серной кислоты), 8.3 (в случае ввода волокнистой добавки и КПЦ с раствором коагулирующего агента), в присутствии порошкообразных целлюлозных добавок на 8.4 (в присутствии НПЦ и МКЦ), в присутствии волокноолигомерных добавок на рис. 8.5.

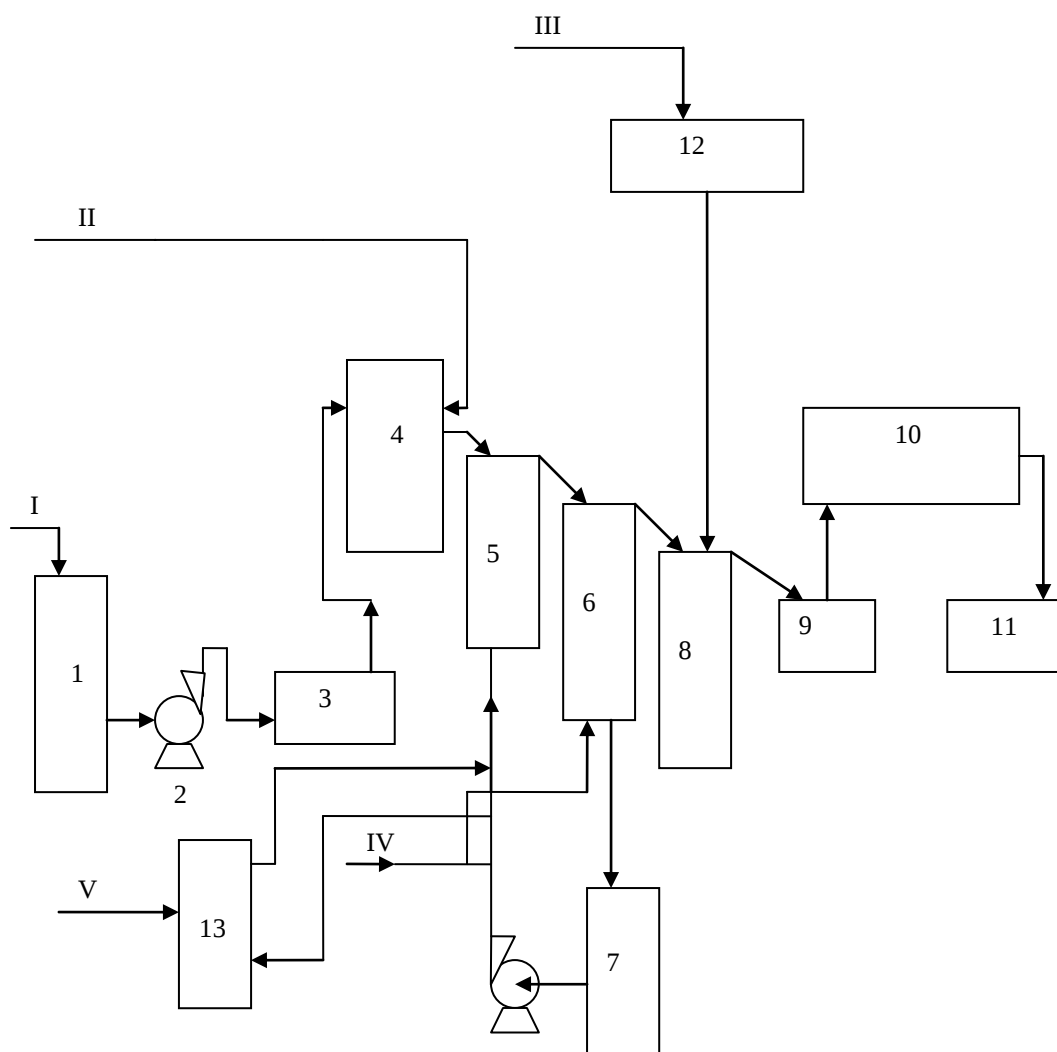


Рис. 8.2. Структурная схема выделения каучука из латекса в присутствии волокнистых добавок:

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 добавкой.

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



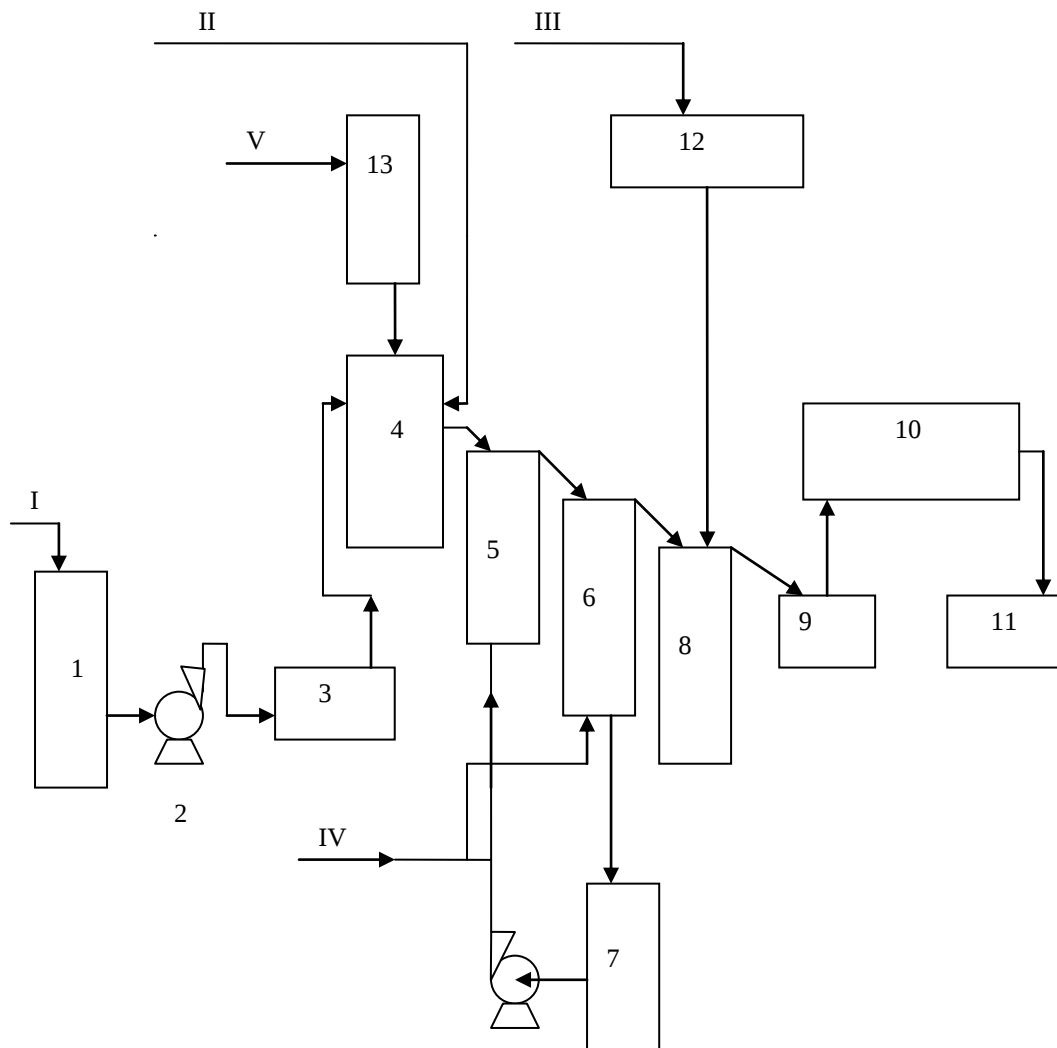


Рис. 8.4. Структурная схема выделения каучука из латекса в присутствии
НПЦ или МКЦ:

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– емкость с НПЦ
(или МКЦ).

Потоки: I – латекс; II – раствор соли; III – частично умягчённая вода;
IV – раствор серной кислоты; V – НПЦ (или МКЦ).

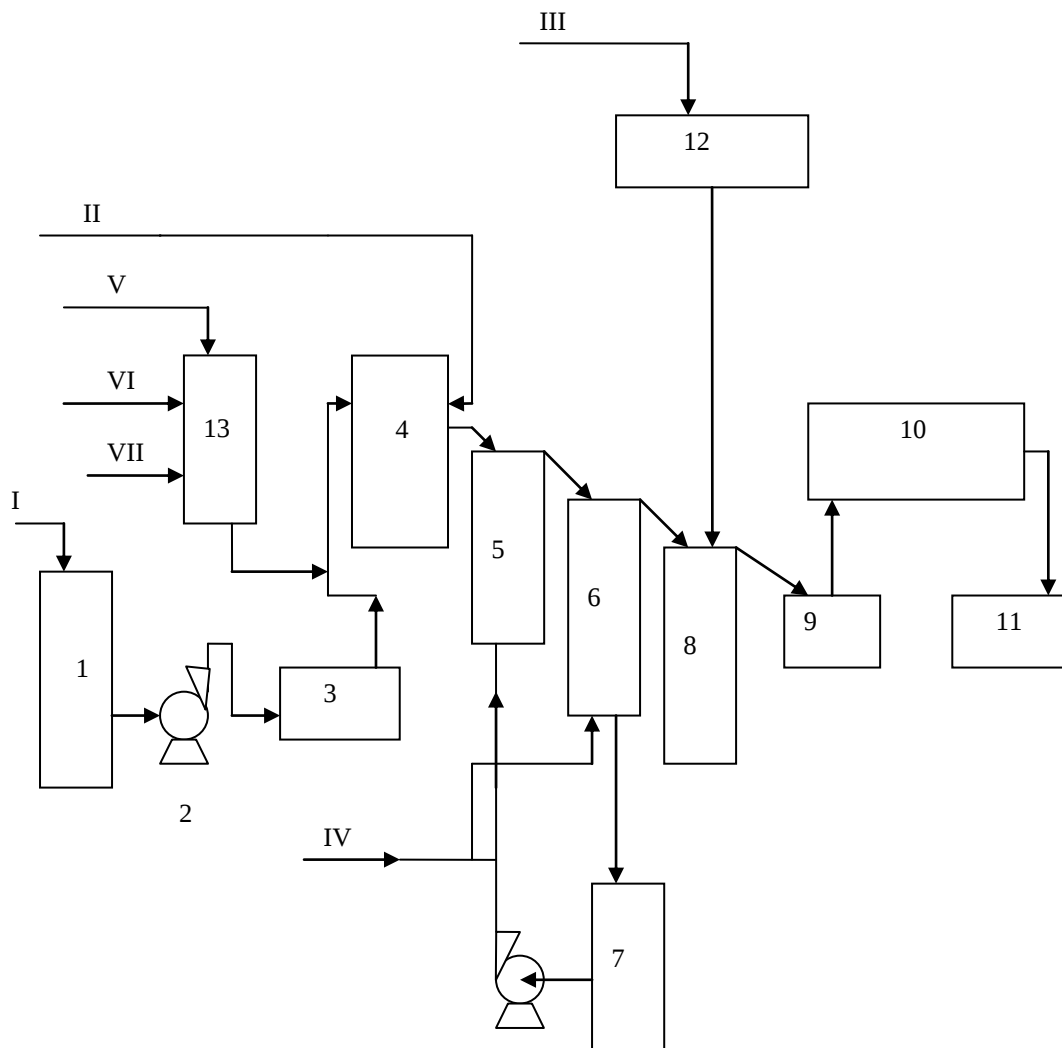


Рис. 8.5. Структурная схема выделения каучука из латекса в присутствии
ВОАД:

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– емкость с
водной ВОАД.

Потоки: I – латекс; II – раствор соли; III – частично умягчённая вода;
IV – раствор серной кислоты; V- водный раствор ПАВ; VI – волокнистая
добавка; VII – стиролсодержащий олигомер.

Выводы к восьмой главе:

1) На основе проведенного комплекса исследований предложены принципиальные схемы выделения каучука из латекса в присутствии волокнистых, порошкообразных целлюлозных и волокноолигомерных добавок.

2) Разработанная перспективная экологически эффективная технология модификации эмульсионных каучуков многофункциональными добавками позволяет: повысить технико-экономическую эффективность производства, получить однородные по составу композиты, снизить потери каучука в виде мелкодисперсной крошки с серумом и промывными водами, уменьшить расход коагулянта, и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду от производства эмульсионных каучуков.

ГЛАВА 9. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В оценке экологической безопасности на локальном уровне отдельными блоками рассматривают ресурсопотребление в ходе производства продукта (показатели ресурсного баланса) и стоимостную оценку экологической опасности (эколого-экономические показатели) этого производства.

Поскольку предприятия являются в основном потребителями ресурсов, при анализе экологической безопасности на локальном уровне ресурсные балансы обычно отрицательны.

В качестве эколого-экономических (стоимостных) показателей оценки экологической безопасности промышленных объектов используются ущербы от загрязнения окружающей среды. Основными недостатками расчета ущербов (как социально-экономических критериев экологической безопасности предприятий, процессов) является недостаточно корректная и точная стоимостная оценка реальных потерь, вызванных вредным воздействием производства, а также сложность определения и не репрезентативность исходных данных (за исключением методик расчетов на основании удельных ущербов). В связи с этим в качестве стоимостного критерия для оперативной оценки экологической опасности промышленных предприятий могут использоваться лишь ущербы, рассчитанные эмпирическим методом на базе удельных показателей.

Другим видом стоимостного критерия могут служить соответствующие экологические платежи предприятия.

В качестве критериев стоимостной оценки экологической опасности предприятия используют:

- суммарные годовые платежи предприятия за загрязнение ОС в пределах лимита;
- суммарные годовые сверхлимитные экологические платежи (за

сверхлимитное загрязнение, за аварийные и залповые выбросы, экологические штрафы);

- суммарные годовые платежи за нормативное использование предприятием ресурсов;
- суммарные годовые платежи за сверхнормативное использование ресурсов.

Соотношением первого и второго, третьего с четвертым показателем можно получить дополнительные поправочные коэффициенты, характеризующие превышение нормативных показателей экологической опасности и ресурсопотребления предприятия уже на основании стоимостных эколого-экономических показателей.

9.1 Расчет платежей за загрязнение окружающей среды отходами производства

Размер платы за размещение отходов в пределах установленных природопользователю лимитов ($П_{л.отх}$), руб. определяется по формуле

$$П_{л.отх} = K_{инд} \cdot C_{ли.отх} \cdot M_{i.отх}, \quad \text{при } M_{i.отх} < M_{ли.отх},$$

где i – вид загрязняющего вещества;

$K_{инд}$ – коэффициент индексации базовых нормативов платы для пересчета в цены 2009 г. [296];

$C_{ли.отх}$ – ставка платы за размещение 1 т i -го отхода в пределах установленных лимитов, руб./т;

$M_{i.отх}$ – фактическое размещение отхода, т (м^3);

$M_{ли.отх}$ – годовой лимит на размещение отхода, т (м^3).

$$C_{ли.отх} = H_{бли.отх} \cdot K_{э.отх},$$

где $H_{бли.отх}$ – базовый норматив платы за 1 т размещаемых отходов в пределах установленных лимитов, руб./т [296];

$K_{э\ отх}$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости почв в данном регионе [296].

Текстильные отходы легкой промышленности, содержащие волокна различной природы, относятся к пятому классу опасности. В табл. 9.1 даны исходные данные для расчета платежей за волокнистые отходы. При размещении отходов на полигонах, шламохранилищах и других специально оборудованных объектах, расположенных на принадлежащих или арендуемых природопользователем и подведомственных им территориях, при соблюдении требований нормативно-технической документации следует применять понижающий коэффициент 0,3 к размеру платы, учитывающий затраты на содержание объекта размещения отходов.

Таблица 9.1

Исходные данные для расчета платежей

Наименование отхода	$K_{инд}$	$M_{i\ отх}$, т (м ³)	$H_{блi\ отх}$, руб./т	$K_{э\ отх}$	$C_{лi\ отх}$, руб./т
Волокнистые отходы (V класс опасности)	1,58	1890	8	2,0	16
Крошка каучука III класс опасности	1,93	40	497	2,0	994

Плата за размещение волокнистых отходов, образующихся на предприятиях текстильной промышленности, в пределах установленных природопользователю лимитов составляет:

$$П_{л\ отх} = 0,3 \cdot 1,58 \cdot 16 \cdot 1890 = 14333,76 \text{ руб. (волокнистые отходы)}$$

Плата за размещение крошки каучука, образующейся на предприятиях производства синтетического каучука, в пределах установленных природопользователю лимитов составляет:

$$П_{л\ отх} = 0,3 \cdot 1,93 \cdot 994 \cdot 40 = 23021,04 \text{ руб. (крошка каучука)}$$

9.2 Определение величины предотвращенного экологического ущерба окружающей природной среде от снижения загрязнения отходами производства

Величина предотвращенного экологического ущерба окружающей природной среде в результате недопущения к размещению одной тонны либо ликвидации размещенных ранее отходов i -го класса опасности в результате осуществления n -го направления природоохранной деятельности определяется по формуле

$$Y_{np}^{omx} = Y_{ydr}^{omx} \cdot M_{ik}^{omx} \cdot K_0^i \cdot K_{инд},$$

где Y_{np}^{omx} – предотвращенный экологический ущерб в результате недопущения к размещению одной тонны отходов i -го класса опасности от k -го объекта за счет их использования, обезвреживания либо передачи другим предприятиям для последующего использования, обезвреживания, руб.;

Y_{ydr}^{omx} – показатель удельного ущерба окружающей природной среде r -го региона в результате недопущения к размещению одной тонны отходов четвертого класса опасности, руб./т (для областей Центрально-Черноземного региона: Белгородской, Воронежской, Курской, Липецкой, Тамбовской составляет 267,8 руб./т);

K_0^i – коэффициент, учитывающий класс опасности отхода.

Данные для расчета предотвращенного экологического ущерба окружающей природной среде [296] приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2

Исходные данные для расчета предотвращенного экологического ущерба

Наименование отхода	Y_{ydr}^{omx} , руб./т	M_i , т (м ³)	K_0^i	$K_{инд}$
Волокнистые отходы — V класс опасности	267,8	1890	0,2	3,69
Крошка каучука – III класс опасности	267,8	40	2	3,69

Предотвращенный экологический ущерб ОПС в результате недопущения к размещению 1890 т волокнистых отходов - пятого класса опасности составляет:

$$Y_{np}^{omx} = 267,8 \cdot 1890 \cdot 1 \cdot 3,69 = 1817049,78 \text{ руб. (волокнистые отходы)}$$

Предотвращенный экологический ущерб ОПС в результате недопущения к размещению 40 т крошки каучука - отходов третьего класса опасности составляет:

$$Y_{np}^{omx} = 267,8 \cdot 40 \cdot 2 \cdot 3,69 = 76912,16 \text{ руб. (крошка каучука)}$$

9.3 Определение величины предотвращенного экологического ущерба земельным ресурсам

Расчет предотвращенного экологического ущерба [297] в результате недопущения захламления земель несанкционированными свалками, ликвидации существующих несанкционированных свалок либо в результате уменьшения площадей объектов для размещения отходов производится по формуле

$$Y_{np_c}^n = Y_{y\partial}^n \cdot S_j \cdot K_{nj},$$

где $Y_{np_c}^n$ – предотвращенный экологический ущерб в результате недопущения (уменьшения) захламления земель в течение отчетного периода времени, руб.;

$Y_{y\partial}^n$ – показатель удельного ущерба;

S_j – площадь земель, которые удалось сохранить от захламления (ликвидировать обнаруженное захламление либо уменьшить площади объектов для размещения отходов) в течение отчетного периода времени, га (предположим для расчета 1 га);

K_{nj} – коэффициент природно-хозяйственной значимости почв и земель j -го типа (для Центрально-Черноземного региона - земли лесохозяйственного назначения – 2,2).

$$Y_{уд}^n = 0,1 \cdot H \cdot K_{инд},$$

где 0,1 – понижающий коэффициент;

H – норматив стоимости освоения новых земель, руб./га (для Центрально-Черноземного региона тип и подтип изымаемых сельскохозяйственных угодий — глееватые, дерново-подзолистые — 141 руб./га; для Воронежской обл. – 206 руб./га).

Полученные результаты представлены в табл. 9.3. Предотвращенный экологический ущерб в результате уменьшения площадей объектов для размещения волокнистых отходов, образующихся на производствах текстильной промышленности

$$Y_{прс}^n = 52,03 \cdot 1 \cdot 2,2 = 114,47 \text{ руб. (волокнистые отходы)}$$

Таблица 9.3

Исходные данные для расчета предотвращенного экологического ущерба

Наименование отхода	$Y_{уд}^n$, руб./га	S_j , га	K_{nj}	$K_{инд}$	H , руб./га
Волокнистые отходы — V класс опасности	52,03	1	2,2	3,69	141
Крошка каучука – III класс опасности	76,01	1	2,2	3,69	206

Предотвращенный экологический ущерб в результате уменьшения площадей объектов для размещения отходов каучука, образующихся на производствах синтетических каучуков

$$Y_{прс}^n = 76,01 \cdot 1 \cdot 2,2 = 167,22 \text{ руб. (крошка каучука)}$$

Полученные результаты представлены в табл. 9.4.

Таблица 9.4

**Платежи за размещение отходов и величины предотвращенного
экологического ущерба природной среде и земельным ресурсам**

Наименование отхода	Стоимость, руб.		
	Платежи за размещение отходов, руб.	Величина предотвращенного экологического ущерба природной среде, руб.	Величина предотвращенного экологического ущерба земельным ресурсам, руб.
Волокнистые отходы — V класс опасности	17508,96	1817049,78	114,47
Крошка каучука – III класс опасности	22835,76	76912,16	167,22

Выводы к девятой главе:

1) Определены платежи за размещение отходов: для текстильных отходов, образующихся на предприятиях легкой промышленности они составляют 17,5 тыс. руб./год; для крошки каучука, образующейся на предприятиях, производящих синтетические каучуки – 22,8 тыс. руб./год.

2) Определены величины предотвращенного экологического ущерба природной среде от снижения загрязнения отходами производства, которые составляют для текстильных отходов, образующихся на предприятиях легкой промышленности – 1817 тыс. руб./год; для крошки каучука, образующейся на предприятиях, производящих синтетические каучуки – 77 тыс. руб./год.

3) Определены величины предотвращенного экологического ущерба земельным ресурсам.

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.

Разработанные 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочнев А.М., Галибеев С.С. Модификация полимеров: Монография. – Казань. : Казан. гос. технол. ун-т, 2008. - 533 с.
2. Кочнев А.М., Четвериков К.Г., Галибеев С.С. О классификации способов модификации полиолефинов. // Депонированная рукопись № 993-В99 от 31.03.99.
3. Энциклопедия полимеров. - М.: Советская энциклопедия, 1974. Т.2. С. 269 - 275.
4. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф. Основы создания полимерных композиционных материалов. – Казань.: КГТУ, 2001. – 140 с.
5. Лебедев Е.В. Автоф... докт. хим. наук. Киев, 1982. 35с.
6. Cvorkov Ljubomir, Ristic Rodoliub, Velickovic Jovan. // Book Abstr. // S.I. 1992. - С.329.
7. Zhao Suhe, Zhou Yanhao, Bai Guochuen. // J. Macromol. Sci. 1994. 31. Suppl. 1-2. - С.73-84.
8. Нейман Р. Э. и др. Коллоидная химия синтетических латексов. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. – 236 с.
9. Вережников В.Н., Гринфельд Е.А. Синтез латексов: учебное пособие. – Воронеж.: Изд-во ВГУ, 2006. - 47 с.
10. Аверко-Антонович И.Ю. Синтетические латексы. Химико-технологические аспекты синтеза, модификации и применения. – М.: Альфа-М, 2005. – 680 с.
11. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. - Л.: Химия, 1987.-424 с.
12. Распопов И.В., Никулин С.С., Гаршин А.П., Фазлиахметов Р.Г., Распопов В.И. Совершенствование оборудования и технологии выделения бутадиен- α -метилстирольных каучуков из латекса. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. – 66 с.

13. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.
14. Мягченков В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: КолосС, 2007. - 187 с.
15. Шутилин Ю.Ф. Физикохимия полимеров. Монография. – Воронеж, 2012. – 838 с.
16. Малюкова Е.Б. Основы создания экологически безопасных процессов эмульсионной полимеризации. – М.: Издательство «Техника» ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 64 с.
17. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.
18. Хломберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
19. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М. Химия и технология синтетического каучука. - М.: Химия, КолоСС, 2008. - 357с.
20. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. - М.: Химия, 1980. - 296 с.
21. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. - М.: Академия, 2003. - 368 с.
22. Никулин С.С., Мисин В.М. Применение четвертичных солей аммония для выделения синтетических каучуков // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2007. № 11. – 508 с.
23. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб. : Научные основы и технологии, 2009. - 380 с.
24. Базальтоволокнистые материалы. Сборник статей / под ред. В.И. Костикова, Л.Н. Смирнова. – М.: ООО «Информконверсия», 2001. – 308 с.
25. И.А. Осошник, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова Производство резиновых технических изделий. – Воронеж.: ВГТА, 2007. – 972 с.

26. Негматов Н.С., Ибадуллаев У.М. Использование высококачественного тонкоизмельченного волластонита в качестве наполнителя резиновых смесей. // Каучук и резина. 2001. №5. - С. 9-11.
27. Шеломенцев В.А., Сухинин Н.С., Нестерова Л.А., Ярчихина Е.А., Ягофаров А.А. Новый минеральный наполнитель для резин общего назначения // Каучук и резина, 2001. №1. - С. 11-13.
28. Озерова Н.В. Утилизация текстильных отходов. Экономика природопользования и природоохраны.: Сб. мат. V Междунар. науч.-практ. конф. - Пенза, 2002. – С. 210.
29. Энциклопедия полимеров. - М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1. - С. 501-503.
30. Ягнятинская Е.А., Гольдберг Б.Б., Леонов В.В. и др. Технология изготовления, свойства и особенности применения резин с волокнистыми наполнителями в РТИ. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. - 54 с.
31. Колёсов А.А. Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
32. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 624 с.
33. Гелес И.С. Древесное сырье – стратегическая основа и резерв цивилизации. – Петрозаводск.: Карельский научный центр РАН, 2007. – 499 с.
34. Алешина Л.А., Мелех Н.В., Фофанов А.Д. Исследование структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 31–59.
35. O'Sullivan A.C. Cellulose: the structure slowly unravels // Cellulose 1997. v. 4. p. 173–207.
36. Прохоров В.Т., Мальцев И.М., Коваленко Е.И. Совершенствование технологии склеивания изделий из кожи: Монография. - Шахты: ЮРГУЭС, 2002. - 345 с.

37. Алешина Л.А., Глазкова С.В. и др. Современные представления о строении целлюлоз // Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5–36.
38. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. - М.: Лесная промышленность, 1978. - 368 с.
39. Патент (USA) № 6758996 Cellulose– reinforced composite and methods of making same / Y.A. Monovoukas, S.J. Anderson, D.Leeman, A.A. Klyosov, and G.P. Philippidis. July 6, 2004.
40. Патент № 6743507 (USA) Cellulose fiber reinforced composites having reduced discoloration and improved dispersion and associated methods of manufacture / F. Barlow, Y. Khanna, D.B. Pietsch, and J. Underwood. June 1, 2004.
41. Патент № 6833399 (USA) Floable flax bast fiber and flax shive blend usefull as reinforcing agent / M. Khavkine and D. Isman. December 21, 2004.
42. Аллаеров Э.Ш., Фатхуллаев Э., Джалилов А.Т., Мейла Л.А. Использование отходов хлопкоперерабатывающей промышленности в рецептуре резиновых смесей // Промышленность синтетического каучука и резиновых технических изделий, 1988. №2. - С. 21-24.
43. Murty V.M., De S.K. Short fiber-reinforced styrene-butadiene rubber composites // Journ. Appl. Polym. Sci., 1984. v. 29. № 4. - P. 1355-1368.
44. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Справочное пособие. - М.: Химия, 1981. - 736 с.
45. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
46. Дзюра Е.А., Серебро А.Л. Свойства и применение в пневматических шинах резин, армированных короткими отрезками различной природы. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. - 62 с.
47. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. – М.: Химия, 1974. - Т.2 .- 344 с.
48. Немченко Э.А. Новиков Н.А., Новикова С.А. и др. Свойства химических волокон и методы их определения. – М.: Химия, 1973. - 216 с.

49. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. – М.: Химия, 1974. - Т.1. - 520 с.
50. Derringer G.C. Compounding with fibers for high performance elastomer compounds // Rubber World, 1971. v. 165. № 11. - P. 45-50.
51. Жарова И.В., Ягнятинская С.М., Воюцкий С.С. Свойства и области применения резин, наполненных короткими волокнами // Каучук и резина.- 1977. - №3. - С.33-35.
52. Узина Р.В., Достоян М.С., Ионова Т.В., и др. Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышленности. – М.: Химия, 1973. – 208 с.
53. Хутарева Г.В., Жульков В.Л., Леонов И.И. Текстильные материалы из химических волокон для производства основных видов резинотехнических изделий. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – 60 с.
54. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. – М.: Наука, 1999. – 540 с.
55. Дзюра Е.А., Наumenко А.П. Крупногабаритные шины для карьерных автосамосвалов и сельскохозяйственной техники: Сб. науч. тр. НИИКТШ. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. - С.90-99.
56. Близнюк Т.Г., Овчаров В.И., Савенко А.И. Пути повышения прочности связи в конвейерных лентах, клиновых ремнях, рукавах: Тез. докл. - М.: 1983. - С.30-31.
57. Новикова Л.А., Колесникова Н.Н., Толстоухина Ф.С. Свойства резин из СКФ-260 с органическими волокнистыми наполнителями // Каучук и резина. 1978. № 6. - С.19-20.
58. O'Connor J.E. Short-fiber-reinforced elastomer composites // Rubber Chemistry and Technology, 1977. v. 50. № 5, p. 945-958.
59. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.:НППА «Истек», 2009. 504 с.
60. Bleckley D.C., Pike N.T. // Kautsch. und Gummi, Kunst, 1976. Bd. 29, s. 607,680-682,684-685, 1977, Bd.30, №.1, s.367.

61. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2009. - 560 с.
62. Асланова М.С. Армирование композиционных материалов стеклянными волокнами // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1978. № 3. - С. 249-252.
63. Юровский В.С., Харитонович Т.Н., Зубова М.В. Влияние углеволокнистого наполнителя на свойства уплотнительных резин на основе акрилатного каучука // Каучук и резина. 1983. № 5. - С.25-27.
64. Luers W. Die Verstärkung von Gummi mit Glasfasern // Gummi Asb. - Kunst. 1977. Bd. 27. № 2. - S.102-110.
65. Sheeler J.W. Glass fiber as a reinforcement for elastomeric compounds // Elast. and Plast., 1977. v.9. № 7. - P. 267-280.
66. Дзюра Е.А., Серебро А.Л., Путанкин К.С. Сопротивление порезам резин, армированных короткими волокнами // Производство шин, РТИ и АТИ, 1976. № 3. - С. 24-26.
67. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. – Долгопрудный.: Издательский дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
68. Достян М.С., Гаретовская Н.Л. Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышленности / под ред. Узиной Р.В. - М.: Химия, 1973. - 208 с.
69. Гаретовская Н.Л. Пути решения проблемы беспропиточного крепления полиэфирного корда к резине. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. - 23 с.
70. Лебедев А.В., Пейзнер А.Б. Синтез и области применения синтетических и искусственных латексов // Каучук и резина, 1971. № 2. - С.41-45.
71. Свешников С.Н., Сандул Г.В., Чеканова А.А., Поляк М.А. Влияние модификации резиновой смеси и поверхности минерального волокна на свойства резиноволокнистой композиции.// Промышленность синтетического каучука и резиновых технических изделий, 1984. №9. С.24-26.

72. Несиоловская Т.Н., Соловьев Е.М., Захаров Н.Д., Емельянов Д.П., Сергеева Н.Л., Глыбин Г.М. Применение модифицированного волокнистого наполнителя в шинных резинах // Производство шин, РТИ и АТИ, 1982. № 10. -С. 7-9.
73. Шмурак И.Л., Сальникова Е.А., Митропольская Р.Н., Литвинова Н.В., Кропина Н.В. Основные тенденции в области пропиточных составов для текстильного корда // Каучук и резина, 1999. № 3. - С. 11-15.
74. Несиоловская Т.Н., Соловьев Е.М. Диспергирование полиамидного волокна в процессе приготовления РВК // Каучук и резина, 1990. № 8. - С. 12-13.
75. Несиоловская Т.Н., Соловьев Е.М., Туров Б.С., Кошель И.А. Модификация короткого волокна эпоксицированными олигодиенами // Каучук и резина, 1991. №4. - С. 18-20.
76. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4. 2010. № 3. – С. 340-354.
77. Николаев А.Ф., Крыжановский В.К., Бурлов В.В. и др. Технология полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2008. - 544 с.
78. Перепелкин К.Е. Полимерные волокнистые композиты, их основные виды, принципы получения и свойства. Ч.1. Основные компоненты волокнистых композитов, их взаимодействие и взаимовлияние // Химические волокна, 2005. №4. - С. 72-74.
79. Андреев А.С., Перепелкин К.Е. Особенности определения состава и однородности полимер-полимерных композитных волокнистых материалов // Механика композитных материалов, 1982. №5. - С. 28-30.
80. Зенков И.Д., Куцеба С.А., Лапицкий В.А., Чукаловский П.А. Влияние химических волокон на термодинамику и кинетику процесса образования композиционных материалов // Химические волокна, 1984. №5. – С.39-40.

81. Perepelkin K.E. Armovacie chemicke vlarna na baze organickych polymerov. Pouzitie v kompozitnych vlarnitych materialoch pre konstrukcne ucely. Chemike vlarna. 1988. v. 38. № 4. - С. 235-251.

82. Токарев А.В., Жмаева И.В. Физико-механические свойства композитных материалов на основе органических волокон. – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – 36 с.

83. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). - Казань.: КГТУ, 2010. – Ч.1. – 506 с.

84. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. – Долгопрудный.: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 768 с.

85. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановский Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2005. - 248 с.

86. Зуев, Ю. С. Новые наполнители и наполнители-модификаторы (последние данные) // Производство и использование эластомеров. 2004. № 5. – С. 6-12.

87. Курлянд, С. К., Быков Е.А., Карлина И.А. Новый минеральный наполнитель для резин общего и специального назначения // Каучук и резина. 2007. № 1 – С. 22-25.

88. Шеломенцев В.А. [и др.] Новый минеральный наполнитель для резин общего назначения // Каучук и резина. 2001. № 1. – С. 11-15.

89. Корнев А.Е. и др. Применение новых минеральных наполнителей в рецептуре шинных резин // Каучук и резина. 2002. № 1. – С. 18-23.

90. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. Композиционные материалы: Справочник. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

91. Портной Ц.Б. и др. Влияние состава модифицирующей группы на стабильность прочности связи в системе металлокорд-резина // Каучук и резина. 2004. № 2. – С. 22-25.

92. Вишняков Л.Р., Грудина Т.В., Кадыров В.Х. Композиционные материалы: Справочник. – Киев.: Наукова думка, 1985. – 592 с.
93. Ланина Т.Ф. и др. Сравнительная оценка свойств мела – природного молотого и химически освоенного // Производство и использование эластомеров. 2005. № 4. – С. 7-10.
94. Шутилин Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. – Воронеж.: ВГТА, 2003. – 871 с.
95. Халилулин В.И., Шапаев И.И. Технология производства композитных изделий. – Казань.: Изд-во КГТУ, 2003. – 368 с.
96. Бондаренко С.Н., Соловьев А.А., Шиповский И.Я. Химическая модификация азросила А-175 и его применение в резиновых смесях на основе диметилсилоксанового каучука // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 4. – С. 23-28.
97. Косо Р.А., Толстова О.Н., Шуманова Л.А. Шунгит как минеральный наполнитель для шинных резин // Каучук и резина. 2004. № 5. – С. 12-15.
98. Ланина Т.Ф., Жуковская Н.В., Грекул А.И. Использование цеолитов в качестве наполнителей в резиновых смесях // Производство и использование эластомеров. 2001. № 5. – С. 15-17.
99. Роговина С.З., Акопова Т.А., Вихорева Г.А. и др. Исследование целлюлозно-хитозановых смесей, полученных в условиях сдвиговых деформаций // Высокомолекуляр. соед. 2000. Т.42А, № 1. С. 10-15.
100. Ениколопов, Н.С. Твердофазные химические реакции и новые технологии // Успехи химии. 1991. Т. 60. - №3. - С. 586-594.
101. Шевердяев О.Н., Коськин И.Ю., Крынкина В.Н. Новый минеральный наполнитель для строительных и эластомерных материалов // Строительные материалы XXI века. 2007. № 12. - С. 22-23.
102. Шевердяев О.Н., Крынкина В.Н., Бобров А.П., Корнев А.Е., Черник Г.Г. Получение и применение высокодисперсных минеральных наполнителей для эластомерных материалов// Энергосбережение и водоподготовка. 2008. №4. - С. 77-78.

103. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров.- М.: Химия, 1991. – 260 с.
104. Шевченко А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 224 с.
105. Несиоловская Т.Н., Соловьев Е.М., Захаров Н.Д. Исследование влияния измельченных волокон на свойства резин, наполненных активным техуглеродом // Производство шин, РТИ и АТИ. 1983.-№6.-С. 18-20.
106. Луцкий М.С., Фридман И.Д. Реологические свойства эластомеров, наполненных стекловолокном // Каучук и резина. 1978.-№1. – С.10-11.
107. Moghe S.R. Mechanical properties of short-fiber-elastomer composites //Rubber Chemistry and Technology, 1976. v.49. №5. - P. 1160-1166.
108. Габибуллаев И.Д., Ионов Н.В. О структурной единице в композициях эластомер-короткие волокна // Каучук и резина. 2000. №1. - С. 46.
109. Li P.C., Goettler L.A., Hamed P. Anisotropy of composites: mechanical and solvent-swelling characteristics // Journ. of Elastom. and Plast., 1978. v. 10. №1. - P. 59-77.
110. Мизеровский Л.Н., Вансяцкая Л.Н., Лыткина Н.И., Самурова Г.И. Влияние наполнителей на равновесное набухание вулканизатов в физически агрессивных средах // Каучук и резина. 1987. №3. - С. 17-19.
111. Левит Р.М., Харчевников В.М., Буланова М.А., Коковин В.И. Влияние углеволоконистых наполнителей на свойства резин // Каучук и резина. 1981. №8. - С. 27-30.
112. Науменко А.П., Дзюра Е.А. Влияние дисперсного наполнителя на сопротивление ползучести в резиноволокнистых композитов // Каучук и резина. 1987. №3. - С. 40.
113. Dasheng Z., Boqin G., Chen Y. Micromechanical model of stress distribution and transfer in short-fiber-reinforced elastomer matrix composite // Comput. and Theor. Nanosci. 2008. № 8. v. 1546-1550.

114. Kondo Y., Miyazaki K., Takayanagi K., Sakurai K. Mechanical properties of fibers under natural rubbers using surface-modified PET fibers EB irradiation // Appl. Polym. Sci. 2009. №5. v. 2548-2590.
115. Hamed P., Li P.C. Reinforcement of EPDM elastomers through discontinuous unregenerated wood cellulose fibers // Journ. of Elastom. and Plast., 1977. v. 9. № 10. - P. 395-415.
116. Дзюра Е.А., Волченко Е.М., Кирюшина Н.Д. Влияние дисперсных наполнителей на адгезию резин, модифицированных бис-малеимидами, к поликапроамидным нитям // Каучук и резина. 1987. №1. - С. 17-20.
117. Dzyura E.A., Volchenok L.M. Modification of rubbers by bis-maleimids / International Rubber Conference. Препринты IRC – 92. Пекин. Китай. - 1992. – С.289-291.
118. Волченко Л.М., Лейкин А.Д., Дзюра Е.А. Бис-малеимиды – универсальные химические агенты для резин и резиноволокнистых композитов // Каучук и резина. 1994. № 2. – С.18-22.
119. Василева С., Натов М., Колева Б. Применение штапельного полиакрилонитрильного волокна для производства эластомерных гидроизоляционных материалов // Каучук и резина. 1980. №2. - С. 47-50.
120. Dzyura E.A. Tensile strength and ultimate elongation of Rubber-Fibrous Compositions // International Journ. of polimeric. materials. 1980. v. 9. - P. 165-176.
121. Дзюра Е.А., Кузьмин А.В. Исследование усталостной выносливости резиноволокнистых композитов // Каучук и резина. 1983.-№1.- С.26-28.
122. Несиоловская Т.Н., Кузнецова И.А., Соловьев Е.М., Захаров Н.Д. Влияние соотношения короткое волокно – измельченный вулканизат на свойства резин на основе хлоропренового каучука // Промышленность СК, шин и РТИ. 1985. №10. - С. 19-22.

123. Несиоловская Т.Н., Соловьев Е.М., Дурсов С.М. Армирование резин бикомпонентными полимерными наполнителями // Каучук и резина. 1993. №6. - С. 35-36.
124. Котусенко Б.В., Сергеева Н.Л., Соловьев М.Е., Несиоловская Т.Н. Влияние волокнистых наполнителей на свойства композите, на основе изопренового каучука // Каучук и резина. 1999. №6. - С. 23-26.
125. Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон: учебник для вузов. – М.: Химия, 1985. - 304 с.
126. Дзюра Е.А., Волченко Л.М., Кузьмин А.В., Маркова И.В. Сопротивление раздиру и порезу резиноволокнистых композитов // Повышение технического уровня производства крупногабаритных шин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 1988. - С.100–106.
127. Маркова И.В., Дзюра Е.А. Гистерезисные свойства и теплообразование резиноволокнистых композитов // Вопросы химии и химической технологии. 2011. №3. – С. 59-62.
128. Соловьев Е.М., Кузнецова И.А., Несиоловская Т.Н. Исследование макроструктуры и изменений при деформации резин, содержащих короткие волокна // Каучук и резина. 1987. №6. - С. 23-24.
129. Несиоловская Т.Н., Соловьев Е.М. Влияние длины синтетического волокна на деформационно-прочностные свойства РВК // Каучук и резина. 1989. №7. - С. 31-33.
130. Буракова Н.Н., Потапов Е.Э., Соловьев Е.М. Повышение качества резин, содержащих измельченные отходы полиамидных волокон // Каучук и резина. 1989. №8. - С. 35-36.
131. Габибуллаев И.Д., Глушко В.В. Некоторые теоретические аспекты анизотропии свойств композиций эластомер-короткие волокна // Каучук и резина. 1998. №3. - С. 5-8.
132. Ионов Н.В. Структурная анизотропия в композициях эластомер - короткое волокно: дис...канд. хим. наук. - М.:МИТХТ,1999. - 177 с.

133. Габибуллаев И.Д., Ионов Н.В. Об ориентационном упорядочивании в композициях эластомер-короткие волокна // Каучук и резина. 2001. №4. - С. 19-21.
134. Скворцова Т.А. Изучение взаимодействия латексов и ПАВ с хризотил-асбестом: дис...канд. хим. наук. – Л. : РТП ЛТИ, 1979. – 23 с.
135. Кострыкина Г.И., Судзиловская Т.Н., Кошель Г.Н., Доронин А.С. Расширение ассортимента латекса для производства латексно-волокнистых композиций // Сырье и материалы для резиновой пром-ти: тез. докл 7-й науч.-практ. конф., 2000. - М. - С. 138-139.
136. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.- М.: Химия, 1974.-304 с.
137. Современные проблемы модификации природных и синтетических волокнистых и других полимерных материалов: теория и практика / под. ред. Морыганова А.П., Заикова Г.Е. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 466 с.
138. Смирнов А.Г., Дзюра Е.А., Гоголев А.А. Влияние свойств подпротекторных резин на тепловое состояние шин для карьерных автомобилей // Каучук и резина. 2005. № 1. - С. 18-21.
139. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений: учеб пособие для вузов. - М.: КолосС, 2008. - 395 с.
140. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. - М.: Изд. дом «Академия Естествознания», 2011. - 124 с.
141. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Кабанова. – М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. – 576 с.
142. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие для университетов; изд. 2-е, перераб и доп. – М.: Химия, 1971. – 520 с.
143. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. - М.: Химия, 1978. – 344 с.

144. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. - 2-е изд., перераб. - М.: Высшая школа, 1985. - 327 с.
145. Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования эксперимента: учеб. пособие для студ. вузов. - М.: ДеЛиПринт, 2005. - 296 с.
146. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. - М.: Химия, 1980. – 280 с.
147. Резина. Методы испытаний. Сборник стандартов.- М.: Изд-во комитета стандартов, мер и измерительных приборов, 1968. – 331 с.
148. Захаров Н.Д., Белозеров Н.Д., Черных З.В., Овчинникова В.Н., Поляк М.А. Лабораторный практикум по технологии резины. - М.: Химия, 1976. - 239 с.
149. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / коллектив авторов. – М.: Химия, 1971. – 608 с.
150. Моисеев В.В., Перица Ю.В. Синтетические каучуки России и материалы для их производства. Справочник. – 4-е изд. перераб. – Воронеж.: ВГУ, 2001. – 120 с.
151. Никулин С.С., Акатова И.Н., Щербань Г.Т. Волокнистые наполнители в резинотехнических композициях. - Воронеж: ВГЛТА, 2002. - 63 с.
152. Акатова И.Н., Никулин С.С. Влияние волокнистого наполнителя повышенных дозировок на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса // Производство и использование эластомеров, 2003. № 6. - С.13-16.
153. Торлопов М.А., Фролова С.В. Получение порошковых материалов деструкцией целлюлозы кислотами Льюиса // Химия растительного сырья. 2007. № 3. - С. 67-73.
154. Фролова С.В., Демин В.А. Деструкция древесной целлюлозы кислотами Льюиса с целью получения порошковой целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 1. - С. 152-156.

155. Гребенкин А.Н., Бармин М.И., Гребенкин А.А., Картавых В.П., Мельников В.В. Расчет оптимального режима ультразвукового диспергирования отходов льнопроизводства на стадии получения микрокристаллической коллоидной целлюлозы // Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. Вып. 7. С. 25-28.

156. Патент 2186071 RU C08B1/00. Способ получения порошкообразной целлюлозы / А.Н. Гребенкин, М.И. Бармин, Е.А. Королев, В.В. Павличенко, В.В. Мельников, А.А. Буринская, Ю.Ю. Пармузина (Россия) - № 2000113804/04; заявл. 30.05.2000; опуб. 27.07.2002.

157. Пугачева И.Н., Никулин С.С. Применение в производстве эмульсионных каучуков порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы. // Современные наукоемкие технологии, 2010. №5. - С.52-56.

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

159. Никитин В.М. Химия древесины. - Л.: Гослесбумиздат, 1960. - 468с.

160. Химическая энциклопедия / под ред. Н.С. Зефилов. - М.: Большая Российская энцикл., 1990. в 5 т. - 671 с.

161. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: металлургия, 1982. – 635 с.

162. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия. – М.: Изд-во «Техносфера», 2008. – 232 с.

163. Никулин С.С., Бутенко Т.Р., Рыльков А.А., Фазлиахметов Р.Г., Фурер С.М. Перспектива использования кубовых остатков производства винилароматических мономеров: тем. обзор. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1996. - 64 с.

164. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза / С.С. Никулин, В.С. Шеин, В.С. Злотский и др. - М.: Химия, 1989. - 240 с.

165. Шеин В.С., Ермаков В.И., Норхин Ю.Г. Обезвреживание и утилизация выбросов и отходов при производстве и переработке эластомеров. - М.: Химия, 1987. - 272 с.
166. Никулин, С.С., А.И. Дмитренков, А.А. Рыльков А.А. Свойства резин, содержащих низкомолекулярные сополимеры, полученные из отходов нефтехимии // Проблемы шин и резинокордных композитов. Задачи на пороге XIX века. VII симпозиум. - Москва, 1996. - С. 148-152.
167. Дмитренков А.И., Никулин С.С., Сакохия И.А., Филимонова О.Н. Оптимизация технологии защитной обработки древесины осины с использованием сополимера на основе КОРТ и сиккатива // Деревообрабатывающая промышленность. 2002. № 6.- С. 22-24.
168. Ривин Э.М., Дымент Л.О., Кузнецова Б.А. Синтетические каучуки общего назначения. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. - 61 с.
169. Кроль В.А., Ривин Э.М., Щербань Г.Т. Свойства и применение диеновых олигомеров. - М.: ЦНИИЭнефтехим, 1984. - 40 с.
170. Френкель Р.Ш. Химическая модификация каучуков. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. - 52 с.
171. Керга Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А. Структурно-химическая модификация эластомеров. - Киев: Наук. думка, 1989. - 230 с.
172. Тугорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. - М.: Химия, 1993. - 304 с.
173. Носков Д.В., Артеменко С.Е., Овчинникова Г.П. Модификация вторичных полимеров // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 1. - С. 131-133.
174. Коган Л.М., Кроль В.А. Химическая модификация полимеров диенов. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. - 76 с.
175. Филимонова О.Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола. – М. : Академия Естествознания, 2009. – 76 с.

176. Акатова И.Н., Филимонова О.Н., Никулин С.С., Кори́стин С.И. Перспектива применения сополимера на основе кубовых остатков ректификации толуола и стирола для наполнения бутадиен-стирольного каучука на стадии латекса // Производство и использование эластомеров. 2002. № 1. - С. 10-14.
177. Филимонова О.Н., Никулин С.С., Седых В.А., Хохлова О.А. Перспектива наполнения бутадиен-стирольного каучука сополимером КОРС на стадии латекса // Производство и использование эластомеров. 2001. № 1. - С. 3-9.
178. Филимонова О.Н., Никулин С.С., Седых В.А. Модификация эмульсионного каучука на стадии латекса // Каучук и резина. 2003. № 3. - С. 13-16.
179. Литвинова Т.В. Пластификаторы для резинового производства. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. - 89 с.
180. Никулин С.С., Глазков С.С., Шеин В.С. Применение продуктов переработки отходов нефтехимических производств в эластомерах. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. - 50 с.
181. Филимонова О.Н., Никулин С.С. Исследование процесса переработки ацетофенонового кубового остатка ректификации стирола и малеиновой кислоты // Журнал прикладной химии, 2002. Т. 75. Вып. 8. - С. 1315-1319.
182. Технология резиновых изделий: учеб. пособие для вузов / под ред. П.А. Кирпичникова. - Л.: Химия, 1991. - 352 с.
183. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Гаршин А.П. Перспективы выделения синтетических каучуков из латексов органическими коагулянтами // Вестн. Тамбов. ун-та. 1997. Т. 2. Вып. 1. - С. 47-52.
184. Пат. 2255091 МПК C08C2/06 Способ выделения синтетических каучуков / Г.Т. Щербань, Э.А. Тульчинский, Г.Ю. Милославский, А.А. Зайдуллин (Россия). - № 2003116065/04; заявл. 29.05.2003; опуб. 27.11.2004. Бюл. №1.

185. Заявка № 59 18703 МКИ С 08 С 1/15. Способ коагуляции каучукового латекса / Ура Сигэру, Хориучи Хироти, Токучава Йошихару (Япония). - № 57-128128. опуб. 1984.

186. Пат. 2130035 МПК⁶ C08F36/06, C08F236/10, C08F236/12 Способ получения каучуков эмульсионной полимеризации / Ю.К. Гусев, Сигов О.В., Рукина О.А., Филь В.Г. и др. (Россия) -№ 96124189/04; заявл. 25.12.1996; опубл. 10.05.1999. Бюл. №2.

187. Пат. 2453560 МПК C08C1/15 C08C1/14 C08F6/14 C08F6/22 Способ выделения бутадиен-нитрильных каучуков из латексов / Гусев Ю.К., Папков В.Н., Григорян Г.В., Блинов Е.В., Арутюнян А.Ф. (Россия) - № 2009134384/05; заявл. 14.09.2009; опуб. 10.06.2011. Бюл. №3.

188. Пат. 2186072 МПК⁷ C08C1/15, C08F6/22, C08F36/06 Способ выделения бутадиен-стирольных (метил-стирольных) и бутадиеновых каучуков из латексов / Папков В.Н., Сигов О.В., Филь В.Г., Лохмачев В.Н., Цырлов М.Я. и др. (Россия) - №2000130334/04; заявл. 04.12.2000; опуб. 27.07.2002. Бюл. №1.

189. Пат. 2140928 МПК C08C1/14, C08C1/15, C08F6/22 Способ выделения синтетических каучуков из латексов / Моисеев В.В., Полуэктов И.Т., Гуляева Н.А., Филь В.Г., Кудрявцев Л.Д., Молодыка А.В. и др. (Россия) - № 98101804/04; заявл. 04.02.1998; опуб. 10.11.1999. Бюл. №2.

190. Nikulin S.S., Misin V.M. Technological and ecological aspects of the practical application of quaternary ammonium salts in production of synthetic emulsion rubbers in Russia // Chemistry & chemical technology, 2008,V.2. - P.2-6.

191. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Мисин В.М. Выделение бутадиен-стирольных каучуков из латексов сополимером диметилдиаллиламмонийхлорида с SO₂ // Журнал прикладной химии. 2001.Т. 74. вып. 7. - С. 1191-1194.

192. Вережников В.Н., Лапенко В.Л., Пояркова Т.Н. и др. Катионактивные полиэлектролиты на основе полиакриламида в качестве

коагулянтов бутадиен-стирольного латекса // Журнал прикладной химии. 1991. № 1. - С. 154-157.

193. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. Гидрохлорид 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина как коагулянт бутадиен-стирольных латексов // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76, Вып. 8. – С. 1151-1159.

194. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н. Данковцев В.А. Выделение эмульсионного полибутадиена из латекса полиэлектролитом ВПК-402 // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 5. – С. 1123-1126.

195. Nikulin S.S., Verezchnikov V.N., Misin V.M. Poyarkova T.N Effekt of polydimetyldiallilammoniumchloride concentration and consumption on the rubber separation from latexes // Russian polymer news. 2002. V.7. № 1. P. 92-104.

196. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н., Рыльков А.А. Коагулирующий агент на основе тетраэтиламмонийбромида в производстве эмульсионных бутадиенстирольных каучуков // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. № 7. - С. 1188 - 1192.

197. Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Мисин В.М. Коагуляция бутадиен-стирольного латекса поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний-хлоридом // Журнал прикладной химии, 2004. Т. 77, Вып. 6. – С. 1132-1139.

198. Nikulin S.S., Verezchnikov V.N., Poyarkova T.N., Misin V.M. Effect of cationic polyelectrolyte molecular mass on the flocculation kinetics efficiency of polymer precipitation from latexes / New York: Nova Science Publishers, Inc. 2005. – С. 102-120.

199. Пат. 2281293 МПК C08 C1/15, C08C2/06, C02F1/56 Коагулянт для выделения синтетических каучуков из жидких сред / Е.А. Батищев, О.С. Михальская, О.В. Семененко (Россия). - № 2005117457/15; заявл. 27.06.2004; опуб. 07.06.2005. Бюл. №2.

200. Пат. 2442795 МПК C08C1/15 Способ бессолевой коагуляции латексов каучуков / Крючкова Н.В., Головачева О.А., Орлов Ю.Н., Радбиль А.Б. и др. (Россия) - №2010109136/05; заявл. 11.03.2010; опуб. 20.09.2011. Бюл. №3.

201. Пат. 2253656 МПК⁷ C08C1/15 Способ выделения синтетических каучуков из латексов / Сигов О.В., Гусев Ю.К., Папков В.Н., Паневин А.С. Лохмачев В.Н., Зеленева О.А. и др. (Россия) - №2004114319/04; заявл. 11.04.2003; опуб. 13.05.2004. Бюл. №2.

202. Татаринов П.В., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Бодриков И.В. Олигохитозаны – высокоэффективные коагулянты полифункционального действия // Вестник нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. № 6.- С. 96-98.

203. Пат. 2351610 МПК C08C1/14 C08C1/15 C08F6/22 Способ выделения эмульсионных каучуков из латексов / Моисеев В.В., Гуляева Н.А., Лыкова Н.Р., Болдина Е.В., Бочаров В.Д. и др. (Россия). - № 2008116361/04; заявл. 24.04.2008; опуб. 10.04.2009. Бюл. №3.

204. Пат. 2203287 МПК⁷ C08C1/15, C08C1/14 Способ выделения синтетических каучуков из латексов / Моисеев В.В., Гуляева Н.А., Полуэктов И.Т., Лыкова Н.Р., Сосновская Н.Г. и др. (Россия) - №2002116653/04; заявл. 24.06.2002; опуб. 27.04.2003. Бюл. №2.

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

206. Нейман Р. Э. Коагуляция синтетических латексов. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1967. – 187 с.

207. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.

208. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л. :Химия, 1984. – 368 с.

209. Глинка Н.Л. Общая химия. - Л.: Химия, 1988. - 704 с.

210. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994. - 608 с.

211. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 2004. - 482 с.

212. Schenkel J.H., Kitchener J.F. A test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension.// Trans. Faraday Soc. 1960. v. 56. - P.161 -167.
213. Кашковский В.И., Евдокименко А.Н., Матяш Л.П., Безуглый Ю.В. Оксененко Р.Г., Тронь Т.Ф. Получение хлористого цинка из цинксодержащих отходов / Матер. V Межд. конф. «Сотрудничество для решения проблем отходов». Х., 2008. – С. 112 -113.
214. Пиатровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М.: Химия, 1980 – 264 с.
215. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. – 368 с.
216. Brydson J.A. // Rubber Chemistry, Applied Science, London, 1978, P. 221-225.
217. Luyt A.S. A Differential scanning calorimetric study of the interaction of zinc benzothiazole-2-thiolate, sulfur, stearic acid, and zinc stearate in the absence and pesence of polyisoprene // Journal of Applied Polymer Science, 1993. vol. 47. P. 2177-2185.
218. Luyt A.S. A differential scanning calorimetric study of the interaction of 2-mercaptobenzothiazole, sulfur, zinc oxide, and stearic acid/zinc stearate in the presence of polyisoprene // Journal of Applied Polymer Science, 1991. vol. 44. no. 2. P. 449-457.
219. Никулин, С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н. Композиционные материалы на основе наполненных бутадиен-стирольных каучуков. - М.: Изд-во «Академия Естествознания", 2008. - 145 с.
220. Минигалиев Т.Б., Дорожкин В.П. Технология резиновых изделий: учебное пособие. - Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009.– 236с.
221. Пат. 2108420 D06M10/00, D01F6/74, C08J5/06 Способ обработки арамидного моноволокна, моноволокно, волоконный жгут, изделие, способ его получения и покрывка пневматической шины / Дени Бернар, Жан-Люк

Корнийон. (Франция). - № 930463/04; заявл. 20.12.1991; опуб. 10.04.1998. Бюл. №3.

222. Никулин С.С., Акатова И.Н. Наполнение эмульсионных каучуков хлопковым волокном на стадии латекса // Химическая промышленность. 2003. Т. 80. №9. – С.7-13.

223. Никулин С.С., Акатова И.Н. Влияние льняного и вязкого волокна на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса // Успехи современного естествознания, 2003. № 6. - С.10-13.

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

225. Акатова И.Н., Никулин С.С., Кондратьева Н.А., Игуменова Т.И. Влияние вязкого волокна на процесс коагуляции, свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизаторов // Химическая промышленность сегодня, 2004. № 10. - С.32-36.

226. Никулин С.С., Акатова И.Н., Седых В.А. Коагуляция латекса, свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизаторов в присутствии добавок вязкого волокна // Прикладная химия, 2005. Т. 78. Вып. 8. – С. 1375-1378.

227. Кнунянц И.Л., Мельников Н.Н., Симонов В.Д. Реакции и методы исследования органических соединений. - М.: Химия, 1983. – 299 с.

228. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н., Данковцев В.А. Влияние дозировки и концентрации полимерного коагулянта на основе полидиметилдиаллиламмонийхлорида на полноту выделения каучука из латекса // Каучук и резина. 2000. № 5. - С. 2-4.

229. Никулин С.С., Акатова И.Н. Влияние капронового волокна на коагуляцию, свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизаторов // Прикладная химия, 2004. Т. 77. Вып. 4. – С. 696-698.

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

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

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

232. Пат. 2247751 МПК⁷ C08 C11/15, 1/14. Способ выделения бутадиен-стирольного каучука /Акатова И.Н., Никулин С.С., КORYСТИН С.И. (Россия); - № 2003135668/04; заявл. 08.12.2003; опубл. 10.03.2005. бюл. № 7.

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

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

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

236. Никулин С.С., Пугачева И.Н. Применение отходов текстильной промышленности для получения порошкообразных наполнителей // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 5. - С. 104-108.

237. Пугачева И.Н., Никулин С.С. Применение в производстве эмульсионных каучуков порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 5. - С.52-56.

238. Черных О.Н., Акатова И.Н., Никулин С.С. Кондратьева Н.А., Седых В.А. Модифицированный высокотемпературным воздействием в присутствии гидропероксида пинана олигомерный продукт из отходов

производства полибутадиена – наполнитель эмульсионных каучуков // Химическая промышленность. 2005. № 5. Т. 82. - С.217 - 223.

239. Черных О.Н., Акатова И.Н., Никулин С.С. Кондратьева Н.А., Седых В.А. Олигомерный продукт из отходов производства полибутадиена, модифицированный малеиновым ангидридом, в производстве эмульсионных каучуков // Химическая промышленность. 2004. № 10. Т. 81.-С.504-510.

240. Никулин С.С., Черных О.Н. Модификация стиролсодержащего полимерного материала гидропероксидом пинана с изучением областей применения полученного продукта // Журнал прикладной химии, 2006. Т.79. Вып. 11. – С. 1900-1905.

241. Черных О.Н., Никулин С.С. Модификация олигомера из отходов производства полибутадиена малеиновым ангидридом и изучение областей его применения // Химическая технология, 2006. №6. – С. 12-19.

242. Черных О.Н., Пугачева И.Н., Никулин С.С. Наполнение эмульсионных каучуков модифицированными олигомерами из побочных продуктов нефтехимии // Промышленное производство и использование эластомеров. 2012. №2. – С. 17-20.

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

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

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

246. Вережников В.Н., Останкова И.В., Левин М.Н., Шестаков А.С. Двухстадийный механизм коагуляции гидрозоля нанокристаллической

целлюлозы и синтетического латекса // Вестник Воронежского государственного университета. 2010. № 2. – С.12-18.

247. Воскобойников И.В., Константинова С.А., Коротков А.Н., Гальбрайт Л.С., Иванов В.Ф., Никольский С.Н., Михайлов А.И., Ремезов А.И. Использование нанокристаллической целлюлозы для модифицирования древесно-слоистых платиков // Химия растительного сырья. 2011. №3. – С.43-46.

248. Воскобойников И.В., Константинова С.А., Коротков А.Н., Михайлов А.И., Никольский С.Н. Получение гидрогелей нанокристаллической целлюлозы из растительного сырья // Вестник Московского государственного университета (Лесной вестник). 2010. №6(75). – С.151-154.

249. Никулин С.С., Черных О.Н., Акатова И.Н. Олигомеры на основе отходов нефтехимии - наполнители бутадиен-стирольных каучуков // Успехи современного естествознания. 2004. № 7. - С.24-28.

250. Никулин С.С., Черных О.Н., Акатова И.Н. Наполнение бутадиен-стирольного каучука на стадии латекса олигомерами на основе отходов нефтехимии // Успехи современного естествознания, 2004. № 8. - С.19-22.

251. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. – М.: Высшая школа, 1984. - 336 с.

252. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.

253. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров: учебное пособие. – Томск: Томский политехнический университет, 2010. – 140 с.

254. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. - Л.: Химия, 1972. - 30 с.

255. Мелех Н.В. Рентгенографические исследования структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения: дис. . канд. хим. наук: 01.04.07. -Петрозаводск, 2008. - 166 с.
256. Aleshina L.A., Lugovskaya L. A., Fofanov A. D., Glazkova S.V., Podoinikova M.V. Analysys of the atomic structure of a cellulose amorphous component // Conf. on Non-Crystalline Inorganic Materials Synthesis Structure Modelling. Germany. Bonn. 2003. P. 130.
257. Briggs D., Beamson G. // High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database. - John Wiley & Sons Inc, New York, 1992. P. 252.
258. Пугачева И.Н, Никулин С.С. Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе эмульсионного каучука, наполненного отходами волокнистых материалов // Вузовская наука - региону: материалы 6 Всерос. науч.-техн. конф. в 2-х т. – Вологда: ВоГТУ, 2008. - С. 415-418.
259. Акатова И.Н., Никулин С.С. Влияние хлопкового и вискозного волокна на свойства вулканизатов при введении его на стадии латекса // Экология Центрально-Черноземной области Российской Федерации. - Липецк: ЛЭГИ. 2005. № 2. – С. 156-160.
260. Акатова И.Н., Никулин С.С., Кондратьева Н.А. Свойства резиновых смесей и вулканизатов, наполненных вискозным волокном, при введении его на стадии латекса // 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.
261. Никулин С.С., Акатова И.Н., Седых В.А. Коагуляция латекса, свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов в присутствии добавок вискозного волокна // Прикладная химия. 2005. Т. 78. Вып. 8. – С. 1375-1378.
262. Акатова И.Н., Кондратьева Н.А., Никулин С.С. Влияние добавки капронового волокна на процесс коагуляции, свойства каучуков резиновых смесей и вулканизатов // Каучук и резина. 2004. № 4. - С.2-4.

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

264. Пугачева И.Н., Седых В.А., Никулин С.С. Свойства вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука в присутствии целлюлозных наполнителей // Каучук и резина. 2012. №5. – С. 22-24.

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

266. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: справоч. пособие. - Л.: Химия, 1986. -208 с.

267. Олейникова О.Н., Никулин С.С. Перспектива применения окисленного сополимера из побочных продуктов производства СК в резинотехнических изделиях // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. X Юб. Рос. науч.-техн. конференция. - Москва, 2003. - С.415-417.

268. Олейникова О.Н., Никулин С.С., Акатова И.Н., Кондратьева Н.А. Перспектива применения малеинезированного низкомолекулярного полимера из побочных продуктов производства СК в резинотехнических изделиях // Проблемы шин и резинокордных композитов. XIV симпозиум. Т. 2 ФГУП «Научно-исследовательский институт шинной промышленности», Москва 2003.- С.116-120.

269. Никулин С.С., Черных О.Н. Модификация стиролсодержащего полимерного материала гидропероксидом пинана с изучением областей применения полученного продукта // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79. Вып. 11. – С. 1900-1905.

270. Черных О.Н., Никулин С.С. Модификация олигомера из отходов производства полибутадиена малеиновым ангидридом и изучение областей его применения // Химическая технология. 2006. №6. – С. 12-19.

271. Легоцки, П., С.М. Кавун. Антиозонаты с продленным действием. Пути к достижению цели. Тез. докл. «Сырье и материалы для резиновой промышленности. От материалов к изделиям» / VI Российская научн.-практ. конф. - Москва. 1999. - С.141-143.

272. Акатова И.Н., Никулин С.С. Влияние масляно-волокнистого наполнителя на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса // Производство и использование эластомеров. 2004. № 5. – С. 3-6.

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

274. Пугачева И.Н., Никулин С.С., Жданова С.В., Кузнецова И.С. Применение волокносополимерного наполнителя в производстве резинотехнических изделий // В мире научных открытий. 2010. № 4(10). ч. 15. - С. 69-71.

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

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

277. Пат. 2291160 МПК С1 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. (Россия); - № 2006100132/04; заявл. 10.01. 2006; опубл. 10.01.2007. Бюл. № 1.

278. Пат. 2291161 МПК С1 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. (Россия); - № 2006100571/04; заявл. 10.01. 2006; опубл. 10.01.2007. Бюл. № 1.

279. Пат. 2291159 МПК C1 08 C 1/14, C08F 2/22, C08F 236/10. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука / Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н. (Россия); - № 2005141649/04; заявл. 29.12. 2005; опубл. 10.01.2007. Бюл. № 1.

280. Пугачева И.Н., Никулин С.С. Свойства получаемых композитов, содержащих волокнополимерные наполнители, введенные в каучук на стадии латекса // Проблемы шин и резинотехнических композитов: материалы 18-го симпозиума: в т. 2. – М.: ООО «Научно-технический центр «НИИШП»», 2007. – С. 128-135.

281. Никулин С.С., Акатова И.Н., Олейникова О.Н. Получение и свойства масляноволокнистых композитов на основе бутадиен-стирольного каучука / Материалы Всерос. научн.-техн. конференции «Наука – производство – технологии – экология». – Киров. 2004. Т. 3. - С. 165-167.

282. Черных О.Н., Акатова И.Н., Никулин С.С. Перспектива применения масляноволокнистых композитов на основе бутадиен-стирольного каучука / Материалы II Всерос. научн.-техн. конференции «Вузовская наука – региону». - Волгоград. 2004. - С. 588-590.

283. Черных О.Н., Акатова И.Н., Никулин С.С. Получение, свойства и применение и масляноволокнистых композитов на основе бутадиен-стирольного каучука // Успехи современного естествознания. 2004. № 4. - С. 58-60.

284. Пат. 2291158 МПК C1C08 C1/14, C08F 2/22, C08F 236/10. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука / Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н. (Россия); - № 2005139954/04; заявл. 20.12. 2005; опубл. 10.01.2007. Бюл. № 1.

285. Пат. 2291157 МПК C1C08 C1/14, C08F 2/22, C08F 236/10. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука / Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н. (Россия); - № 2005139952/04; заявл. 20.12. 2005; опубл. 10.01.2007. Бюл. № 1.

286. Пат. 2289590 МПК C1C08 C 1/14, C08F 2/22, C08F 236/06. Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука / Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н., Филимонова О.Н. (Россия); - № 2005140136/04; заявл. 21.12. 2005; опубл. 20.12.2006. Бюл. № 35.

287. Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. – М.: Химия, 1970. – 432 с.

288. Плановский А.Н., Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов в химической промышленности. – М.: Химия, 1979. – 288 с.

289. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов. – М.: Химия, 1988. – 352 с.

290. Систер В.Г., Муштаев В.И., Тимонин А.С. Экология и техника сушки дисперсных материалов. - Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 1999. - 670 с.

291. Пат. 2197381 B29B13/06 Способ сушки синтетических каучуков / Шияпов Р.Т., Поярков П.Н., Щербань Г.Т., Шамсутдинов В.Г., Назаров А.Ю., Федотенко М.А. (Россия); - № 2001101033/12; заявл. 11.01.2001; опубл. 27.01.2003; Бюл. №3.

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

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

294. Пугачева И.Н. Применение в производстве синтетических каучуков органических порошкообразных наполнителей на основе

целлюлозосодержащего волокна, полученных из текстильных отходов // Фундаментальные исследования. 2011. №12. Ч.3. – С. 587-589.

295. Никулин С.С., Пугачева И.Н. Применение отходов текстильной промышленности для получения порошкообразных наполнителей // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. Вып. 5. - С. 104-108.

296. Постановление правительства Российской Федерации от 12 июня 2003 г. № 344.

297. Редина М.М., Хаустов А.П. Экономика природопользования. Практикум: учеб. пособие. – М: Высшая школа, 2006. – 271 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1

Характеристика хлопкового, вискозного и капронового волокна

Наименование показателя	Вид волокна		
	хлопковое	вискозное	капроновое
Прочность, МН/м ²	330-400	320-370	460-640
Плотность, г/см ³	1,50-1,54	1,49-1,53	1,14
Относительное удлинение при разрыве, %	8-10	27-40	17-25
Модуль упругости, Н/м ²	$(4,4 - 5,5) \cdot 10^9$	$(2 - 2,6) \cdot 10^9$	$(2,9 - 3,9) \cdot 10^9$
Влажность, % (при конд. усл.)	7-9	11-13	3,5-3,9
Влагопоглощение, % (при смачивании водой)	48	85-120	10-12
Уд. теплоемкость	$1,2-1,3 \cdot 10^3$ Дж/(кг·град)	$1,48 \cdot 10^3$ Дж/(кг·град)	$1,4 \cdot 10^3$ Дж/(кг·град)
Коэффициент теплопроводности	$32,6 \cdot 10^{-2}$ Дж/(кг·сек·град)	$24,66 \cdot 10^{-2}$ Дж/(кг·сек·град)	-
Уд. сопротивление, Ом·см	$8 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^7$

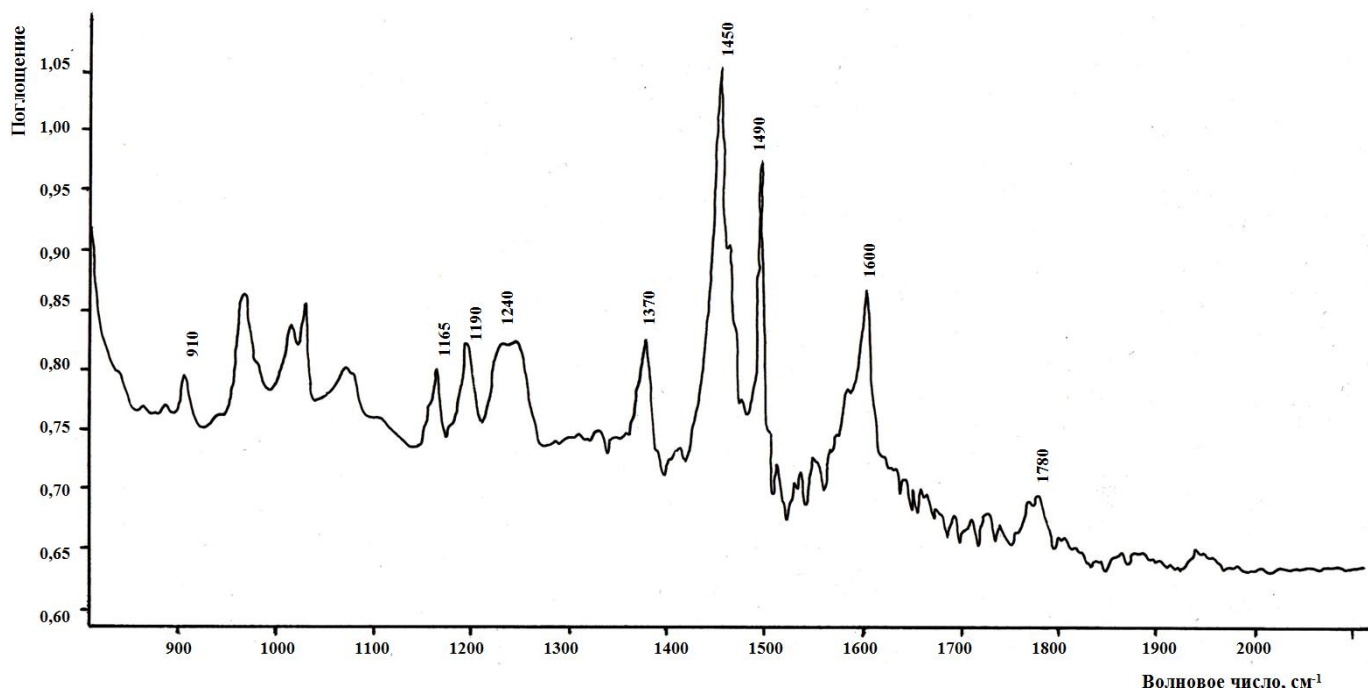


Рис. 1 ИК-спектр стиролсодержащего олигомера

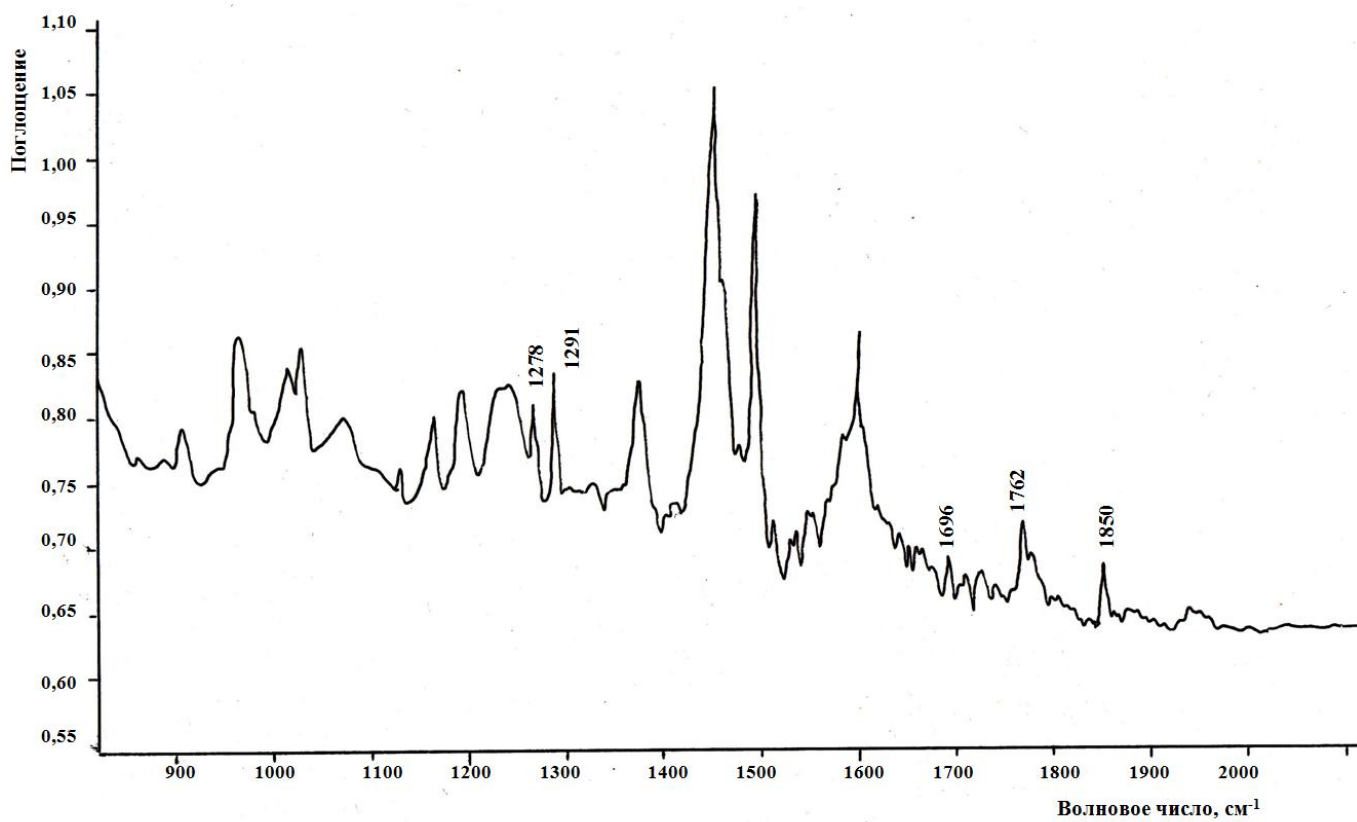


Рис. 2 ИК-спектр стиролсодержащего олигомера, модифицированного МА

Таблица 2

Состав отхода производства фталевого ангидрида

№	Наименование показателя	Результат
1	Плотность при 40 °С, г/см ³	1,11
2	Массовая доля малеиновой кислоты, %	34,5
3	Массовая доля цитраконовой кислоты, %	1,76
4	Массовая доля фталевой кислоты, %	2,78
5	Массовая доля бензойной кислоты, %	1,72
6	Массовая доля фталида, %	0,24
7	Массовая доля о-толуиловой кислоты, %	0,024
8	Общая кислотность в пересчете на малеиновую кислоту, г/л	362

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 1

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

Расход NaCl, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %				
	0 °С	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С
25	12,6	9,8	10,9	11,2	11,6
50	49,9	35,6	36,9	37,2	38,9
75	77,6	59,8	60,1	61,2	62,0
100	89,2	71,3	72,3	74,2	78,5
125	96,2	86,9	87,9	88,1	89,1
150	-	91,3	92,1	92,3	93,8
180	-	96,5	97,2	97,8	98,2

Примечание: эмульсионный каучук марки СКС-30 АРКПН.

Таблица 2

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

Расход MgCl ₂ , кг/т каучука	Выход крошки каучука, %				
	0 °С	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С
3	18,9	12,1	12,6	13,2	14,0
6	49,8	36,6	37,7	38,1	39,0
9	69,8	58,9	60,2	61,0	61,5
10	90,6	72,1	74,3	74,9	75,1
15	95,4	88,5	89,2	89,0	89,3
20	-	90,1	91,2	91,8	91,5
25	-	97,2	97,5	98,1	98,5

Примечание: эмульсионный каучук марки СКС-30 АРКПН.

Таблица 3

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Выход крошки каучука, %				
	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
2	25,8	18,3	19,1	19,8	20,1
3	53,4	41,3	42,3	43,0	43,2
4	69,2	55,8	56,3	57,1	58,0
5	89,8	75,3	76,4	77,5	78,3
6	95,6	85,6	82,0	82,8	83,6
7	-	92,2	91,8	92,1	92,8
9	-	98,9	97,8	98,5	98,8

Примечание: эмульсионный каучук марки СКС-30 АРКПН.

Таблица 4

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

Расход SnCl_4 , кг/т каучука	Выход крошки каучука, %				
	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
1	40,1	20,3	19,3	21,2	22,0
2	54,3	31,4	39,1	42,1	43,4
3	89,0	43,2	52,4	55,9	58,3
4	95,4	65,4	61,3	68,4	69,1
6	-	88,1	78,4	85,6	84,4
9	-	97,4	89,6	90,2	90,8
12	-	-	97,1	97,8	98,1

Примечание: эмульсионный каучук марки СКС-30 АРКПН.

Таблица 5

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

Расход NaCl, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %					
	СКМС-30 АРК		СКС-30 АРКМ-15		СКС-30 АРКМ-27	
	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С
25	10,2	11,2	12,3	13,0	13,2	14,5
50	36,2	37,5	37,8	38,5	40,1	41,2
75	64,2	65,5	66,1	68,1	69,2	70,3
100	79,3	80,3	78,6	79,2	79,5	80,1
125	85,6	87,3	90,3	91,2	91,2	91,5
150	90,1	91,2	91,9	92,6	93,6	93,8
180	95,4	96,8	96,3	97,5	96,9	97,2

Таблица 6

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения крошки каучука

Расход MgCl ₂ , кг/т каучука	Выход крошки каучука, %					
	СКМС-30 АРК		СКС-30 АРКМ-15		СКС-30 АРКМ-27	
	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С
3	12,1	12,5	11,5	12,3	13,2	14,0
6	34,5	35,6	34,6	35,2	36,1	37,9
9	57,2	58,0	54,6	55,4	56,4	57,2
10	70,1	71,2	69,2	70,1	71,2	72,0
15	84,3	85,4	89,9	90,2	91,2	91,5
20	89,6	90,1	90,2	92,8	93,0	93,2
25	96,3	97,2	95,7	97,0	97,1	98,0

Таблица 7

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения
крошки каучука

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Выход крошки каучука, %					
	СКМС-30 АРК		СКС-30 АРКМ-15		СКС-30 АРКМ-27	
	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C
2	17,1	18,2	19,1	19,5	20,1	20,7
3	40,2	42,1	43,1	44,3	45,2	46,1
4	56,8	57,3	57,6	58,1	59,3	60,8
5	74,3	75,2	76,2	77,0	78,2	79,1
6	80,2	81,5	91,8	91,0	91,1	91,2
7	90,1	91,2	93,6	94,0	92,5	93,0
9	98,1	97,3	98,6	97,2	97,6	97,8

Таблица 8

Влияние расхода коагулянта и температуры на завершенность выделения
крошки каучука

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Выход крошки каучука, %					
	СКМС-30 АРК		СКС-30 АРКМ-15		СКС-30 АРКМ-27	
	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C	20 °C	80 °C
1	20,4	20,5	21,2	21,5	22,1	23,4
2	32,1	33,3	33,8	34,1	35,2	36,2
3	49,8	50,1	51,2	52,3	53,2	54,2
4	60,1	60,8	61,4	62,5	63,0	63,8
6	78,9	79,5	90,1	90,4	91,2	91,5
9	89,1	89,8	92,1	93,7	92,3	94,1
12	97,5	97,8	97,2	98,1	97,6	98,6

Таблица 9

Расширенная матрица планирования полного факторного эксперимента 2^4 (коагулянт - хлорид магния)

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1x_2	x_1x_3	x_1x_4	x_2x_3	x_2x_4	x_3x_4	$x_1x_2x_3$	$x_1x_2x_4$	$x_1x_3x_4$	$x_2x_3x_4$	$x_1x_2x_3x_4$	y
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	9,1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	90,45
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	10,55
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	93,85
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	9,85
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	90,95
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	11,6
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	95,5
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	9,3
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	91,1
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	11,3
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	94,85
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	10
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	91,8
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	11,95
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	97,2

Таблица 10

Матрица планирования полного факторного эксперимента 2^4

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_1x_2	x_1x_3	x_1x_4	x_2x_3	x_2x_4	x_3x_4	y
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	9,1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	90,45
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	10,55
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	93,85
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	9,85
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	90,95
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	11,6
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	95,5
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	9,3
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	91,1
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	11,3
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	94,85
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	10
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	91,8
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	11,95
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	97,2

Примечание: коагулянт – хлорид магния.

Таблица 11

Расширенная матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	30,75
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	94,7
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	32,9
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	95,85
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	14,4
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	92,35
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	16,6
8	1	1	1	1	1	1	1	1	93,55

Примечание: коагулянт – хлорид олова (IV).

Таблица 12

Матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	y
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	30,75
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	94,7
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	32,9
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	95,85
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	14,4
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	92,35
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	16,6
8	1	1	1	1	1	1	1	93,55

Примечание: коагулянт – хлорид олова (IV).

Таблица 13

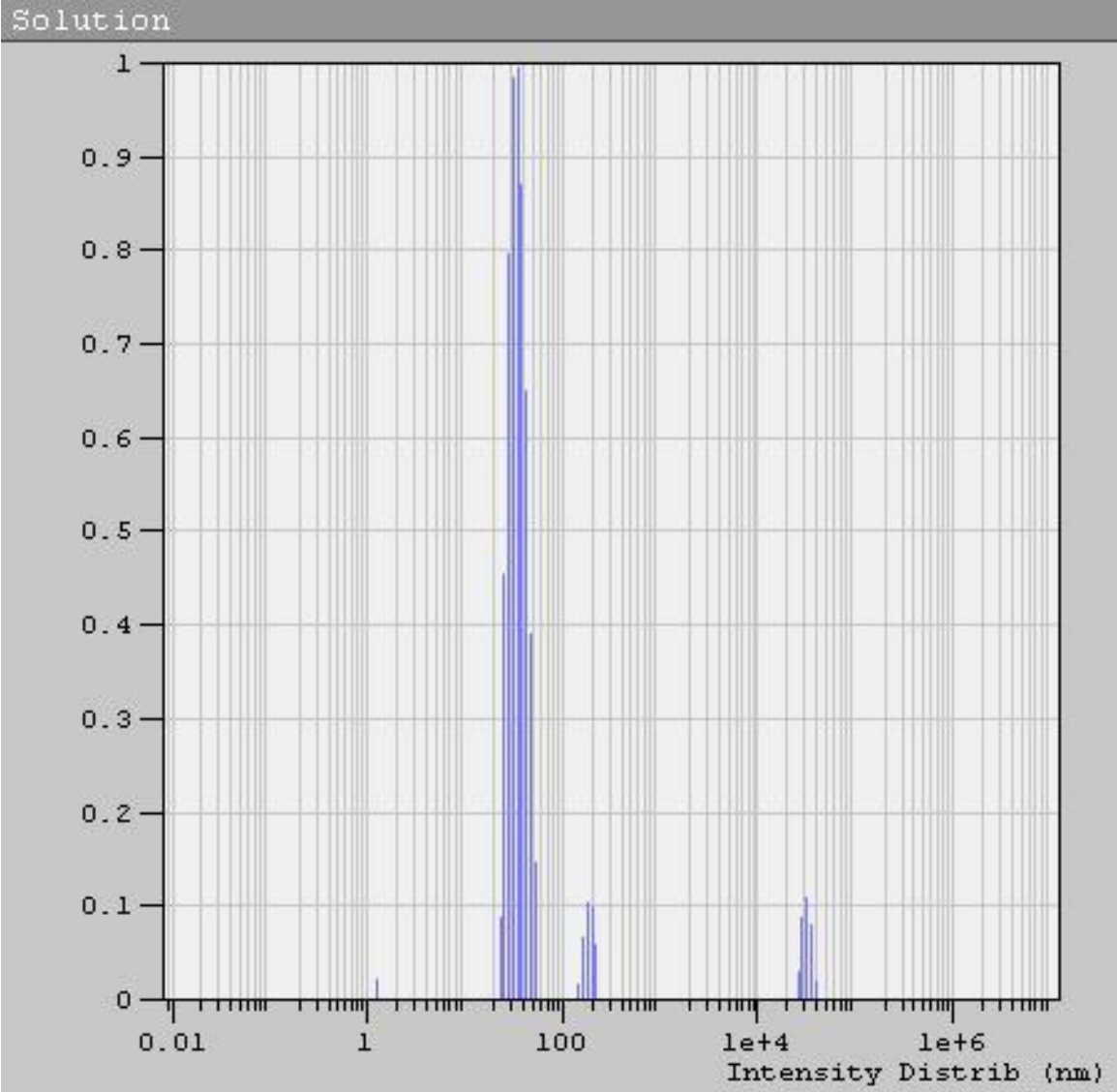
Обработка результатов опытов коагуляции латекса в присутствии
хлорида олова (VI)

№ опыта	Результаты опытов			
	1	2	среднее	дисперсия
1	30,50	31,00	30,75	0,12
2	94,40	95,00	94,70	0,17
3	32,60	33,20	32,90	0,18
4	95,60	96,10	95,85	0,12
5	14,10	14,70	14,40	0,17
6	92,10	92,60	92,35	0,12
7	16,30	16,90	16,60	0,17
8	93,30	93,80	93,55	0,12

Таблица 14

Результаты расчета по плану полного факторного эксперимента 2^3 для
коагуляции в присутствии хлорида олова (VI)

Статистические характеристики	Значение	Примечание
Отношение максимальной дисперсии к сумме дисперсий опытов	0,150	
Критерий Кохрена	0,68	
Дисперсии опытов однородны		
Дисперсия воспроизводимости	0,15	$F_1=8$
Критерий Стьюдента $t(8)$	2,31	
Коэффициенты регрессии:		
b_0	58,88	значим
b_1	35,22	значим
b_2	0,83	значим
b_3	-4,67	значим
b_{12}	-0,25	значим
b_{13}	3,50	значим
b_{23}	0,01	незначим
Дисперсия коэффициентов регрессии	0,009	
Дисперсия адекватности	0,001	$F_2=2$
Критерий Фишера $F(2,8)$	4,50	
Уравнение регрессии адекватно, т.к. отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости 0,007 меньше критерия Фишера (4,50)		



txt Intensity Distrib, (nm)

❖ Distribution analysis

Fitting range : [60; 250] channels
Number of Intervals : 200
Boundaries : [0.010; 1e+7]
Resolution : 0

Peak Num	Area	Mean	Position	STD
1	0.003	1.239	1.239	0.042
2	0.888	34.54	34.13	6.923
3	0.056	186.9	179.1	22.06
4	0.053	3.2e+4	3.2e+4	3687.

χ^2 : 4.5e-4

❖ Cumulant Analysis

Mean : 32.29
Standart deviation : 17.68
Polydispersity : 0.300 (Standard Deviation / Mean)²
Skewness : 0.347 Third Moment / (Standard Deviation)³

χ^2 : 0.004



Untitled

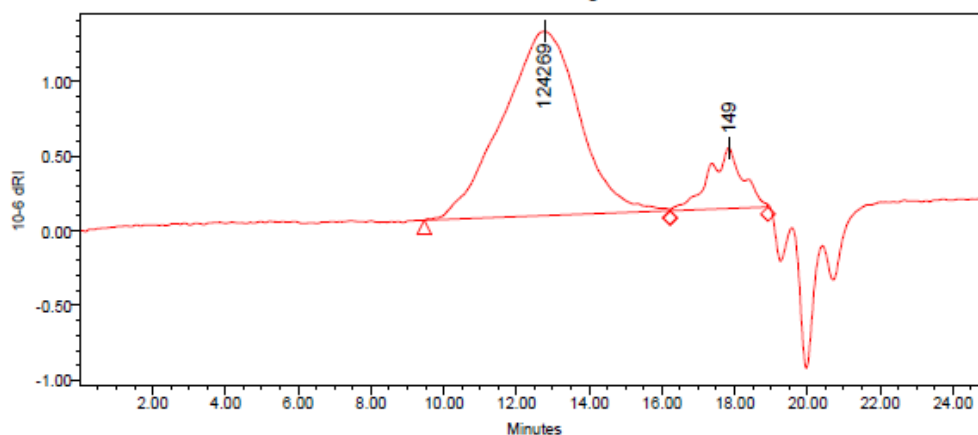
Reported by User: System

Project Name: GPCV_THF

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	Tar_1_z	Acquired By:	system
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	2/6/2012 4:18:50 PM
Vial:	14	Acq. Method Set:	
Injection #:	1	Date Processed:	2/13/2012 3:33:17 PM
Injection Volume:	20.00 ul	Processing Method:	PSt_THF_Rel_jan2012_5order
Run Time:	25.0 Minutes	Channel Name:	Ch1
Sample Set Name:	THF_06_02_12a	Proc. Chnl. Descr.:	Refractive Index

Auto-Scaled Chromatogram



Peak Results

	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Broad	12.767	181158	1232		
2		17.838	26415	405		

GPCV Results

	Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	g'	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity	lambda
1		65847	270120	124269	820858	1671511							
2				149									

Auto-Scaled Chromatogram

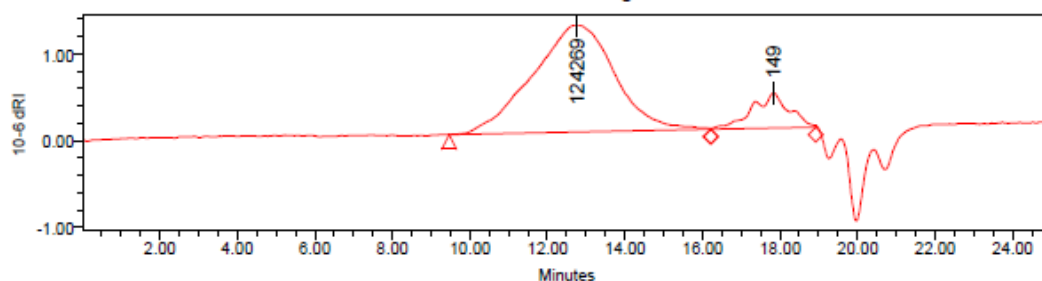
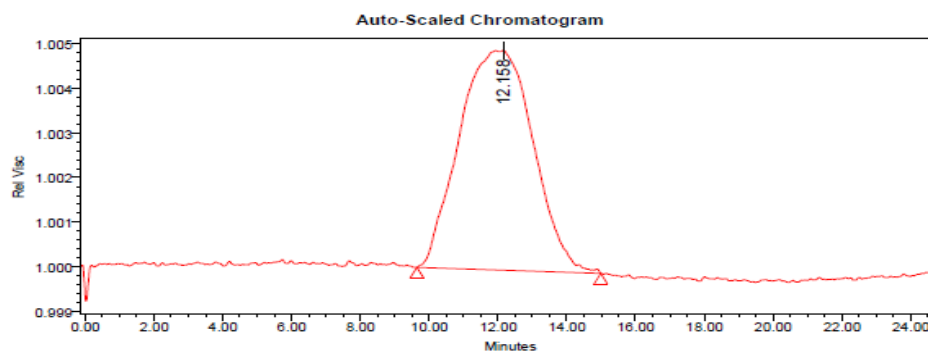
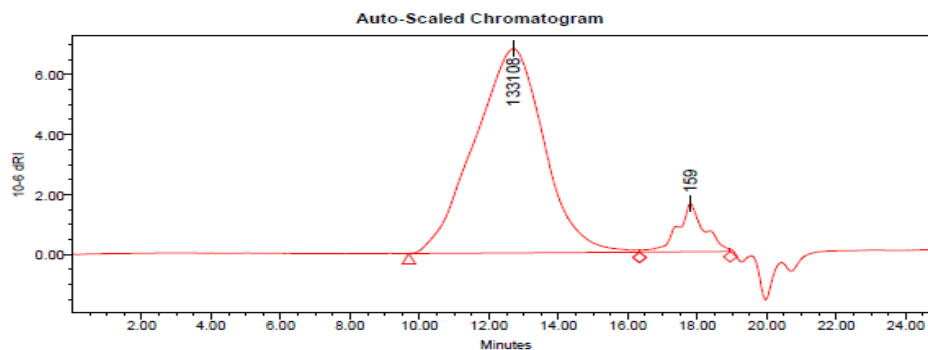


Рис. 1 - Хроматограмма полимера выделенного в присутствии 1 кг/т каучука NaCl (на тетрагидрофуране)

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	Tar_9_z	Acquired By:	system
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	2/6/2012 5:13:57 PM
Vial:	16	Acq. Method Set:	
Injection #:	1	Date Processed:	2/13/2012 3:32:42 PM
Injection Volume:	20.00 ul	Processing Method:	PSt_THF_Rel_jan2012_Sorder
Run Time:	25.0 Minutes	Channel Name:	Ch1
Sample Set Name:	THF_06_02_12a	Proc. Chnl. Descr.:	Refractive Index



Peak Results					
	Name	RT	Area	Height	Amount
1	Broad	12.708	946131	6806	
2		17.807	86014	1601	

GPCV Results												
	Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	g'	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity
1		73851	269288	133108	696054	1264670						
2				159								

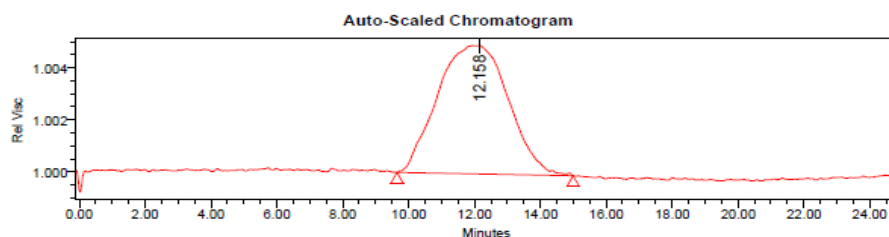
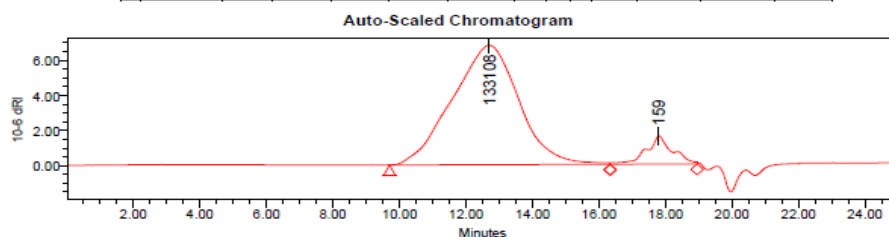
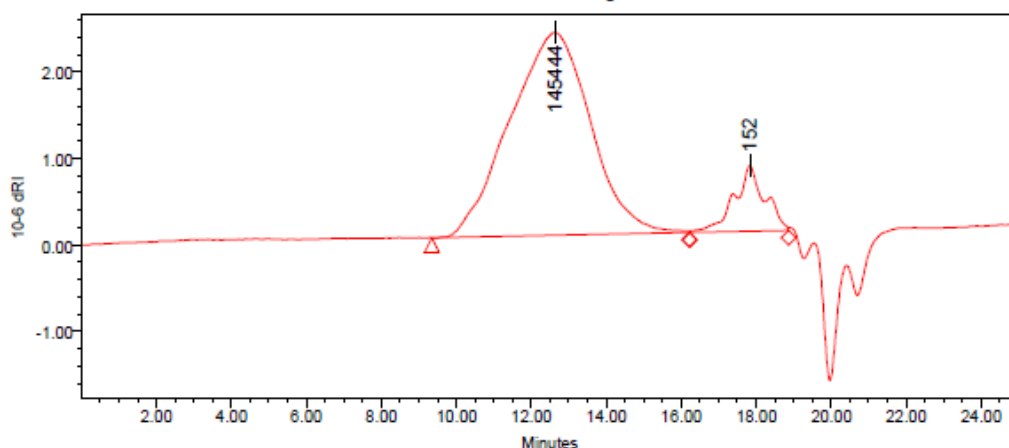


Рис. 2 - Хроматограмма полимера выделенного в присутствии 50 кг/т каучука NaCl (на тетрагидрофуране)

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	Tar_3_z	Acquired By:	system
Sample Type:	Broad Unknown	Date Acquired:	2/6/2012 4:46:23 PM
Vial:	15	Acq. Method Set:	
Injection #:	1	Date Processed:	2/13/2012 3:33:37 PM
Injection Volume:	20.00 ul	Processing Method:	PSt_THF_Rel_jan2012_5order
Run Time:	25.0 Minutes	Channel Name:	Ch1
Sample Set Name:	THF_06_02_12a	Proc. Chnl. Descr.:	Refractive Index

Auto-Scaled Chromatogram



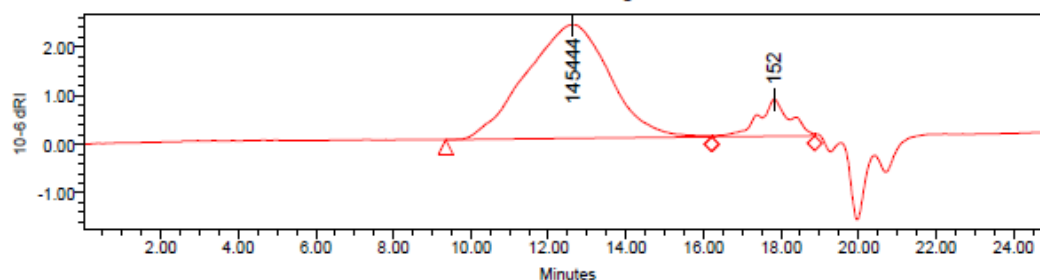
Peak Results

	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Broad	12.631	349939	2339		
2		17.830	42709	756		

GPCV Results

	Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	g'	K	alpha	Mn visc	Intrinsic Viscosity	lambda
1		80761	311645	145444	836873	1512464							
2				152									

Auto-Scaled Chromatogram



B

Рис. 3 - Хроматограмма полимера выделенного в присутствии NaCl, (150 кг/т каучука) (на тетрагидрофуране)

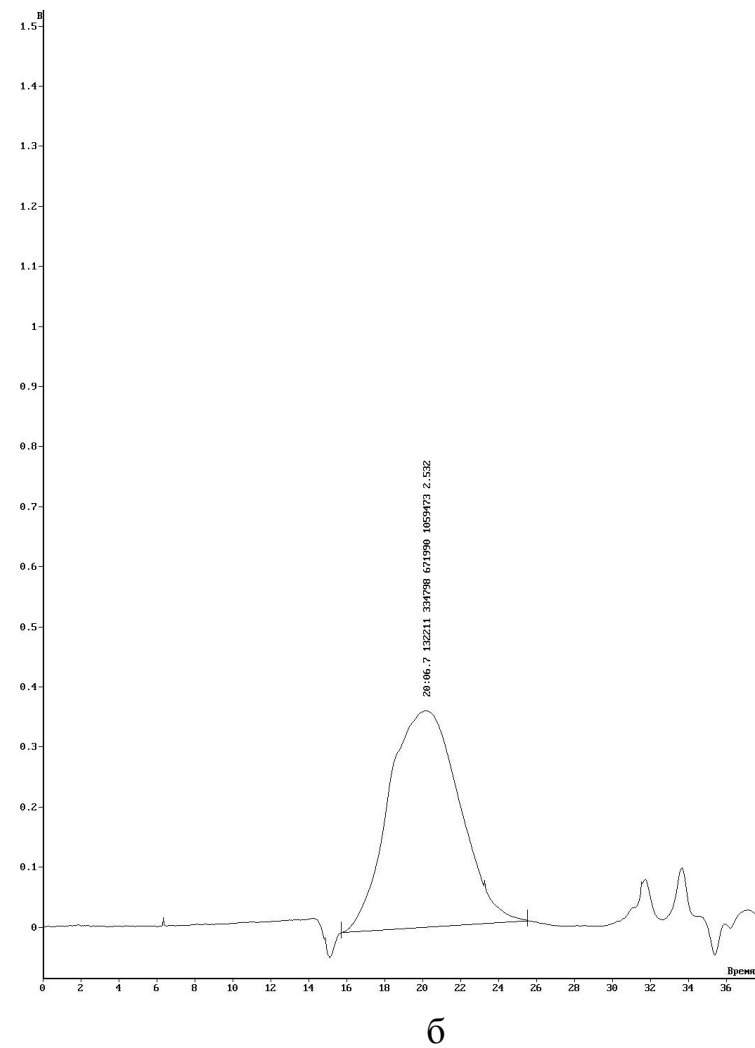
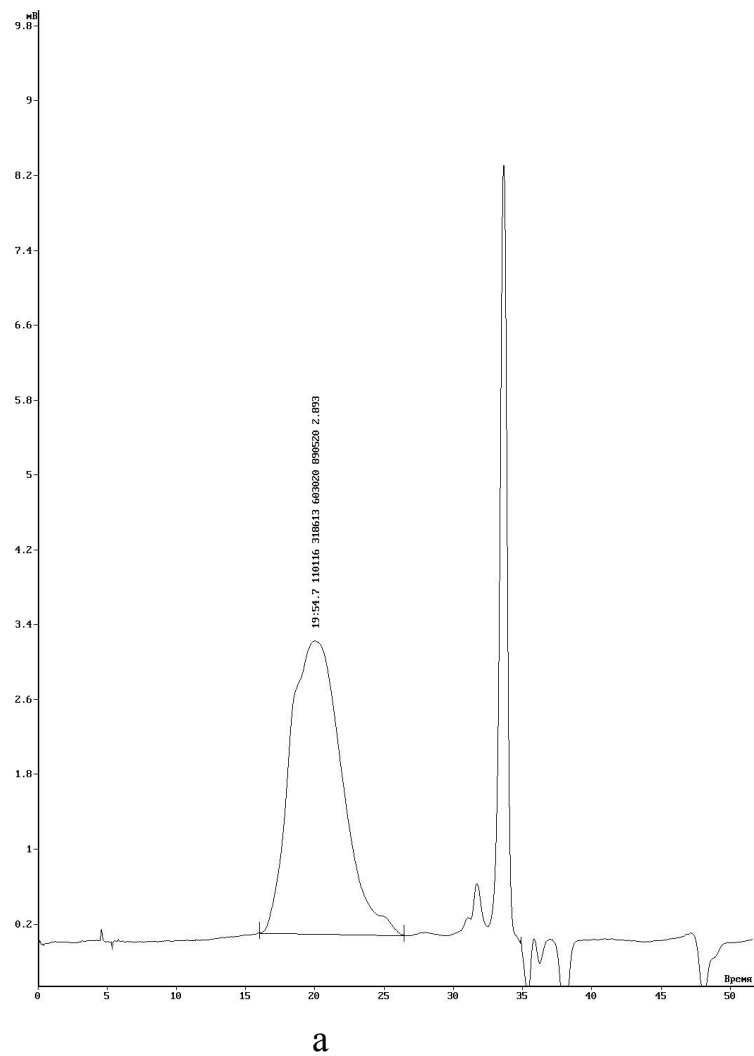


Рис. 4 - Хроматограмма полимера выделенного в присутствии NaCl, кг/т каучука (а – 10, б – 25)
(на хлороформе)

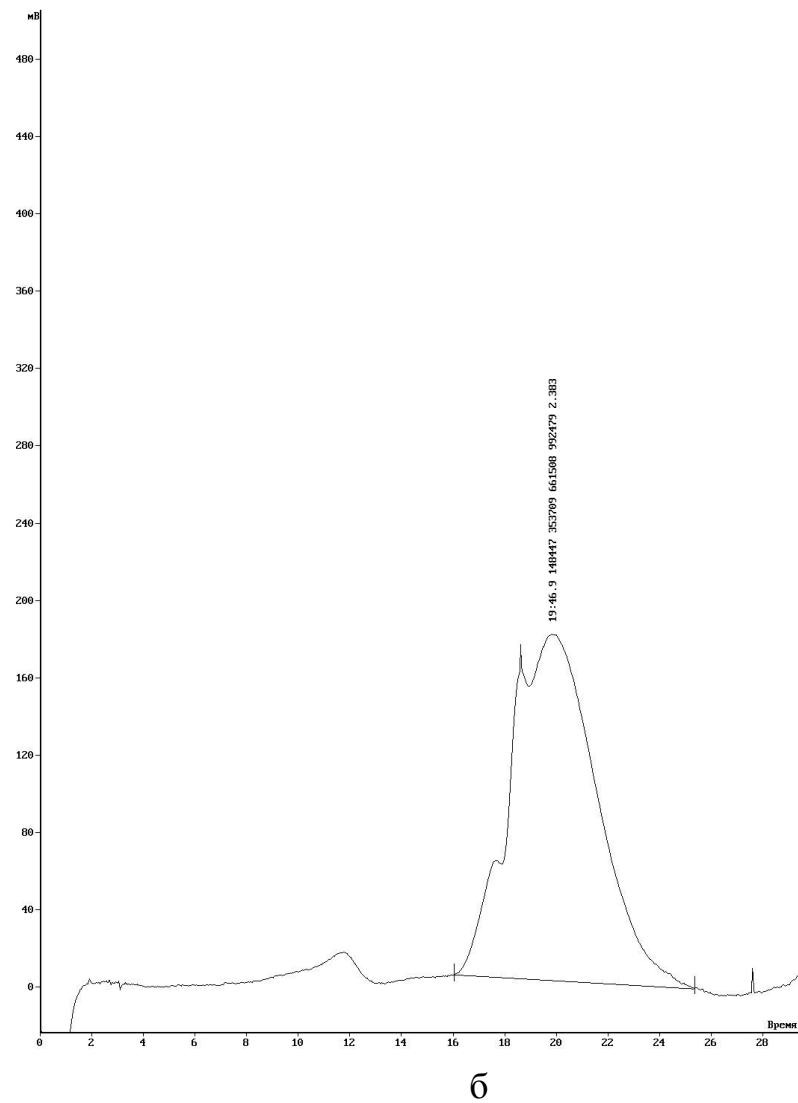
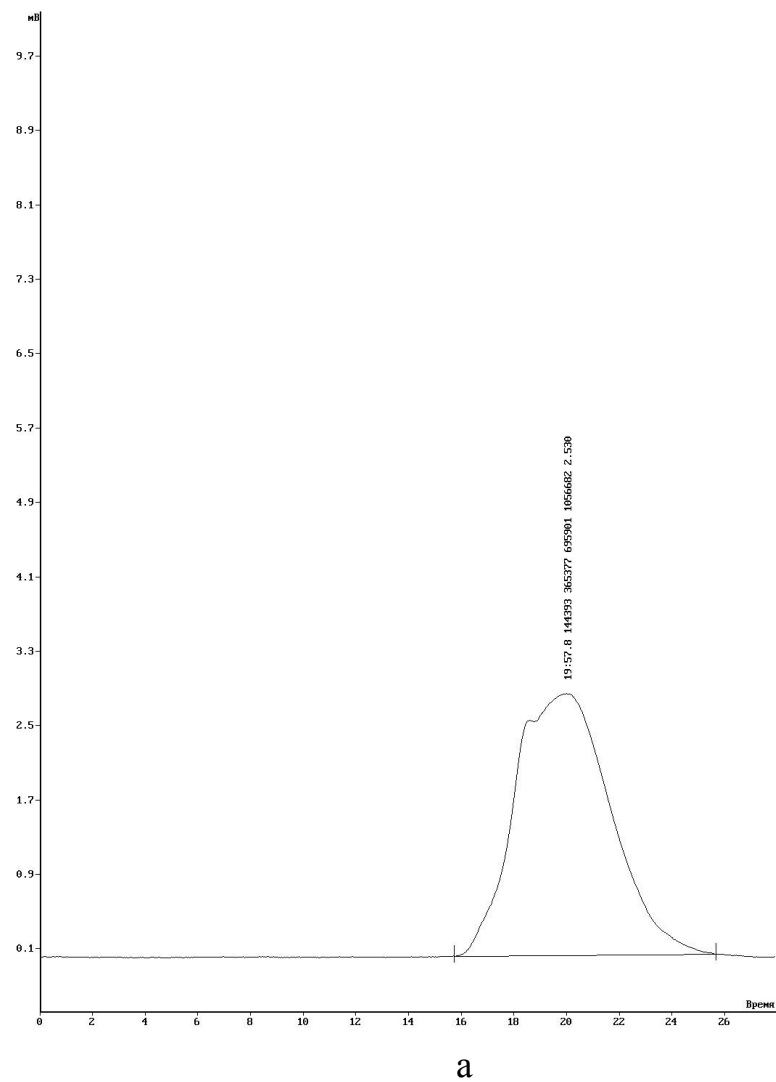


Рис. 5 - Хроматограмма полимера выделенного в присутствии NaCl, кг/т каучука (а – 50; б – 100)
(на хлороформе)

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Таблица 1

Влияние способа ввода хлопкового волокна (3 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	11,6	10,1	12,1
50	21,3	19,7	17,7	20,3
75	32,7	31,3	26,6	29,1
100	62,7	44,0	38,9	45,2
125	80,63	86,4	87,0	87,2
150	93,4	99,6	96,1	92,4

Таблица 2

Влияние способа ввода хлопкового волокна (7 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	13,1	9,8	13,2
50	21,3	20,6	16,2	20,8
75	32,7	37,3	24,5	29,6
100	62,7	47,0	40,7	45,4
125	80,6	90,2	88,7	88,1
150	93,4	90,6	95,7	93,1

Таблица 3

Влияние способа ввода вискозного волокна (3 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	9,9	6,9	12,6
50	21,3	22,8	15,6	29,5
75	32,7	29,9	26,5	29,76
100	62,7	46,3	39,6	46,67
125	80,6	78,7	88,4	92,59
150	93,4	78,5	93,6	95,4

Таблица 4

Влияние способа ввода вискозного волокна (7 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	9,81	9,4	9,4
50	21,3	23,1	20,0	21,5
75	32,7	31,6	29,1	33,7
100	62,7	46,2	42,8	45,2
125	80,6	84,4	89,8	86,3
150	93,4	88,8	95,8	92,8

Таблица 5

Влияние способа ввода капронового волокна (3 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	10,8	6,4	10,4
50	21,3	15,3	15,3	21,3
75	32,7	29,7	27,0	31,3
100	62,7	76,5	46,8	39,5
125	80,6	80,1	88,7	74,2
150	93,4	86,9	95,7	92,1

Таблица 6

Влияние способа ввода капронового волокна (7 кг/т каучука) при различных расходах хлорида натрия на полноту выделения каучука из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т на каучук	Выход крошки каучука, %			
	без добавки	с раствором таллового мыла	с коагулянтом	с раствором серной кислоты
25	8,9	10,4	7,6	11,3
50	21,3	21,4	20,0	22,5
75	32,7	37,6	29,8	28,1
100	62,7	56,5	33,8	43,5
125	80,6	80,0	90,1	84,4
150	93,4	93,3	96,8	94,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Таблица 1

План и результаты эксперимента латинского квадрата
(добавка - водная ОАД на основе ССО)

A	B			
	$b_1 = 2$	$b_2 = 4$	$b_3 = 6$	$b_4 = 8$
$a_1 = 0$	$c_1 = 1$ $y_1 = 1$	$c_2 = 3$ $y_2 = 2$	$c_3 = 5$ $y_3 = 3$	$c_4 = 7$ $y_4 = 5$
$a_2 = 0,15$	$c_2 = 3$ $y_5 = 3$	$c_3 = 5$ $y_6 = 4$	$c_4 = 7$ $y_7 = 3$	$c_1 = 1$ $y_8 = 4$
$a_3 = 0,30$	$c_3 = 5$ $y_9 = 3$	$c_4 = 7$ $y_{10} = 2$	$c_1 = 1$ $y_{11} = 2$	$c_2 = 3$ $y_{12} = 2$
$a_4 = 0,50$	$c_4 = 7$ $y_{13} = 5$	$c_1 = 1$ $y_{14} = 7$	$c_2 = 3$ $y_{15} = 10$	$c_3 = 5$ $y_{16} = 6$

Фактор A - дозировка раствора лейконола, % мас. на олигомер; фактор B - дозировка раствора канифольного мыла, % мас. на олигомер; фактор C - продолжительность перемешивания, ч; y - функция отклика (устойчивость дисперсии, мин.).

Таблица 2

План и результаты эксперимента латинского квадрата
(добавка - водная ОАД на основе ССО МА)

A	B			
	$b_1 = 1$	$b_2 = 3$	$b_3 = 5$	$b_4 = 7$
$a_1 = 0$	$c_1 = 1$ $y_1 = 1$	$c_2 = 3$ $y_2 = 2$	$c_3 = 5$ $y_3 = 3$	$c_4 = 7$ $y_4 = 4$
$a_2 = 0,2$	$c_2 = 3$ $y_5 = 4$	$c_3 = 5$ $y_6 = 5$	$c_4 = 7$ $y_7 = 4$	$c_1 = 1$ $y_8 = 3$
$a_3 = 0,4$	$c_3 = 5$ $y_9 = 3$	$c_4 = 7$ $y_{10} = 8$	$c_1 = 1$ $y_{11} = 2$	$c_2 = 3$ $y_{12} = 6$
$a_4 = 0,6$	$c_4 = 7$ $y_{13} = 9$	$c_1 = 1$ $y_{14} = 5$	$c_2 = 3$ $y_{15} = 15$	$c_3 = 5$ $y_{16} = 10$

Фактор A - дозировка раствора лейконола, % мас. на олигомер; фактор B - дозировка раствора канифольного мыла, % мас. на олигомер; фактор C - продолжительность перемешивания, ч; y - функция отклика (устойчивость дисперсии, мин.).

Таблица 3

План и результаты эксперимента латинского квадрата
(добавка - водная ОАД на основе ССО ГП)

A	B			
	$b_1 = 1$	$b_2 = 3$	$b_3 = 5$	$b_4 = 7$
$a_1 = 0$	$c_1 = 1$ $y_1 = 2$	$c_2 = 3$ $y_2 = 4$	$c_3 = 5$ $y_3 = 3$	$c_4 = 7$ $y_4 = 4$
$a_2 = 0,20$	$c_2 = 3$ $y_5 = 3$	$c_3 = 5$ $y_6 = 6$	$c_4 = 7$ $y_7 = 8$	$c_1 = 1$ $y_8 = 2$
$a_3 = 0,40$	$c_3 = 5$ $y_9 = 6$	$c_4 = 7$ $y_{10} = 8$	$c_1 = 1$ $y_{11} = 3$	$c_2 = 3$ $y_{12} = 7$
$a_4 = 0,6$	$c_4 = 7$ $y_{13} = 12$	$c_1 = 1$ $y_{14} = 6$	$c_2 = 3$ $y_{15} = 15$	$c_3 = 5$ $y_{16} = 10$

Фактор A – дозировка раствора лейконола, % асс. на олигомер; фактор B – дозировка раствора канифольного мыла, % асс. на олигомер; фактор C – продолжительность перемешивания, ч; y – функция отклика (устойчивость дисперсии, мин.).

Таблица 4

План и результаты эксперимента латинского квадрата
(добавка - водная ОАД на основе масла ПН-6)

A	B			
	$b_1 = 2$	$b_2 = 4$	$b_3 = 6$	$b_4 = 8$
$a_1 = 0$	$c_1 = 1$ $y_1 = 1$	$c_2 = 3$ $y_2 = 3$	$c_3 = 5$ $y_3 = 3$	$c_4 = 7$ $y_4 = 4$
$a_2 = 0,20$	$c_2 = 3$ $y_5 = 4$	$c_3 = 5$ $y_6 = 5$	$c_4 = 7$ $y_7 = 6$	$c_1 = 1$ $y_8 = 2$
$a_3 = 0,40$	$c_3 = 5$ $y_9 = 4$	$c_4 = 7$ $y_{10} = 6$	$c_1 = 1$ $y_{11} = 3$	$c_2 = 3$ $y_{12} = 7$
$a_4 = 0,6$	$c_4 = 7$ $y_{13} = 12$	$c_1 = 1$ $y_{14} = 6$	$c_2 = 3$ $y_{15} = 10$	$c_3 = 5$ $y_{16} = 8$

Фактор A - дозировка раствора лейконола, % мас. на олигомер; фактор B - дозировка раствора канифольного мыла, % мас. на олигомер; фактор C - продолжительность перемешивания, ч; y - функция отклика (устойчивость дисперсии, мин.).

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Таблица 1

План и результаты эксперимента греко-латинского квадрата

A	B			
	$b_1 = 3$	$b_2 = 5$	$b_3 = 7$	$b_4 = 10$
$l_1 = 2$	$q_1 = 75$ $d_1 = \text{хлопок}$ $y_1 = 29,13$	$q_2 = 100$ $d_2 = \text{лен}$ $y_2 = 42,88$	$q_3 = 125$ $d_3 = \text{капрон}$ $y_3 = 85,19$	$q_4 = 150$ $d_4 = \text{вискоза}$ $y_4 = 94,12$
$l_2 = 5$	$q_2 = 100$ $d_3 = \text{капрон}$ $y_5 = 38,35$	$q_1 = 75$ $d_4 = \text{вискоза}$ $y_6 = 31,61$	$q_4 = 150$ $d_1 = \text{хлопок}$ $y_7 = 97,93$	$q_3 = 125$ $d_2 = \text{лен}$ $y_8 = 81,13$
$l_3 = 10$	$q_3 = 125$ $d_4 = \text{вискоза}$ $y_9 = 81,63$	$q_4 = 150$ $d_3 = \text{капрон}$ $y_{10} = 99,79$	$q_1 = 75$ $d_2 = \text{лен}$ $y_{11} = 31,12$	$q_2 = 100$ $d_1 = \text{хлопок}$ $y_{12} = 39,53$
$l_4 = 15$	$q_4 = 150$ $d_2 = \text{лен}$ $y_{13} = 94,21$	$q_2 = 125$ $d_1 = \text{хлопок}$ $y_{14} = 75,56$	$q_2 = 100$ $d_4 = \text{вискоза}$ $y_{15} = 40,28$	$q_1 = 75$ $d_3 = \text{капрон}$ $y_{16} = 30,67$

Таблица 2

План и результаты эксперимента латинского квадрата

(добавка - хлопковое волокно)

A	B			
	$b_1 = 3$	$b_2 = 5$	$b_3 = 7$	$b_4 = 10$
$l_1 = 2$	$q_1 = 75$ $y_1 = 29,13$	$q_2 = 100$ $y_2 = 45,90$	$q_3 = 125$ $y_3 = 88,13$	$q_4 = 150$ $y_4 = 95,09$
$l_2 = 5$	$q_2 = 100$ $y_5 = 43,45$	$q_3 = 125$ $y_6 = 73,85$	$q_4 = 150$ $y_7 = 97,93$	$q_1 = 75$ $y_8 = 31,93$
$l_3 = 10$	$q_3 = 125$ $y_9 = 75,50$	$q_4 = 150$ $y_{10} = 95,92$	$q_1 = 75$ $y_{11} = 29,65$	$q_2 = 100$ $y_{12} = 39,53$
$l_4 = 15$	$q_4 = 150$ $y_{13} = 94,01$	$q_1 = 75$ $y_{14} = 19,48$	$q_2 = 100$ $y_{15} = 38,06$	$q_3 = 125$ $y_{16} = 78,21$

Таблица 3

План и результаты эксперимента латинского квадрата
(добавка - вискозное волокно)

A	B			
	$b_1 = 3$	$b_2 = 5$	$b_3 = 7$	$b_4 = 10$
$l_1 = 2$	$q_1 = 75$ $y_1 = 29,76$	$q_2 = 100$ $y_2 = 46,62$	$q_3 = 125$ $y_3 = 86,34$	$q_4 = 150$ $y_4 = 94,12$
$l_2 = 5$	$q_2 = 100$ $y_5 = 46,13$	$q_3 = 125$ $y_6 = 84,82$	$q_4 = 150$ $y_7 = 94,91$	$q_1 = 75$ $y_8 = 28,82$
$l_3 = 10$	$q_3 = 125$ $y_9 = 81,63$	$q_4 = 150$ $y_{10} = 94,61$	$q_1 = 75$ $y_{11} = 34,18$	$q_2 = 100$ $y_{12} = 37,68$
$l_4 = 15$	$q_4 = 150$ $y_{13} = 93,90$	$q_1 = 75$ $y_{14} = 28,42$	$q_2 = 100$ $y_{15} = 40,28$	$q_3 = 125$ $y_{16} = 86,59$

Таблица 4

План и результаты эксперимента латинского квадрата
(добавка - капроновое волокно)

A	B			
	$b_1 = 3$	$b_2 = 5$	$b_3 = 7$	$b_4 = 10$
$l_1 = 2$	$q_1 = 75$ $y_1 = 31,32$	$q_2 = 100$ $y_2 = 38,81$	$q_3 = 125$ $y_3 = 85,19$	$q_4 = 150$ $y_4 = 94,15$
$l_2 = 5$	$q_2 = 100$ $y_5 = 41,21$	$q_3 = 125$ $y_6 = 90,10$	$q_4 = 150$ $y_7 = 96,61$	$q_1 = 75$ $y_8 = 29,37$
$l_3 = 10$	$q_3 = 125$ $y_9 = 87,04$	$q_4 = 150$ $y_{10} = 99,79$	$q_1 = 75$ $y_{11} = 35,93$	$q_2 = 100$ $y_{12} = 39,91$
$l_4 = 15$	$q_4 = 150$ $y_{13} = 95,13$	$q_1 = 75$ $y_{14} = 29,16$	$q_2 = 100$ $y_{15} = 40,83$	$q_3 = 125$ $y_{16} = 86,41$

Уравнения регрессии, описывающие влияния содержания вискозного волокна на полноту выделения каучука из латекса:

при длине вискозного волокна 2 мм:

$$Y_{31} = - 67,51 + 5,59 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,09 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,25 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 43,94 + 4,02 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,51 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,58 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 45,45 + 3,81 \cdot x - 0,08 \cdot x^2 + 7,20 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,11 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 71,77 + 5,59 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,07 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,16 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 44,63 + 3,94 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 7,98 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,37 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 52,62 + 4,12 \cdot x - 0,08 \cdot x^2 + 8,95 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,12 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при длине вискозного волокна 5 мм:

$$Y_{31} = - 81,65 + 6,52 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,28 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,75 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 54,59 + 4,44 \cdot x - 0,09 \cdot x^2 + 8,62 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,54 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 72,91 + 5,75 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,11 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,26 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 77,31 + 6,08 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,46 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 77,46 + 6,03 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,41 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 80,55 + 6,50 \cdot x - 0,138 \cdot x^2 + 1,27 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,61 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при длине вискозного волокна 10 мм:

$$Y_{31} = - 87,42 + 6,76 \cdot x - 0,15 \cdot x^2 + 1,33 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,94 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 88,19 + 6,63 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,24 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,61 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 91,81 + 6,93 \cdot x - 0,15 \cdot x^2 + 1,31 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,82 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 67,09 + 5,25 \cdot x - 0,11 \cdot x^2 + 9,86 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 - 2,89 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 90,80 + 7,30 \cdot x - 0,17 \cdot x^2 + 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,54 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 86,42 + 6,96 \cdot x - 0,148 \cdot x^2 + 1,30 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,74 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

Уравнения регрессии, описывающие влияния содержания капронового волокна на полноту выделения каучука из латекса:

при длине капронового волокна 2 мм:

$$Y_{31} = - 75,59 + 5,99 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,37 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 79,35 + 6,23 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,19 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,46 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 84,68 + 6,55 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,24 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,59 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 82,36 + 6,63 \cdot x - 0,15 \cdot x^2 + 1,32 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,91 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 85,37 + 6,65 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,71 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 75,59 + 5,99 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,37 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при длине капронового волокна 5 мм:

$$Y_{31} = - 94,11 + 7,30 \cdot x - 0,16 \cdot x^2 + 1,44 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,25 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 99,31 + 7,70 \cdot x - 0,17 \cdot x^2 + 1,51 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,43 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 105,48 + 8,05 \cdot x - 0,18 \cdot x^2 + 1,54 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,51 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 92,54 + 7,18 \cdot x - 0,16 \cdot x^2 + 1,40 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,11 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 82,33 + 6,38 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,63 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 93,13 + 7,28 \cdot x - 0,15 \cdot x^2 + 1,40 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,21 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

при длине капронового волокна 10 мм:

$$Y_{31} = - 84,14 + 6,66 \cdot x - 0,14 \cdot x^2 + 1,28 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,78 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{71} = - 66,26 + 5,57 \cdot x - 0,12 \cdot x^2 + 1,13 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,38 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{32} = - 91,70 + 7,27 \cdot x - 0,16 \cdot x^2 + 1,46 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,32 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{72} = - 99,13 + 7,51 \cdot x - 0,16 \cdot x^2 + 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,10 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{33} = - 98,38 + 7,72 \cdot x - 0,17 \cdot x^2 + 1,51 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 4,43 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_{73} = - 84,02 + 6,58 \cdot x - 0,13 \cdot x^2 + 1,21 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 - 3,68 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Таблица 1

Зависимость завершенности хлормagneйной коагуляции (%) от содержания
вискозного волокна

Расход MgCl ₂ , кг/т каучука	Содержание вискозного волокна (l=2-5 мм), кг/т каучука:					
	без добавки	1	3	5	7	10
3	10,9	18,6	14,3	17,2	18,3	23,5
6	24,7	39,9	34,9	31,8	30,6	33,5
9	32,7	53,2	58,7	56,6	57,4	59,0
10	41,6	91,7	93,7	94,5	90,7	90,7
15	73,6	94,5	95,0	96,3	95,6	95,2
20	91,3	97,9	98,0	98,2	97,3	98,6
25	92,1	98,9	99,1	99,1	98,0	98,9

Таблица 2

Зависимость завершенности хлормagneйной коагуляции (%) от содержания
капронового волокна

Расход MgCl ₂ , кг/т каучука	Содержание капронового волокна (l=2-5 мм), кг/т каучука:					
	без добавки	1	3	5	7	10
3	10,9	16,6	15,7	18,9	17,6	16,9
6	24,7	37,0	33,8	37,6	36,2	36,4
9	32,7	53,8	57,5	55,6	53,3	51,2
10	41,6	93,5	95,9	94,4	90,4	90,3
15	73,6	95,6	96,8	97,4	95,4	94,7
20	91,3	97,8	98,3	98,1	97,2	96,9
25	92,1	98,8	99,1	98,9	98,8	98,8

Таблица 3

Зависимость завершенности хлоралюминиевой коагуляции (%) от
содержания вискозного волокна

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Содержание вискозного волокна ($l=2-5$ мм), кг/т каучука:					
	без добавки	1	3	5	7	10
0,3	40,2	50,2	51,0	46,5	44,3	45,2
0,7	43,0	52,4	52,5	48,9	47,3	47,6
1	52,4	66,34	63,1	64,4	65,3	63,3
2	71,2	88,8	88,8	86,0	85,8	86,3
3	88,4	90,1	91,1	92,7	95,4	95,2
4	90,5	98,7	96,8	97,9	98,1	97,3
5	92,5	98,9	98,1	98,6	99,1	98,9

Таблица 4

Зависимость завершенности хлоралюминиевой коагуляции (%) от
содержания капронового волокна

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Содержание капронового волокна ($l=2-5$ мм), кг/т каучука:					
	без добавки	1	3	5	7	10
0,3	40,2	48,2	48,0	46,5	47,5	50,2
0,7	43,0	50,1	50,6	48,9	50,3	53,0
1	52,4	68,2	70,3	71,1	70,2	70,8
2	71,2	83,6	80,9	83,2	82,1	82,4
3	88,4	93,8	94,1	95,0	95,6	95,2
4	90,5	98,7	97,6	97,5	98,9	97,8
5	92,5	99,0	98,6	98,9	99,1	98,8

Таблица 1

Матрица планирования полного факторного эксперимента 2^3

Номер опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	y
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	44,30
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	93,50
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	46,20
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	92,50
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	55,10
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	98,10
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	56,10
8	1	1	1	1	1	1	1	98,60

Примечание: коагулянт – хлорид алюминия.

Таблица 2

Обработка результатов опытов коагуляции латекса в присутствии НПС
с применением хлорида алюминия

№ опыта	Результаты опытов			
	1	2	среднее	дисперсия
1	44,5	44,1	44,3	0,08
2	93,9	93,1	93,5	0,32
3	46,4	46,0	46,2	0,80
4	92,8	92,2	92,5	0,18
5	55,4	54,8	55,1	0,18
6	98,4	97,8	98,1	0,17
7	56,3	55,9	56,1	0,08
8	98,8	98,4	98,6	0,07

Таблица 3

Результаты расчета по плану полного факторного эксперимента 2^3 для коагуляции в присутствии НПЦ с применением хлорида алюминия

Статистические характеристики	Значение	Примечание
Отношение максимальной дисперсии к сумме дисперсий опытов	0,27	
Критерий Кохрена	0,68	
Дисперсии опытов однородны		
Дисперсия воспроизводимости	0,15	$F_1=8$
Критерий Стьюдента $t(8)$	2,31	
Коэффициенты регрессии:		
b_0	73,05	значим
b_1	22,62	значим
b_2	0,293	значим
b_3	3,92	значим
b_{12}	-0,43	значим
b_{13}	-1,25	значим
b_{23}	0,07	незначим
Дисперсия коэффициентов регрессии	0,009	
Дисперсия адекватности	0,38	$F_2=2$
Критерий Фишера $F(2,8)$	4,50	
Уравнение регрессии адекватно, т.к. отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости 2,64 меньше критерия Фишера (4,50)		

Таблица 4

Обработка результатов опытов коагуляции латекса в присутствии МКЦ с применением хлорида алюминия

№ опыта	Результаты опытов			
	1	2	среднее	дисперсия
1	46,3	45,9	46,1	0,08
2	93,3	92,7	93,0	0,18
3	49,9	49,5	49,7	0,08
4	93,6	93,2	93,4	0,08
5	55,3	54,7	55,0	0,17
6	97,3	96,9	97,1	0,07
7	59,9	59,5	59,7	0,08
8	98,3	97,70	98,0	0,18

Таблица 5

Результаты расчета по плану полного факторного эксперимента 2^3 для коагуляции в присутствии МКЦ с применением хлорида алюминия

Статистические характеристики	Значение	Примечание
Отношение максимальной дисперсии к сумме дисперсий опытов	0,19	
Критерий Кохрена	0,68	
Дисперсии опытов однородны		
Дисперсия воспроизводимости	0,11	$F_1=8$
Критерий Стьюдента $t(8)$	2,31	
Коэффициенты регрессии:		
b_0	74,00	значим
b_1	21,37	значим
b_2	1,19	значим
b_3	3,44	значим
b_{12}	-0,88	значим
b_{13}	-1,28	значим
b_{23}	0,20	значим
Дисперсия коэффициентов регрессии	0,007	
Дисперсия адекватности	0,05	$F_2=2$
Критерий Фишера $F(1,8)$	4,50	
Уравнение регрессии адекватно, т.к. отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости 0,41 меньше критерия Фишера (5,30)		

Таблица 6

Обработка результатов опытов коагуляции латекса в присутствии НПЦ
с применением хлорида магния

№ опыта	Результаты опытов			
	1	2	среднее	дисперсия
1	28,9	29,3	29,1	0,07
2	92,2	92,8	92,5	0,18
3	30,5	30,9	30,7	0,08
4	91,2	91,6	91,4	0,07
5	32,8	33,4	33,1	0,17
6	97,6	98,2	97,9	0,17
7	38,7	39,1	38,9	0,08
8	98,6	99,2	98,9	0,17

Таблица 7

Результаты расчета по плану полного факторного эксперимента 2^3 для
коагуляции в присутствии НПЦ с применением хлорида магния

Статистические характеристики	Значение	Примечание
Отношение максимальной дисперсии к сумме дисперсий опытов	0,18	
Критерий Кохрена	0,68	
Дисперсии опытов однородны		
Дисперсия воспроизводимости	0,123	$F_1=8$
Критерий Стьюдента $t(8)$	2,31	
Коэффициенты регрессии:		
b_0	64,06	значим
b_1	31,11	значим
b_2	0,91	значим
b_3	3,13	значим
b_{12}	-0,94	значим
b_{13}	0,08	незначим
b_{23}	0,78	значим
Дисперсия коэффициентов регрессии	0,007	
Дисперсия адекватности	0,306	$F_2=2$
Критерий Фишера $F(2,8)$	4,50	
Уравнение регрессии адекватно, т.к. отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости 2,48 меньше критерия Фишера (4,50)		

Таблица 8

Обработка результатов опытов коагуляции латекса в присутствии МКЦ
с применением хлорида магния

№ опыта	Результаты опытов			
	1	2	среднее	дисперсия
1	28,3	28,7	28,5	0,08
2	92,8	93,4	93,1	0,18
3	30,1	30,5	30,3	0,07
4	94,3	94,7	94,5	0,07
5	31,7	32,1	31,9	0,07
6	97,2	97,6	97,4	0,07
7	33,0	33,4	33,2	0,08
8	98,0	98,4	98,2	0,07

Таблица 9

Результаты расчета по плану полного факторного эксперимента 2^3 для
коагуляции в присутствии МКЦ с применением хлорида магния

Статистические характеристики	Значение	Примечание
Отношение максимальной дисперсии к сумме дисперсий опытов	0,260	
Критерий Кохрена	0,68	
Дисперсии опытов однородны		
Дисперсия воспроизводимости	0,086	$F_1=8$
Критерий Стьюдента $t(8)$	2,31	
Коэффициенты регрессии:		
b_0	63,38	значим
b_1	32,41	значим
b_2	0,66	значим
b_3	1,78	значим
b_{12}	-0,12	не значим
b_{13}	0,21	значим
b_{23}	-0,14	не значим
Дисперсия коэффициентов регрессии	0,005	
Дисперсия адекватности	0,084	$F_2=2$
Критерий Фишера $F(2,8)$	4,10	
Уравнение регрессии адекватно, т.к. отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости 0,97 меньше критерия Фишера (4,10)		

Таблица 10

Обработка результатов опытов коагуляции латекса в присутствии КПЦ
с применением хлорида магния

№ опыта	Значения y		
	по эксперименту	по расчету	разность
1	61,40	62,07	0,67
2	97,00	98,53	1,53
3	78,30	78,59	0,29
4	98,70	98,57	-0,13
5	65,60	66,10	0,50
6	99,10	99,20	0,10
7	83,10	82,62	-0,48
8	98,90	99,24	0,34
9	49,80	49,770	-0,03
10	95,00	94,41	-0,59
11	84,80	83,69	-1,11
12	97,10	97,61	0,51
13	94,10	93,89	-0,21
14	96,90	97,82	0,92
15-20	95,96	95,86	-0,10

Таблица 11

Результаты реализации эксперимента по униформ-ротатбельному плану,
выполненному для 3 факторов

Статистические характеристики	Значение	Примечание
Коэффициенты уравнения регрессии при критерии Стьюдента:	2,57	значим
b_0	95,86	значим
b_1	13,27	значим
b_2	4,14	значим
b_3	1,17	значим
b_{11}	-8,40	значим
b_{22}	-1,84	значим
b_{33}	-0,23	не значим
b_{12}	-4,12	значим
b_{13}	-0,84	значим
b_{23}	-0,17	не значим

Дисперсия воспроизводимости ($F_1=5$)	0,807	
Дисперсия коэффициентов регрессии		$F_2=2$
b_0	0,1340	
b_1, b_2, b_3	0,0059	
b_{11}, b_{22}, b_{33}	0,0056	
b_{12}, b_{13}, b_{23}	0,1000	
Дисперсия адекватности ($F_2=7$)	1,910	
Критерий Фишера $F(7,5)$	4,95	
Уравнение регрессии адекватно, т.к. отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости 2,36 меньше критерия Фишера (4,95)		

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Таблица 1

Влияние содержания порошкообразной добавки на полноту выделения
каучука из латекса в присутствии хлорида натрия

Расход NaCl, кг/т каучука	Вид и содержание добавки, кг/т каучука:						
	без добавки	КПЦ		НПЦ		МКЦ	
		30	70	30	70	30	70
10	34,2	49,0	51,3	48,5	53,1	51,1	50,3
25	45,0	53,2	58,7	58,1	62,3	60,3	62,3
50	55,9	67,1	68,3	70,9	78,6	76,6	78,1
75	80,2	87,0	86,2	84,6	88,5	90,3	91,3
100	90,0	94,9	92,1	92,0	95,1	95,0	95,9
125	92,4	97,8	96,2	97,8	98,0	97,5	97,8
150	93,6	98,6	97,9	98,9	99,3	98,4	99,0

Примечание: эмульсионный каучук марки СКС-30 АРКПН.

Таблица 2

Влияние содержания порошкообразной добавки на полноту выделения
каучука из латекса в присутствии хлорида натрия

Расход NaCl, кг/т каучука	Вид и содержание добавки, кг/т каучука:						
	без добавки	КПЦ		НПЦ		МКЦ	
		30	70	30	70	30	70
10	35,1	45,2	49,6	46,4	47,2	48,3	49,1
25	46,1	58,6	59,3	59,3	60,1	60,3	61,4
50	57,0	76,3	77,1	77,2	78,2	78,1	78,9
75	80,5	90,8	91,0	90,6	91,3	91,5	92,1
100	90,5	94,6	93,2	93,8	94,6	94,3	95,1
125	92,6	97,2	98,0	97,8	97,6	97,9	98,1
150	93,4	98,9	99,2	99,0	99,3	99,0	99,2

Примечание: эмульсионный каучук марки СКМС-30 АРК.

Таблица 3

Влияние содержания порошкообразной добавки на полноту выделения
каучука из латекса в присутствии хлорида магния

Расход MgCl_2 , кг/т каучука	Вид и содержание добавки, кг/т каучука:						
	без добавки	КПЦ		НПЦ		МКЦ	
		30	70	30	70	30	70
3	29,3	50,9	52,1	52,3	53,2	52,6	53,7
6	47,1	69,2	71,0	70,1	72,3	73,0	73,2
9	60,5	75,6	82,1	77,3	78,0	80,2	80,1
10	74,2	90,3	91,2	91,2	90,2	91,2	92,3
15	80,6	96,9	96,3	95,8	94,3	95,3	96,2
20	90,2	98,1	98,2	98,2	97,6	97,0	97,2
25	92,9	99,4	99,0	98,9	99,1	98,8	99,0

Примечание: эмульсионный каучук марки СКС-30 АРКМ-15.

Таблица 4

Влияние содержания порошкообразной добавки на полноту выделения
каучука из латекса в присутствии хлорида магния

Расход MgCl_2 , кг/т каучука	Вид и содержание добавки, кг/т каучука:						
	без добавки	КПЦ		НПЦ		МКЦ	
		30	70	30	70	30	70
3	28,5	35,2	34,8	36,2	37,0	37,1	38,1
6	47,3	51,2	52,3	52,1	53,1	53,2	53,9
9	61,5	61,9	62,3	61,8	62,0	62,1	62,7
10	75,8	82,3	82,1	82,4	82,4	83,4	83,7
15	81,0	90,8	90,4	91,0	91,3	92,1	92,5
20	90,4	94,9	96,4	96,4	97,3	97,5	97,8
25	93,0	98,6	98,9	99,1	99,0	98,9	99,6

Примечание: эмульсионный каучук марки СКС-30 АРКМ-27.

Таблица 5

Влияние содержания порошкообразной добавки на полноту выделения
каучука из латекса в присутствии хлорида алюминия

Расход AlCl_3 , кг/т каучука	Вид и содержание, кг/т каучука:						
	без добавки	КПЦ		НПЦ		МКЦ	
		30	70	30	70	30	70
0,3	40,2	64,2	63,2	65,1	64,2	66,4	68,0
0,7	42,9	67,1	66,6	68,1	67,2	69,0	70,1
1	51,8	80,2	81,8	81,2	80,3	81,4	82,3
2	70,5	92,5	91,6	92,1	92,0	91,9	92,1
3	88,0	96,8	97,6	96,3	97,0	97,8	97,2
4	90,3	98,1	98,5	98,1	98,8	98,8	98,6
5	92,8	99,2	99,0	98,9	99,2	99,5	99,3

Примечание: эмульсионный каучук марки СКМС-30 АРК.

Влияние водной ОАД и расхода хлорида натрия на полноту выделения каучука марки СКС-30 АРКПН из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Содержание водной ОАД, кг/т каучука:												
	0	20				40				60			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25	15,8	19,9	17,0	19,2	19,0	19,8	18,2	20,9	19,5	18,0	19,2	21,9	22,0
50	28,8	41,5	33,1	39,2	38,8	39,7	36,1	42,0	40,1	40,9	39,0	47,3	43,1
75	60,1	69,9	65,3	75,1	75,2	72,3	66,2	73,0	77,1	75,0	67,1	76,1	78,7
100	84,5	87,2	87,1	90,2	91,3	89,7	87,2	91,8	90,8	89,2	87,5	92,1	92,6
125	91,2	93,8	92,8	96,1	96,6	94,3	92,6	95,2	96,1	95,1	92,9	96,5	96,5
150	93,4	96,9	95,5	98,9	98,5	96,8	95,8	97,9	98,3	97,5	96,1	98,9	99,1

Примечание: 1 – образец с водной ОАД на основе масла ПН-6; 2 – образец с водной ОАД на основе ССО; 3 – образец с водной ОАД на основе ССО ГП; 4 – образец с водной ОАД на основе ССО МА.

Таблица 2

Влияние водной ОАД и расхода хлорида натрия на полноту выделения каучука марки СКМС-30 АРК из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Содержание водной ОАД, кг/т каучука:												
	0	20				40				60			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25	15,1	18,6	17,6	18,9	19,1	19,2	18,0	20,2	19,8	17,9	19,5	21,0	22,1
50	28,1	40,5	38,1	39,5	39,0	38,9	37,2	41,5	40,5	40,8	40,1	46,3	44,0
75	60,9	68,2	66,0	67,2	74,2	71,9	67,8	72,9	78,0	75,2	68,2	75,2	77,8
100	85,0	88,2	87,5	88,4	90,9	89,2	88,1	91,2	90,9	89,6	88,0	91,5	92,3
125	91,0	93,2	92,5	95,9	96,2	94,1	92,0	95,8	96,4	95,2	92,5	95,5	96,4
150	93,1	95,9	96,0	97,9	98,6	97,3	96,8	98,0	98,8	97,6	96,2	98,8	99,2

Примечание: 1 – образец с водной ОАД на основе масла ПН-6; 2 – образец с водной ОАД на основе ССО; 3 – образец с водной ОАД на основе ССО ГП; 4 – образец с водной ОАД на основе ССО МА.

ПРИЛОЖЕНИЕ 13

Таблица 1

Свойства вулканизатов на основе эмульсионных каучуков различных марок

Показатели	Марка каучука				
	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)
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С): каучука	51±5	53±5	51±6	50±4	50±4
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа, не менее	13,0	13,0	9,8	10,8	9,8
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	22,5	22,5	22,0	21,6	18,0
Относительное удлинение при разрыве, %,	не менее 420	не менее 420	400-650	не менее 400	не менее 380

Таблица 2

Влияние способа ввода волокнистой добавки и природы коагулянта на свойства каучуков и вулканизатов
на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Вид коагулянта											
	NaCl			CaCl ₂			AlCl ₃			SnCl ₄		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) каучука	52	53	51	54	55	51	56	52	53	56	52	54
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	13,1	13,2	13,9	13,3	14,1	14,3	13,4	14,4	13,6	14,6	13,7	14,0
Условная прочность при растяжении, МПа	23,7	24,8	25,3	23,8	25,0	25,5	25,6	24,1	24,2	25,3	24,6	25,4
Относительное удлинение при разрыве, %	520	500	510	530	505	518	525	500	505	530	515	535
Относительная остаточная деформация, %	12	12	12	14	12	12	14	14	12	14	12	12
Твердость по Шору А, у. ед.	57	57	57	57	56	57	55	56	56	56	56	56

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

Добавка хлопковое волокно длиной 2 мм и дозировкой 5 кг/т каучука:

1 – без добавки; 2 – волокно введенное сухим; 3 – волокно смоченное водой.

Таблица 3

Влияние способа ввода волокнистой добавки и природы коагулянта на свойства каучуков и вулканизатов
на основе каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Вид коагулянта										
	NaCl			CaCl ₂			AlCl ₃			SnCl ₄	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) резиновой смеси	51	53	55	52	54	55	51	52	53	51	53
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	13,0	13,1	13,9	14,4	13,5	14,1	13,7	14,0	13,8	13,9	14,2
Условная прочность при растяжении, МПа	24,3	25,1	24,8	23,1	24,0	25,0	24,8	25,1	23,9	23,2	24,9
Относительное удлинение при разрыве, %	525	515	530	520	510	505	515	540	635	500	510
Относительная остаточная деформация, %	12	14	14	14	14	14	14	14	14	12	14
Твердость по Шору А, у. ед.	58	57	59	57	56	57	56	56	58	57	59

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

Добавка хлопковое волокно с длиной 2 мм и дозировкой 5 кг/т каучука:

1 – смоченное раствором таллового мыла; 2 – введенное с раствором коагулянта; 3 – введенное с раствором серной кислоты.

Таблица 4

Влияние содержания волокнистой добавки на свойства вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРКПН

Наименование показателя	Без добавки	Хлопковое волокно (5 мм)		Вискозное волокно (5 мм)		Капроновое волокно (5 мм)	
		3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С): - каучука	54	57	58	53	51	55	57
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	13,4	14,0	14,4	13,5	13,0	14,1	13,2
Условная прочность при растяжении, МПа	23,0	23,7	22,8	24,1	23,7	24,6	23,1
Относительное удлинение при разрыве, %	500	520	490	510	480	530	505
Твердость по Шору А, у. ед.	58	57	58	59	58	57	56
Сопротивление раздиру, кН/м	54	55	58	62	66	69	71
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	72	70	69	71	73	75	78
Коэффициент старения (100°С, 72 ч): - по прочности - по относительному удлинению	0,45 0,34	0,50 0,39	0,52 0,40	0,49 0,37	0,54 0,38	0,56 0,40	0,61 0,41

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

Таблица 5

Влияние содержания волокнистой добавки на свойства вулканизатов на основе каучука СКМС-30 АРК

Наименование показателя	Без добавки	Хлопковое волокно (5 мм)		Вискозное волокно (5 мм)		Капроновое волокно (5 мм)	
		3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°С): - каучука	56	55	52	53	51	50	57
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	10,3	11,0	10,9	11,6	12,1	11,2	10,8
Условная прочность при растяжении, МПа	22,2	23,7	24,0	22,4	22,1	24,2	23,3
Относительное удлинение при разрыве, %	470	480	460	490	450	500	470
Твердость по Шору А, у. ед.	55	56	55	59	58	56	57
Сопротивление раздиру, кН/м	51	54	56	58	62	66	69
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	68	61	63	68	72	75	78
Коэффициент старения (100°С, 72 ч): - по прочности - по относительному удлинению	0,42 0,31	0,46 0,36	0,48 0,37	0,50 0,40	0,52 0,38	0,57 0,41	0,60 0,43

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

Таблица 6

Влияние содержания волокнистой добавки на свойства вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРКМ-15

Наименование показателя	Без добавки	Хлопковое волокно (5 мм)		Вискозное волокно (5 мм)		Капроновое волокно (5 мм)	
		3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука	3 кг/т каучука	7 кг/т каучука
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100°C): - каучука	53	52	53	53	50	51	54
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	11,2	12,0	11,5	12,2	13,0	11,9	12,5
Условная прочность при растяжении, МПа	22,7	23,1	22,0	22,9	23,2	21,8	23,4
Относительное удлинение при разрыве, %	480	505	490	500	470	510	520
Твердость по Шору А, у. ед.	52	53	55	54	59	56	58
Сопротивление раздиру, кН/м	50	53	55	58	62	67	71
Сопротивление многократному растяжению (100 %), тыс. циклов	65	66	61	68	72	74	77
Коэффициент старения (100°C, 72 ч): - по прочности - по относительному удлинению	0,38 0,29	0,40 0,34	0,42 0,35	0,48 0,38	0,54 0,41	0,58 0,39	0,61 0,42

Примечание: температура вулканизации 143°C; продолжительность 60 минут.

Таблица 1

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

Растворитель	Содержание волокнистой добавки (кг/т каучука) при длине 5 мм:							
	Без добавок		30		50		70	
	b	a	b	a	b	a	b	a
	Хлопковое волокно							
Толуол	-0,21	2,1	-0,27	2,5	-0,30	2,8	-0,31	2,9
Нефрас	-0,22	1,9	-0,28	2,1	-0,30	2,2	-0,32	2,4
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		2,3		2,5		2,6	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,7		5,8		5,9		6,1	
	Вискозное волокно							
Толуол	-0,21	2,1	-0,30	2,5	-0,32	2,7	-0,34	3,0
Нефрас	-0,22	1,9	-0,29	2,2	-0,32	2,3	-0,33	2,6
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		2,2		2,3		2,5	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,7		6,1		6,2		6,3	
	Капроновое волокно							
Толуол	-0,21	2,1	-0,35	2,7	-0,39	2,9	-0,40	3,1
Нефрас	-0,22	1,9	-0,29	2,9	-0,32	3,1	-0,34	3,3
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,0		2,1		2,2		2,4	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	5,7		5,9		6,2		6,3	

Примечание: кинетика набухания вулканизатов описывалась уравнением вида $Y = -b\tau + a$, 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. $Y = \lg(Q_{\max} - Q_{\tau})$, $a = \lg Q_{\max}$.

Таблица 2

Влияние содержания волокнистых добавок и природы растворителей на кинетику набухания вулканизатов на основе каучука СКМС-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	-0,23	2,3	-0,29	2,7	-0,31	2,8	-0,33	2,9
Нефрас	-0,21	1,9	-0,28	2,1	-0,30	2,2	-0,32	2,3
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,1		2,3		2,5		2,7	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	6,0		6,1		6,3		6,3	
	<i>Вискозное волокно</i>							
Толуол	-0,23	2,3	-0,32	2,7	-0,33	2,8	-0,34	3,0
Нефрас	-0,21	1,9	-0,30	2,4	-0,32	2,5	-0,34	2,6
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,1		2,2		2,4		2,5	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	6,0		6,1		6,3		6,4	
	<i>Капроновое волокно</i>							
Толуол	-0,23	2,3	-0,38	2,7	-0,40	3,0	-0,41	3,1
Нефрас	-0,21	1,9	-0,27	2,5	-0,33	2,8	-0,35	3,2
$1/Q_{\max}^{\text{тл}} \cdot 10^3$	2,1		2,3		2,4		2,6	
$1/Q_{\max}^{\text{нф}} \cdot 10^3$	6,0		6,2		6,5		6,6	

Примечание: кинетика набухания вулканизатов описывалась уравнением вида $Y = -b\tau + a$, 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. $Y = \lg(Q_{\max} - Q_{\tau})$, $a = \lg Q_{\max}$.

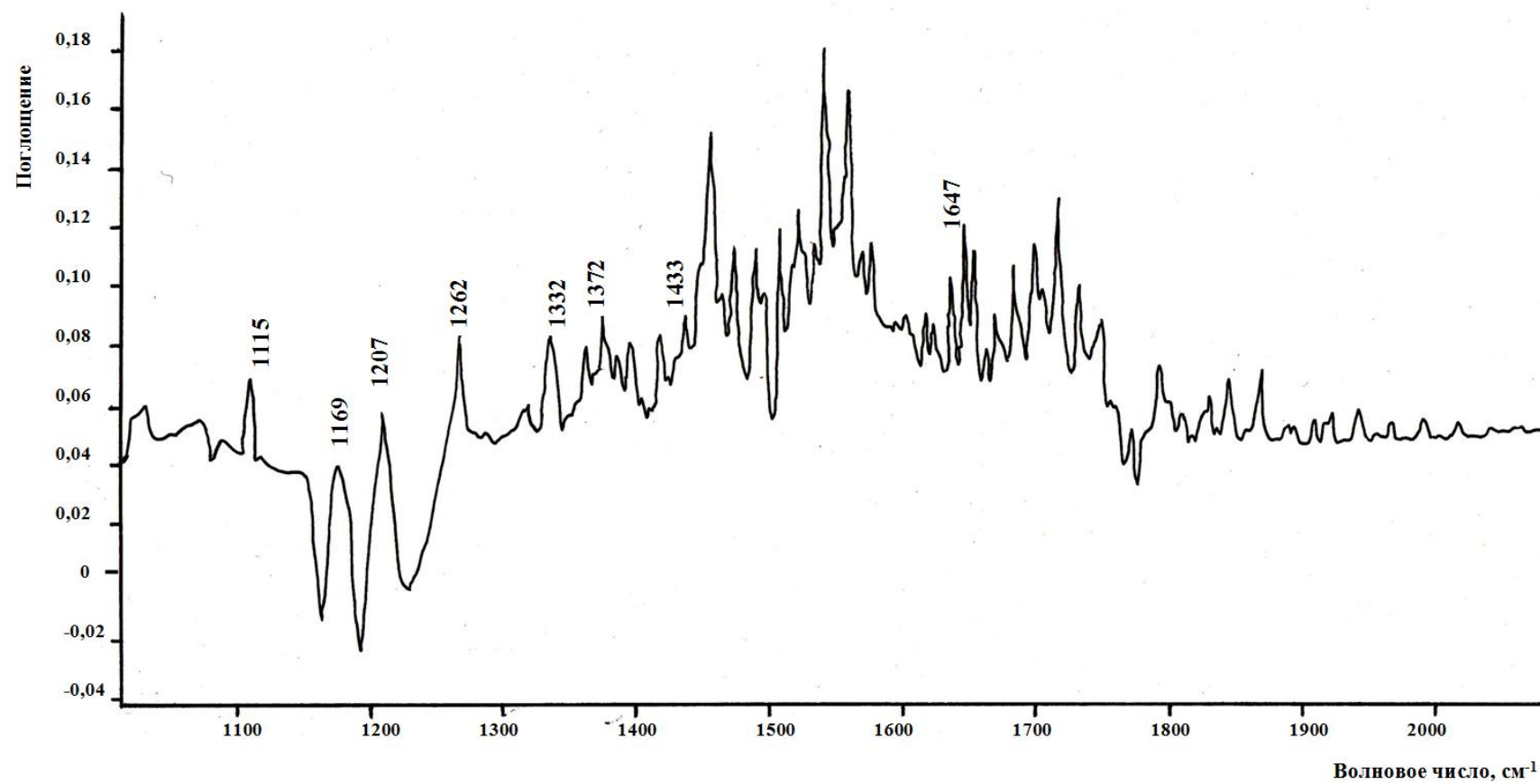


Рис. 1 - ИК-спектр, продукта взаимодействия стиролсодержащего олигомера, модифицированного МА с целлюлозой

Таблица 1

Влияние дозировки, состава ВОАД (хлопковое волокно – 5 кг/т каучука) и расхода коагулянта на завершенность выделения (%) каучука СКМС-30 АРК из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Содержание ВОАД, кг/т каучука:												
	без добавки	20				40				60			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25	15,1	21,5	18,3	20,2	22,1	22,1	19,8	22,0	22,9	20,1	19,2	23,9	23,5
50	28,1	43,6	33,2	39,6	40,9	42,9	37,0	43,2	42,7	43,8	40,1	46,6	43,2
75	60,9	72,6	65,9	75,0	76,1	74,6	68,0	77,1	77,9	76,1	71,8	78,2	79,0
100	85,0	90,1	87,9	90,2	90,8	90,6	89,1	91,2	92,3	91,0	89,4	94,2	93,2
125	91,0	94,3	92,2	95,2	96,0	94,9	93,8	96,5	97,1	94,7	94,7	96,5	97,8
150	93,1	96,2	95,8	98,1	98,5	97,8	95,8	98,4	99,0	97,5	96,2	99,3	99,0

Примечание: 1 – образец с ВОАД на основе масла ПН-6; 2 – образец с ВОАД на основе ССО;

3 – образец с ВОАД на основе ССО ГП; 4 – образец с ВОАД на основе ССО МА.

Таблица 2

Влияние дозировки, состава ВОАД (капроновое волокно – 5 кг/т каучука) и расхода коагулянта на завершенность выделения (%) каучука СКС-30 АРКМ-15 из латекса

Расход хлорида натрия, кг/т каучука	Содержание ВОАД, кг/т каучука:												
	без добавки	20				40				60			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
25	16,2	20,2	18,0	20,4	22,3	22,3	19,4	21,9	22,4	20,4	18,9	23,1	23,5
50	29,2	42,9	34,1	39,5	40,6	41,6	38,1	42,6	42,3	42,9	40,2	45,9	44,1
75	60,1	71,3	66,1	74,5	75,2	73,5	69,2	76,8	77,8	75,8	72,1	77,2	78,8
100	85,3	89,5	88,4	90,4	90,1	91,2	89,2	90,9	91,3	90,8	89,7	93,2	92,8
125	90,8	93,1	92,4	95,3	94,5	95,3	93,1	95,8	96,5	93,8	94,0	95,5	96,5
150	93,3	96,0	95,9	97,6	98,0	97,0	95,5	98,1	98,8	97,6	96,5	98,8	99,1

Примечание: 1 – образец с ВОАД на основе масла ПН-6; 2 – образец с ВОАД на основе ССО;

3 – образец с ВОАД на основе ССО ГП; 4 – образец с ВОАД на основе ССО МА.

Федеральное государственное
унитарное предприятие
«Ордена Ленина и ордена Трудового
Красного Знамени
научно-исследовательский институт
синтетического каучука
имени академика С.В. Лебедева»
(ФГУП «НИИСК»)
Воронежский филиал

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель директора

ФГУП «НИИСК»

к.х.н.

Ю.К. Гусев

2003 г.



394014, г. Воронеж, ул. Менделеева, 3Б

тел. 49-38-13; 49-38-02

Факс 49-38-79

№ _____
На № _____ от _____

А К Т

опытного испытания процесса выделения бутадиенстирольного
каучука из латекса с использованием волокнистых наполнителей

На пилотной установке опытного производства ФГУП «НИИСК»
в период с марта по май месяцы 2003 года проведена апробация
метода выделения бутадиенстирольного каучука из латекса с
использованием волокнистых наполнителей на основе хлопка, льна,
вискозы и капрона, разработанного Акатовой И.Н., Никулиным С.С.,
Корыстиным С.И.

Испытания показали, что введение волокнистого наполнителя в
каучук на стадии латекса положительно отражается на свойствах
получаемых вулканизатов. Отмечено повышение стойкости к
тепловому старению, сопротивлению многократным деформациям,
сопротивлению раздиру, эластичности по отскоку и твердости по
Шору.

Заведующий лабораторией № 3
ФГУП «НИИСК», к.х.н.

Кондратьев А.Н.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор ГОУВПО «ВГТА»
по науке, технике и производству
проф. С.Т. АНТИПОВ

« » июнь 2008 г.



УТВЕРЖДАЮ
Директор
ООО «РПИ КурскПром»
В.С. ФЕДИН

« » июнь 2008 г.



АКТ

испытания эластомерных композиций при приготовлении резиновой смеси

В апреле 2008 года в условиях заводской лаборатории ООО «РПИ КурскПром» были испытаны опытные партии эластомерных композиций при приготовлении резиновых смесей. Использование волокнополимерно-антиоксидантного композита, полученного на основе каучука СКС-30 АРК и раствора сополимера «СТАМ» с введением волокнистого наполнителя (см. патент РФ № 2291158 «Способ получения наполненного бутадиен-стирольного каучука», опубл. 10.01.2007. Бюл. № 1) позволяет уменьшить потери каучука и повышает физико-механические показатели вулканизатов.

Эластомерные композиции, представленные для испытания ГОУВПО «ВГТА», получали выделением после коагуляции крошки каучука СКС-30 АРК, наполненным низкомолекулярным полимерным материалом (НПМ) и волокнистым наполнителем с последующей сушкой при температуре 80-85 °С.

В процессе изготовления резиновых смесей на вальцах технологических трудностей отмечено не было, при этом сокращается процесс приготовления резиновой смеси на 5-7 мин. Поверхность смесей после обработки была гладкая и мелкорованая.

Испытания контрольного (полученного с использованием масла ПН-6 без волокна) и опытных (на основе эластомерных композиций) образцов резиновых смесей позволили установить, что наполнение на стадии латекса способствует улучшению обрабатываемости материалов на вальцах и повышению физико-механических показателей вулканизатов на их основе.

Считаем, целесообразным проведение расширенных испытаний и при условии положительного результата организовать внедрение эластомерных композиций при приготовлении резиновых смесей.

От ГОУВПО «ВГТА»:

доцент, к.т.н. Филимонова О.Н.

доцент, к.т.н. Пугачева И.Н.

От ООО «РПИ КурскПром»

начальник лаборатории,

Долматова В.И.

ст. инж. Шевченко Г.А.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор ГОУВПО «ВГТА»
по науке, технике
и производству
проф. Антипов С.Т.
« » апрель 2009 г.



УТВЕРЖДАЮ
Технический директор
ООО «НТ - новые технологии»
Резанов А.Д.
« » апрель 2009 г.



АКТ
испытания эластомерных композиций
в рецептуре резиновых смесей общего назначения

В марте-апреле 2009 года в условиях заводской лаборатории были испытаны опытные партии эластомерных композиций с добавками, рекомендованными ГОУВПО «ВГТА».

Резиновые смеси получали наполнением каучука СКС-30 АРК низкомолекулярным полимерным материалом (НПМ) на основе кубового остатка очистки возвратного толуола производства полибутадиена, модифицированным малеиновым ангидридом и волокнистым наполнителем с последующей сушкой при температуре 80-85 °С.

Испытаниями контрольного (полученного без наполнения) и опытных (на основе эластомерных композиций) образцов вулканизатов позволили установить, что наполнение на стадии латекса способствует более равномерному распределению волокнополимерного наполнителя в объеме каучука.

Использование волокно-полимерно-антиоксидантного композита, полученного на основе СКС-30 АРК и НПМ, модифицированного малеиновым ангидридом с введением волокнистого наполнителя позволяет уменьшить долю каучука в композиции и улучшить такие показатели вулканизатов как: относительное удлинение при разрыве (до 20 %); твердость (до 45 %), сопротивление раздиру (до 25 %) и устойчивость к термоокислительному воздействию (до 30 %).

От ГОУВПО «ВГТА»
доцент, к.т.н. Пугачева И.Н.
доцент, к.т.н. Черных О.Н.
профессор, д.т.н. Никулин С.С.



От ООО «НТ – новые технологии»
Начальник цеха Лазарев Н.А.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «Гранат»

 Грачева Н.Ю.

«27» июня 2013 г.



А к т

о проведении испытаний в опытных масштабах
по использованию каучука СКС-30 АРК
для приготовления резин, используемых в производстве
подошв и набоек для обуви

На предприятии ООО «Гранат» в период с февраля по июнь 2013 г. были проведены испытания по использованию каучука СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ 15, содержащего волокнистые добавки для приготовления подошв и набоек для обуви. Проведенные испытания показали, что образцы резин приготовленных из представленных образцов каучука СКС-30 АРК обладали повышенными эксплуатационными показателями и не уступали итальянским и китайским образцам. Для проведения испытаний в промышленных масштабах были изготовлены подошвы и набойки для женской обуви в количестве 1000 шт.

Технический директор ООО «Гранат»



С.В. Пронин

От авторов



С.С. Никулин



И.Н. Пугачева



Н.С. Никулина

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И
БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
«ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ»**

АККРЕДИТОВАННЫЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ЦЕНТР

Юридический адрес: 394038, г. Воронеж,
ул. Космонавтов, 21
Телефон, факс: 2637761, 2636228,
e-mail: san@sanep.vrn.ru
ОКПО 75929854, ОГРН 1053600128889
ИНН/КПП 3665049241/366501001

Аттестат аккредитации
№ГСЭН.RU. ЦОА.037 от «03» апреля 2007г.
Зарегистрирован в Госреестре:
№РОСС RU. 0001.510125 «03» апреля 2007г.
Действителен до «03» апреля 2012г.
Свидетельство об аккредитации №9-АК от 26.02.2010г.
Действительно до 26.02.2015г.

**ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ №11515п
ОТ «29» ноября 2011г.**

НАИМЕНОВАНИЕ ПРОБЫ (ОБРАЗЦА): Кислый порошкообразный наполнитель,
полученный из целлюлозного волокна

ЗАКАЗЧИК (НАИМЕНОВАНИЕ, ЮРИДИЧЕСКИЙ АДРЕС): Пугачева И.Н., г.Воронеж, бульвар Победы,
д.16, кв.78

ДАТА И ВРЕМЯ ОТБОРА ПРОБЫ (ОБРАЗЦА): 25.11.11г, 12-10

ДАТА И ВРЕМЯ ДОСТАВКИ ПРОБЫ (ОБРАЗЦА): 25.11.11г, 13-20

ДАТА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ: 25.11.11г- 29.11.11г

ЦЕЛЬ ОТБОРА: на соответствие МР №29 ФЦ/2688-03 «Экспресс-метод оценки токсичности проб
воздуха по водорастворимому компоненту с использованием в качестве тест-объекта спермы
крупного рогатого скота»

**ЮРИДИЧЕСКОЕ ЛИЦО, ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬ ИЛИ ФИЗИЧЕСКОЕ ЛИЦО,
У КОТОРОГО ОТБИРАЛИСЬ ПРОБЫ (ОБРАЗЦЫ):** -

ОБЪЕКТ, ГДЕ ПРОИЗВОДИЛСЯ ОТБОР ПРОБЫ (ОБРАЗЦА): кафедра инженерной экологии и
техногенной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий

КОД ПРОБЫ (ОБРАЗЦА) **БР 11515-50п**

ИЗГОТОВИТЕЛЬ: кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности Воронежского
государственного университета инженерных технологий

ДАТА ИЗГОТОВЛЕНИЯ: эксперимент

ОБЪЕМ ПАРТИИ: -

ТАРА, УПАКОВКА: -

НД НА МЕТОДИКУ ОТБОРА: -

УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ: -

УСЛОВИЯ ХРАНЕНИЯ: -

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ: проба отобрана Пугачевой И.Н., доставлена в количестве 20г.
Отбор по договору №2274р от 25.11.2011г. Акт отбора образцов (проб) №2274 от 25.11.2011г.

Лицо ответственное за оформление данного протокола:

Руководитель (Заместитель) ИЛЦ:
М.П.

 Коробейникова Е.М.
Попова Т.А.

общее количество страниц 2; страница 1

КОД ПРОБЫ (ОБРАЗЦА):

БР 11515-50п

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований	Величина допустимого уровня	Единицы измерени я	НД на методы исследований
1	2	3	4	5	6
1	Индекс токсичности	101,5	80-120	%	МР №29 ФЦ/2688-03

Исследования проводили:

Должность	Ф.И.О.	Подпись
Врач-лаборант	Виноградов	

ВЫВОД: Представленный образец по проверенным показателям безопасности соответствует МР №29 ФЦ/2688-03 «Экспресс-метод оценки токсичности проб воздуха по водорастворимому компоненту с использованием в качестве тест-объекта спермы крупного рогатого скота»

Заведующий лабораторией
профилактической токсикологии:

Подпись

Храпов Р.Ю.

Протокол №11515п

общее количество страниц 2; страница 2

Протокол характеризует исключительно испытанный образец (пробу)
и не может быть частично воспроизведен без согласия ИЛЦ

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И
БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
«ЦЕНТР ГИГИЕНЫ И ЭПИДЕМИОЛОГИИ В ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ»**

АККРЕДИТОВАННЫЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ЦЕНТР

Юридический адрес: 394038, г. Воронеж,
ул. Космонавтов, 21
Телефон, факс: 2637761, 2636228,
e-mail: san@sanep.vrn.ru
ОКПО 75929854, ОГРН 1053600128889
ИНН/КПП 3665049241/366501001

Аттестат аккредитации
№ГСЭН.RU. ЦОА.037 от «03» апреля 2007г.
Зарегистрирован в Госреестре:
№РОСС RU. 0001.510125 «03» апреля 2007г.
Действителен до «03» апреля 2012г.
Свидетельство об аккредитации №9-AK от 26.02.2010г.
Действительно до 26.02.2015г.

**ПРОТОКОЛ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ №11516п
ОТ «29» ноября 2011г.**

НАИМЕНОВАНИЕ ПРОБЫ (ОБРАЗЦА): Нейтральный порошкообразный наполнитель,
полученный из целлюлозного волокна

ЗАКАЗЧИК (НАИМЕНОВАНИЕ, ЮРИДИЧЕСКИЙ АДРЕС): Пугачева И.Н., г.Воронеж, бульвар Победы,
д.16, кв.78

ДАТА И ВРЕМЯ ОТБОРА ПРОБЫ (ОБРАЗЦА): 25.11.11г, 12-10

ДАТА И ВРЕМЯ ДОСТАВКИ ПРОБЫ (ОБРАЗЦА): 25.11.11г, 13-20

ДАТА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ: 25.11.11г- 29.11.11г

ЦЕЛЬ ОТБОРА: на соответствие МР №29 ФЦ/2688-03 «Экспресс-метод оценки токсичности проб
воздуха по водорастворимому компоненту с использованием в качестве тест-объекта спермы
крупного рогатого скота»

**ЮРИДИЧЕСКОЕ ЛИЦО, ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬ ИЛИ ФИЗИЧЕСКОЕ ЛИЦО,
У КОТОРОГО ОТБИРАЛИСЬ ПРОБЫ (ОБРАЗЦЫ):** -

ОБЪЕКТ, ГДЕ ПРОИЗВОДИЛСЯ ОТБОР ПРОБЫ (ОБРАЗЦА): кафедра инженерной экологии и
техногенной безопасности Воронежского государственного университета инженерных технологий

КОД ПРОБЫ (ОБРАЗЦА) БР 11516-50п

ИЗГОТОВИТЕЛЬ: кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности Воронежского
государственного университета инженерных технологий

ДАТА ИЗГОТОВЛЕНИЯ: эксперимент

ОБЪЕМ ПАРТИИ:

ТАРА, УПАКОВКА: -

НД НА МЕТОДИКУ ОТБОРА: -

УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ: -

УСЛОВИЯ ХРАНЕНИЯ: -

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ: проба отобрана Пугачевой И.Н., доставлена в количестве 20г.
Отбор по договору №2274р от 25.11.2011г. Акт отбора образцов (проб) №2274 от 25.11.2011г.

Лицо ответственное за оформление данного протокола:

Руководитель (Заместитель) ИЛЦ:
М.П.



Коробейникова Е.М.

Попова Т.А.

общее количество страниц 2; страница 1

КОД ПРОБЫ (ОБРАЗЦА):

БР 11516-50п

№ п/п	Определяемые показатели	Результаты исследований	Величина допустимого уровня	Единицы измерени я	НД на методы исследований
1	2	3	4	5	6
1	Индекс токсичности	102,8	80-120	%	МР №29 ФЦ/2688-03

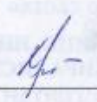
Исследования проводили:

Должность	Ф.И.О.	Подпись
Врач-лаборант	Виноградов	

ВЫВОД: Представленный образец по проверенным показателям безопасности соответствует МР №29 ФЦ/2688-03 «Экспресс-метод оценки токсичности проб воздуха по водорастворимому компоненту с использованием в качестве тест-объекта спермы крупного рогатого скота»

Заведующий лабораторией
профилактической токсикологии:

Подпись


Храпов Р.Ю.

Протокол №11516п

общее количество страниц 2; страница 2

Протокол характеризует исключительно испытанный образец (пробу)
и не может быть частично воспроизведен без согласия ИЛЦ



АКТ ВНЕДРЕНИЯ

теоретических и экспериментальных результатов диссертационной работы
Пугачевой И.Н. в учебный процесс
кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности

Наименование методических разработок:	1. Учебная научно-исследовательская работа студентов. Учебное пособие.
Автор методических разработок:	2. Практикум по коллоидной химии латексов. Учебное пособие с грифом УМО РАЕ. От ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»: - доцент Пугачева И.Н. - профессора Никулин С.С., Филимонова О.Н., Корыстин С.И. - доценты Енютина М.В., Кудрина Г.В. От ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»: - доцент Пояркова Т.Н.
Наименование специальностей:	1. 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».
Наименование направлений:	1. 280200 «Защита окружающей среды» 2. 280200 «Защита окружающей среды» 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» 020100 «Избранные главы физико-химии полимеров и латексов» 020101 «Синтез и физико-химические свойства полимеров и их дисперсий»

Наименование дисциплин Учебная научно-исследовательская работа
учебного процесса студентов.

Дата внедрения:

Технология основных производств

1. «02» набтр 2009 г.

2. «24» мвд 2011 г.

Выводы и рекомендации:

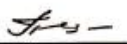
Методические разработки внедрены в учебный процесс кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», и используются студентами очной и заочной формы обучения при выполнении лабораторных работ, научно-исследовательских работ и выпускных квалификационных работ.

Авторы разработок:

Доцент
кафедры ИЭ и ТБ

Проректор по учебной
работе, проф.

 Г.В. Попов

 И.Н. Пугачева

Проректор по науке,
технике
и производству,
проф.

 С.Т. Антипов



Autonomous nonprofit organization
International research institute
Автономная некоммерческая организация
Международный исследовательский институт
Научно-внедренческий центр
109147, г. Москва, ул. Марксистская, д. 5, стр. 1
115563, г. Москва, а/я 77, Международный исследовательский институт
Тел. +7-495-509-67-82
E-mail: info@mii-nauka.com; http://www.mii-nauka.com
ОКПО 89659236, ОГРН 1087799038205, ИНН/КПП 7709442266/770901001

На № 26.01.2012 г. № 12/02-17-63 от _____

По месту требования

АКТ
о внедрении результатов
диссертационного исследования и их апробации

Настоящим актом подтверждается, что положения и результаты диссертационного исследования Пугачевой И.Н. внедрены в научную и проектную деятельность Научно-внедренческого центра Международного исследовательского института.

Апробация результатов диссертационного исследования осуществлялась в форме выступления на III Международной научной конференции «Актуальные проблемы народнохозяйственного комплекса: инновации и инвестиции» (г. Москва, 26 января 2012 г.) с докладом на тему: «Технические и технологические аспекты в производстве наполненных эмульсионных каучуков».

Научный руководитель
Научно-внедренческого центра
Международного исследовательского института
доктор экономических наук,
профессор



А. Ю. Коваленко



Autonomous nonprofit organization
International research institute
Автономная некоммерческая организация
Международный исследовательский институт
Научно-внедренческий центр
109147, г. Москва, ул. Марксистская, д. 5, стр. 1
115563, г. Москва, а/я 77, Международный исследовательский институт
Тел. +7-495-509-67-82
E-mail: info@mii-nauka.com; http://www.mii-nauka.com
ОКПО 89659236, ОГРН 1087799038205, ИНН/КПП 7709442266/770901001

На № 26.02.2013 г. № 13/02-19-28 от

По месту требования

АКТ
о внедрении результатов
диссертационного исследования и их апробации

Настоящим актом подтверждается, что положения и результаты диссертационного исследования Пугачевой И.Н., Черных О.Н., Никулина С.С., Шульгиной Ю.В., Бурцевой Д.В., Логиновой И.А. внедрены в научную и проектную деятельность Научно-внедренческого центра Международного исследовательского института.

Апробация результатов диссертационного исследования осуществлялась в форме выступления на V Международной научной конференции «Актуальные проблемы народнохозяйственного комплекса: инновации и инвестиции» (г. Москва, 26 февраля 2013 г.) с докладом на тему: «Применение солей олова и алюминия в технологическом процессе получения эмульсионных каучуков».

Научный руководитель
Научно-внедренческого центра
Международного исследовательского института
доктор экономических наук,
профессор



А. Ю. Коваленко



а

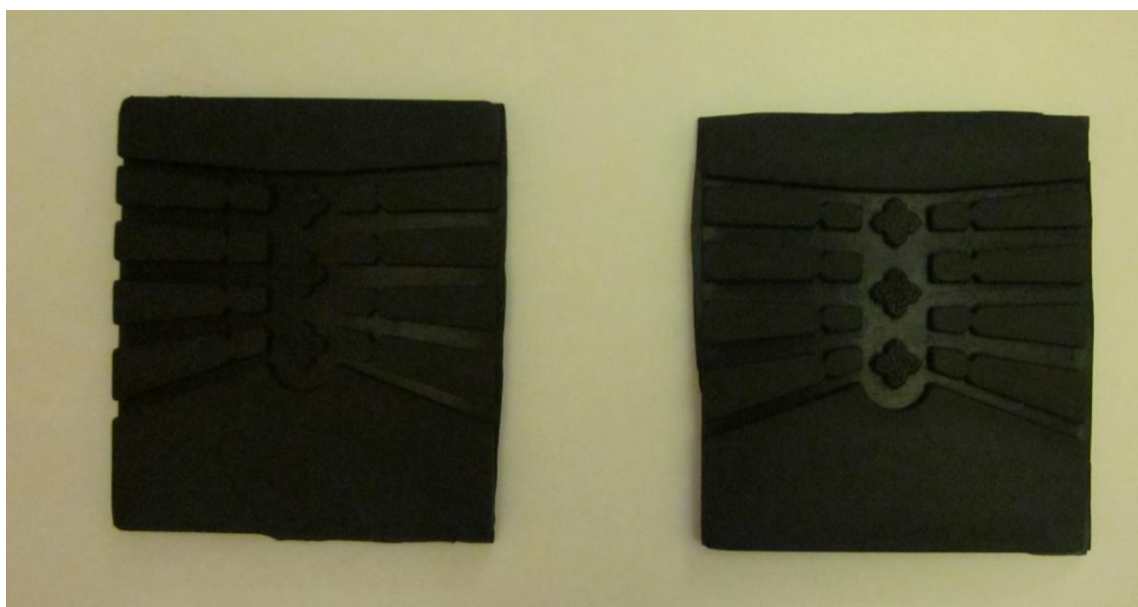


б

Образцы бильных пальцев для ошипа кур

а – из эмульсионного каучука, импортного производства;

б – из эмульсионного каучука, полученного по разработанной технологии



а

б

Набойки для женской обуви

а – из эмульсионного каучука, импортного производства,

б – из эмульсионного каучука, полученного по разработанной технологии