УДК 678.762.2

ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ - НАПОЛНИТЕЛИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Никулин С.С., Черных О.Н., Акатова И.Н.
Воронежская государственная лесотехническая академия, Воронеж

Рассмотрен вопрос получения модифицированного высокотемпературным воздействием в присутствии гидропероксида пинана олигомерного продукта из отходов производства СК. Исследован процесс получения водноолигомерноантиоксидантной дисперсии на его основе. Проведена оценка влияния добавки данной дисперсии на процесс выделения каучука из латекса.

Производство эмульсионных каучуков занимает одно из ведущих мест в мировой промышленности [1-4] и активно развивается. Увеличивается ассортимент выпускаемых каучуков. В последние годы повышенный интерес проявляется к введению различных наполнителей в каучуки, получаемые методом эмульсионной (со)полимеризации. В качестве таких дешевых и доступных наполнителей могут служить низкомолекулярные полимерные материалы (НПМ) полученные из отходов и побочных продуктов нефтехимии [5,6]. Возможность применения таких НПМ в производстве эмульсионных каучуков показана в работах [7,8]. Недостатком процесса, предложенного в работах [7,8] является то, что для получения водно-полимерной дисперсии используется углеводородный раствор НПМ, что приводит к необходимости проведения отгонки углеводородного растворителя из получаемой дисперсии. Это приводит к усложнению технологического процесса и снижению его эффективности и появляется новая проблема, связанная с улавливанием и переработкой углеводородных растворителей. Устранить или снизить содержание углеводородного растворителя в процессе приготовления водно-полимерной дисперсии представляется возможным за счет снижения молекулярной массы полимерных материалов и перевод их из твердого в жидкое, маслообразное состояние. Примером может служить термическое или термоокислительное воздействие на полимерный материал полученный из отходов и побочных продуктов нефтехимии.

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния на процесс выделения каучука из латекса стиролсодержащего НПМ, синтезированного на основе кубового остатка ректификации толуола производства полибутадиена, и подвергнутого высокотемпературному воздействию в присутствии гидропероксида пинана (ГП) с последующим приготовлением на его основе водноолигомерной дисперсии, и её использованием в процессе получения эмульсионных каучуков

На первом этапе определено влияние высокотемпературного воздействия (100±2 ^{o}C) на стиролсодержащий низкомолекулярный полимерный материал (СНПМ), синтезированный из побочных продуктов производства полибутадиена ГП.

Высокотемпературное воздействие в присутствии ГП на СНПМ, сопровождается снижением молекулярной массы в первые 15-18 часов процесса и последующим её повышением. Это связано с тем, что после достижения некоторого критического значения молекулярной массы в системе начинают доминировать процессы структурирования, приводящие к повышению молекулярной массы и, соответственно, вязкости получаемой системы. Кислотное число при этом повышалось с 0,4-0,6 до 2,3-3,0 мг КОН/100 г.

Анализ показателей, полученного в этих условиях, модифицированного сополимера показывает, что в получаемом продукте резко снижается содержание высокомолекулярных фракций и повышается доля фракций с невысокой молекулярной массой, снижается полидисперсность. Полученный продукт представляет собой маслообразную, при нормальных условиях, жидкость темно-коричневого цвета, приближающуюся по своим свойствам к техническим маслам, которые широко используются в производстве маслонаполненных каучуков, и может быть использована при получении водноолигомерной дисперсии (эмульсии).

Установлено, что применение для диспергирования в водной фазе исходного СНПМ, а также масла ПН-6 не привело к получению стабильной эмульсии. Это связано с тем, что данные продукты обладали повышенной вязкостью, и для хорошего их диспергирования необходимо было бы применять более специфичное оборудование. Для получения эмульсии обладающей стабильностью в исходный СНПМ и масло ПН-6 вводили 20 % растворителя - толуола.

Диспергирование в водной фазе СНПМ подвергнутого высокотемпературному воздейст-

вию в присутствии ГП не требует дополнительного применения углеводородного растворителя, так как получаемые олигомерные продукты, представляют собой маслообразные жидкости, обладающие хорошей подвижность и включающие кислородсодержащие функциональные группы, повышающие его сродство к водной фазе. Эмульсия, полученная на основе данного олигомера, обладала хорошей устойчивостью к расслоению.

Диспергирование проводили следующим образом.

В емкость для диспергирования загружали 20 г продукта и вводили 50 г водной фазы, содержащей канифольное мыло и лейканол. Диспергирование проводили при постоянном перемешивании в присутствии эмульгаторов в течение 3-5 часов при температуре 50-60 ^{0}С. Из полученной эмульсии под вакуумом отгоняли растворитель (где он присутствовал). Сухой остаток по данным гравиметрического анализа составлял 32-39 %.

Эмульсия с удовлетворительной устойчивостью к расслоению может быть получена при содержании эмульгатора - канифольного мыла ~ 6,0 %, лейканола ~ 0,5 % на дисперсную фазу.

В ранее опубликованных работах [7,8] была показана возможность применения НПМ на основе отходов нефтехимии для приготовления не только воднополимерной дисперсии, но и воднополимерноантиоксиданитной дисперсии с последующим её вводом в латекс бутадиен-стирольного каучука. Базируясь на полученных выше положительных результатах с использованием вышеприведенной рецептуры была приготовлена водноолигомерноантиоксидантная эмульсия (ВОАЭ) с использованием антиоксидантов аминного или фенольного типа. То есть сначала готовилась смесь, состоящая из олигомера, растворителя и антиоксиданта, с последующим приготовлением на их основе стабильной ВОАЭ и дальнейшем ее введении на стадии латекса в эмульсионный каучук.

На втором этапе приготовленная ВОАЭ смешивалась с каучуковым латексом СКС-30 АРК и полученная смесь подвергалась коагуляции по общепринятой методике [9] с использованием в качестве коагулирующего агента 24 % водного раствора хлорида натрия и подкисляющего агента 1,0-2,0 % водного раствора серной кислоты. Коагуляцию проводили при температуре 60-65 ^{0}С. Образующийся коагулюм отделяли от серума, промывали теплой водой и обезвоживали в сушильном шкафу при температуре 75-80 ^{0}С до постоянной величины потери массы.

Содержание СНПМ, олигомерного материала, а также масла ПН-6 в каучуковой матрице выдерживалось постоянным – 2,0; 4,0; 6,0 % на каучук, а антиоксидантов - согласно требованиям ГОСТ 15627-79.

На рис. 1 представлена зависимость влияния дозировки ВОАЭ и расхода хлорида натрия на массу образующегося коагулюма.

Анализ экспериментальных данных показал, что дополнительное использование приведенных выше продуктов приводит к увеличению массы образующегося коагулюма и позволяет достичь равномерного распределения наполнителя в его объеме. Математическая обработка экспериментальных данных на ЭВМ позволила получить уравнения, описывающие влияние дозировки ВОАЭ и расхода хлорида натрия на массу образующегося коагулюма (Y, мас. %).

$Y_0 = 68{,}7 - 4{,}24 \cdot x + 0{,}104 \cdot x^2 - 8{,}036 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 2{,}048 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

Дозировка 2 % мас. на каучук

$Y_1 = 61{,}75 - 3{,}848 \cdot x + 0{,}1 \cdot x^2 - 8{,}006 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 2{,}096 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

$Y_2 = 38{,}68 - 2{,}307 \cdot x + 0{,}074 \cdot x^2 - 6{,}327 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 1{,}712 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

$Y_3 = 41{,}67 - 4{,}22 \cdot x + 0{,}07 \cdot x^2 - 5{,}871 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 1{,}563 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

Дозировка 4 % мас. на каучук

$Y_1 = 50{,}62 - 3{,}04 \cdot x + 0{,}084 \cdot x^2 - 6{,}818 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 1{,}787 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

$Y_2 = 43{,}1 - 2{,}52 \cdot x + 0{,}08 \cdot x^2 - 6{,}825 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 + 1{,}867 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

$Y_3 = 45{,}38 - 2{,}665 \cdot x + 0{,}082 \cdot x^2 - 7{,}018 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 1{,}975 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

Дозировка 6 % мас. на каучук

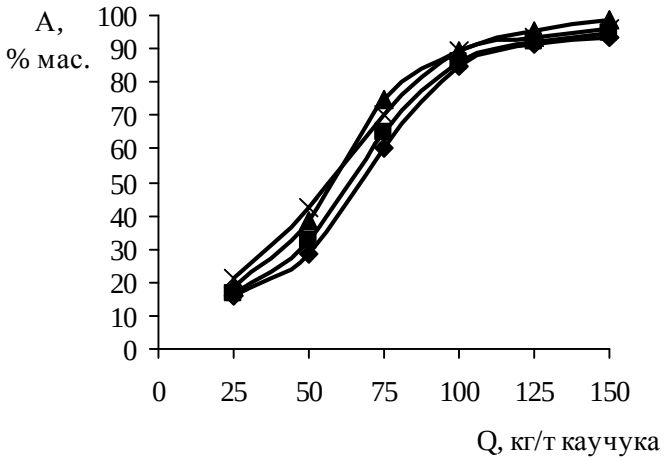
$Y_1 = 43{,}52 - 2{,}56 \cdot x + 0{,}077 \cdot x^2 - 6{,}338 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 1{,}68 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

$Y_2 = 31{,}80 - 1{,}633 \cdot x + 0{,}062 \cdot x^2 - 5{,}447 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 1{,}493 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

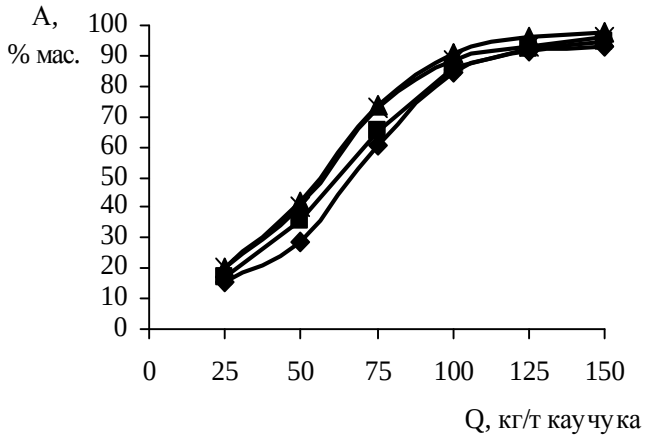
$Y_3 = 44{,}017 - 2{,}795 \cdot x + 0{,}088 \cdot x^2 - 7{,}602 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 2{,}096 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

где Y_0 - без ВОАЭ (стандартный); Y_1 - ВОАЭ на основе СНПМ; Y_2 - ВОАЭ на основе олигомера подвергнутого обработке гидропероксида пинана; Y_3 - ВОАЭ на основе масла ПН-6.

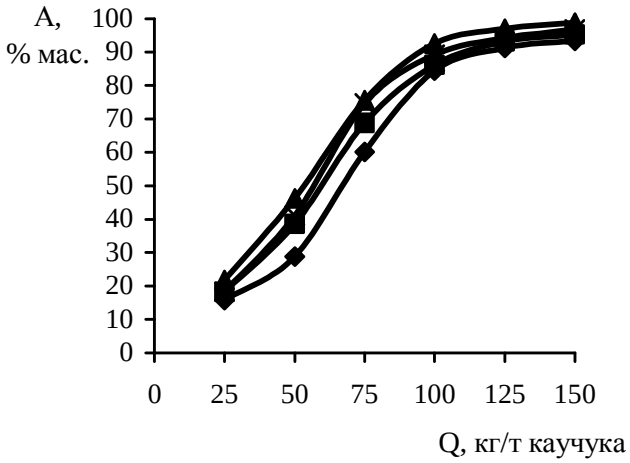
На основе проведенных исследований можно сделать вывод о возможности приготовления водноолигомерноантиоксидантной дисперсии на основе олигомера подвергнутого высокотемпературной обработке гидропероксидом и использования ее в производстве эмульсионных каучуков, что в дальнейшем должно положительно отразиться на физико-механических показателях вулканизатов получаемых на основе каучука СКС-30 АРК.



а



б



в

♦--без ВОАЭ (стандартный); ■--ВОАЭ на основе СНПМ; ▲--ВОАЭ на основе олигомера подвергнутого обработке гидропероксида пинана; х--ВОАЭ на основе масла ПН-6.

а – дозировка ВОАЭ 2 % мас. на каучук; б – дозировка ВОАЭ 4 % мас. на каучук; в – дозировка ВОАЭ 6 % мас. на каучук

Рисунок 1. Влияние дозировки ВОАЭ и расхода хлорида натрия (Q, кг/т каучука) на массу образующегося коагулюма (А, % мас.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. // М.: Химия, 1976, 240 с.

2. Еркова Л.Н., Чечик О.С. Латексы. // Л.: Химия, 1983, 224 с.

3. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антоно-вич Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. // Л.: Химия, 1987, 424 с.

4. Технология резиновых изделий: Учеб. пособие для вузов /Ю.А.Аверко-Антонович, Р.Я.Омельченко, Н.А.Охотина, Ю.Р.Эбич; Под ред. П.А. Кирпичникова. // Л.: Химия, 1991, 352 с.

5. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств - сырье для органического синтеза / Никулин С.С., Шеин В.С., Злотский С.С., Черкашин М.И., Рахманкулов Д.Л. // М.: Химия, 1989, 240 с.

6. Никулин С.С., Бутенко Т.Р., Рыльков А.А., Фазлиахметов Р.Г., Фурер С.М. Перспективы использования кубовых остатков производства виниларомaтических мономеров. // М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1996, 64 с.

7. Филимонова О.Н., Никулин С.С., Седых В.А., Хохлова О.Н.// Производство и использование эластомеров, 2001, N 1, С. 3-9.

8. Филимонова О.Н., Никулин С.С., Седых В.А., Хохлова О.Н. //Каучук и резина, 2003, N 3, С. 13-16.

9. Лазарев С.Я., Рейсхфельд В.О., Еркова Л.Н. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. // Л.: Химия, 1986, 224 с.

Abstract “OLIGOMERS ON BASIS COLLATERAL PRODUCTS OF MANUFACTURE OIL FILLS OF BUTADIENE-STYRENE RUBBERS”

Author Nikulin S.S., Chernyx O. N., Akatova I.N.

Voronezh state lesotecnhical academy

The question of reception modification hight-temperature impact in presence hydroperoxid oligomer product from collateral products of manufacture SK is considered. The process of reception wateroligomer-antioxidante dispersion on its bases is investigated. It has been estimated this addition dispersion influence on process extraction rubber of latex.