УДК 678.762.2

# НАПОЛНЕНИЕ БУТАДИН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА НА СТАДИИ ЛАТЕКСА ОЛИГОМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ

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

**Рассмотрен вопрос получения малеинизированного низкомолекулярного полимера из побочных продуктов производства СК. Исследован процесс получения водносополимерной дисперсии на его основе. Проведена оценка влияния малеинизированного стиролсодержащего полимерного продукта на процесс выделения каучука из латекса.**

Полимеры, получаемые методом эмульсионной (со)полимеризации занимают одно из ведущих мест в мировой промышленности [1-3,7].

В опубликованных работах [5,6] показано, что на основе отходов и побочных продуктов нефтехимических производств (со)полимеризацией их со стиролом в растворе или массе в присутствии как ионных, так и радикальных инициаторов могут быть получены полимерные материалы с высоким выходом. Данные полимерные материалы находят применение в композиционных составах, лакокрасочных материалах. Перспективным направлением использования данных полимерных материалов является получение на их основе искусственных водных дисперсий, основанное на тонком механическом диспергировании раствора полимера в водной фазе, содержащей в качестве стабилизаторов поверхностно-активные вещества (ПАВ), с последующей отгонкой растворителя и вводом полученной дисперсии в латекс на завершающей стадии процесса выделения. Возможность такой модификации бутадиен-стирольных латексов показана в работах [8,9].

Существенным недостатком процесса, предложенного в работах [8,9] является то, что для диспергирования используется углеводородный раствор низкомолекулярного полимерного материала с концентрацией 50-70 %. Это приводит к появлению новой, дополнительной стадии - отгонки углеводородного растворителя из получаемой водно-полимерной дисперсии. Применение углеводородного растворителя в процессе получения воднополимерной дисперсии базируется на том, что полимерные материалы, полученные из отходов нефтехимии, представляют собой твердые вещества при обычных условиях. Поэтому перевод их в жидкую фазу включает в себя дополнительную стадию растворения. Это несколько усложняет процесс и снижает его эффективность. Кроме того, появляется новая проблема, связанная с улавливанием и переработкой данных растворителей. Устранить или снизить содержание углеводородного растворителя в процессе приготовления воднополимерной 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.

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния на процесс выделения каучука из латекса модифицированных малеиновым ангидридом, стиролсодержащих низкомолекулярных полимерных материалов (олигомеров), синтезированных на основе кубового остатка ректификации толуола производства полибутадиена, с последующим получением на их основе водно-олигомерной дисперсии.

На первом этапе определено влияние высокотемпературного воздействия (160±2 $^0$C) на стиролсодержащий низкомолекулярный полимерный материал (СНПМ), синтезированный из побочных продуктов производства полибутадиена, в присутствии малеинового ангидрида (МА). Проведенными исследованиями установлено, что оптимальными условиями модифицирующего воздействия являются: продолжительность процесса 18-20 часов, дозировка малеинового ангидрида 3 % на полимер.

Анализ показателей, полученного в этих условиях, модифицированного сополимера по данным гель-проникающей хроматографии 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 жидкость при нормальных условиях, приближающуюся по своим свойствам к техническим маслам, которые широко используются в производстве маслонаполненных каучуков, и может быть использована при получении водно-олигомерной дисперсии (эмульсии).

Стабильная эмульсия на основе модифицированного полимерного материала была получена в присутствии эмульгаторов на установке оборудованной высокоскоростной мешалкой.

Предварительные исследования показали, что применение для диспергирования в водной фазе немодифицированного СНПМ, а также масла ПН-6 без растворителя 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 немодифицированный СНПМ и масло ПН-6 вводили 20 % растворителя - толуола.

Диспергирование в водной фазе СНПМ, модифицированного МА не требует дополнительного применения углеводородного растворителя, так как получаемые олигомерные продукты, представляют собой маслообразные жидкости, включающие кислородсодержащие функциональные группы, которые повышают их сродство к водной фазе. Эмульсии, полученные на основе модифицированных олигомеров, обладали 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. Гомогенизацию (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 %.

Установлено, что такая эмульсия с достаточной однородностью и удовлетворительной устойчивостью к расслоению может быть получена при содержании эмульгатора - канифольного мыла ~ 6,0 %, лейканола ~ 0,5 % на дисперсную фазу. Понижение дозировки канифольного мыла до 5,0 % и менее приводит к снижению стабильности получаемой дисперсной системы.

В ранее опубликованных работах [8,9] была показана возможность применения полимерных материалов на основе отходов нефтехимии для приготовления не только воднополимерной дисперсии, но и воднополимерноантиоксиданитной дисперсии с последующим её вводом в латекс бутадиен-стирольного каучука на завершающей стадии процесса выделения. Базируясь на полученных выше положительных результатах, была приготовлена с применением вышеприведенной рецептуры 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, с последующим ее введением в латекс бутадиен-стирольного каучука. С этой целью в модифицированный СНПМ вводили расчетные количества антиоксидантов и перемешивали до однородного состояния. После чего на основе полученной смеси готовили водную эмульсию вышеприведенного состава. Отмечено, что стабильная эмульсия на основе модифицированного МА СНПМ может быть получена без применения ПАВ, с использованием 2 – 3 % водного раствора (Na)KOH.

На втором этапе приготовленная ВОАЭ смешивалась с каучуковым латексом СКС-30 АРК, и полученная смесь подвергалась коагуляции по общепринятой методике [4] с использованием в качестве коагулирующего агента 24 % водного раствора хлорида натрия и подкисляющего агента 1,0-2,0 % водного раствора серной кислоты. Расход подкисляющего агента выдерживался постоянным – 15 кг/т каучука. 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, модифицированного МА СНПМ, а также масла ПН-6 в каучуковой матрице выдерживалось – 2,0; 4,0; 6,0 % на каучук, а антиоксидантов - согласно требованиям ГОСТ 15627-79.

На рис. 1 представлены зависимости влияния дозировки ВОАЭ и расхода хлорида натрия на массу образующегося коагулюма.

Анализ экспериментальных данных показал, что дополнительное использование ВОАЭ положительно отражается на процессе выделения каучука из латекса и приводит к увеличению выхода коагулюма.

Математическая обработка экспериментальных данных на ЭВМ позволила получить уравнения, описывающие влияние дозировки ВОАЭ и расхода хлорида натрия на массу образующегося коагулюма (Y, мас. %).

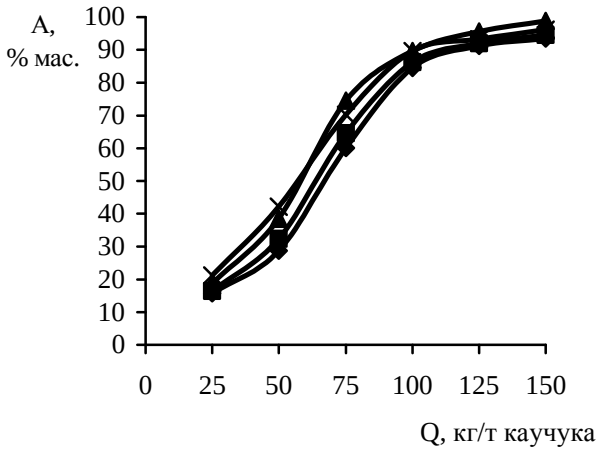
$$Y_0 = 68{,}7 - 4{,}24 \cdot x + 0{,}104 \cdot x^2 - 8{,}036 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 2{,}048 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

Дозировка 2 % мас. на каучук

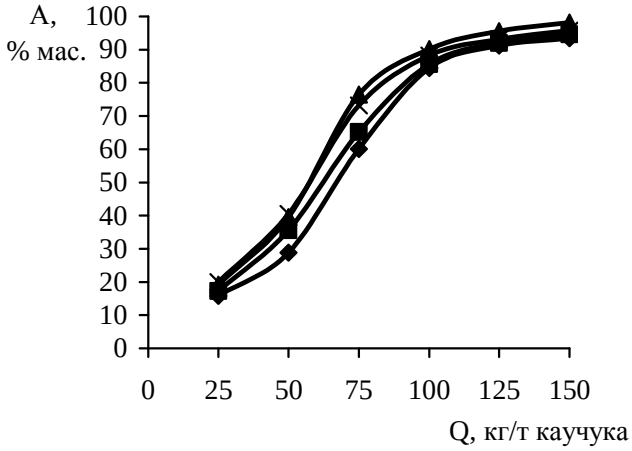
$$Y_1 = 61{,}75 - 3{,}848 \cdot x + 0{,}1 \cdot x^2 - 8{,}006 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 2{,}096 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

$$Y_2 = 62{,}88 - 4{,}066 \cdot x + 0{,}114 \cdot x^2 - 9{,}76 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 2{,}693 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$$

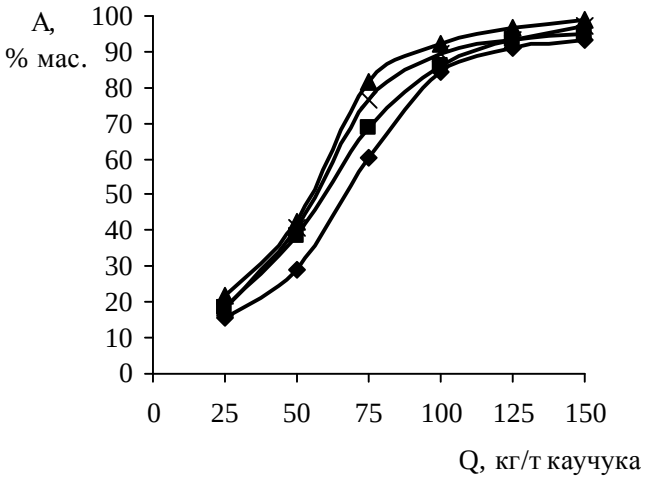
$$Y_3 = 41{,}67 - 4{,}22 \cdot x + 0{,}07 \cdot x^2 - 5{,}871 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 1{,}563 \cdot 10^{-6} \cdot x^{4.}$$




а




б




в

**Рисунок 1.** Звисимость влияния дозировки ВОАЭ и расхода хлорида натрия на массу образующегося коагулюма

Дозировка 4 % мас. на каучук

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

$Y_2 = 65,93 – 4,29 \cdot x + 0,12 \cdot x^2 - 1,035 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 + 2,88 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

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

Дозировка 6 % мас. на каучук

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

$Y_2 = 61,23 – 3,806 \cdot x + 0,111 \cdot x^2 - 9,586 \cdot 10^{-4} \cdot x^3 + 2,68 \cdot 10^{-6} \cdot x^4$

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

где $Y_0$ - без ВОАЭ (стандартный); $Y_1$ - ВОАЭ на основе СНПМ; $Y_2$ - ВОАЭ на основе малеинизированного олигомера; $Y_3$ - ВОАЭ на основе масла ПН-6.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что СНПМ, модифицированный МА СНПМ и их смеси с антиоксидантами могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок в эмульсионные каучуки, вводимые на стадии латекса.

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

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

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

## FILLING OF BUTADIENE-STYRENE RUBBER OLIGOMERS ON BASIS COLLATERAL PRODUCTS OF MANUFACTURE OIL ON STAGE LATEX

Nikulin S.S., Chernyx O. N., Akatova I.N.
*Voronezh state lesotecnhical academy*

The question of reception maleinezed lowmolecular copolymer from collateral products of manufacture SK is considered. The process of reception water-copolymeric dispersion on its bases is investigated. It has been estimated maleinezed stirolcontainer of a polymeric product influence on process extraction rubber of latex.