

На правах рукописи

Черных Ольга Николаевна



**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТИРОЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ
ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИБУТАДИЕНА**

Специальность 05.17.06 - Технология и переработка полимеров
и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж
2004

Работа выполнена на кафедре химии Воронежской государственной лесотехнической академии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Никулин Сергей Саввович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шаталов Геннадий Валентинович
кандидат технических наук
Данковцев Василий Андреевич.

Ведущая организация: ОАО «Синтезкаучукпроект»

Защита состоится 23 декабря 2004 г в 13.30 на заседании диссертационного совета К 212.035.01 при Воронежской государственной технологической академии по адресу:

394000, г. Воронеж, Проспект Революции, 19, в ауд. 37

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежской государственной технологической академии.

Автореферат разослан 19 ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.А.Седых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Переработка и использование отходов различных производств тесно связана с защитой окружающей среды от загрязнения, комплексным использованием сырья и материалов.

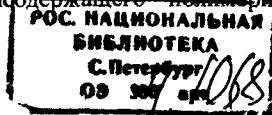
В процессе очистки возвратного растворителя производства полибутадиена в кубовых остатках ректификационных колонн в значительных количествах содержатся толуол, смесь димеров и тримеров бутадиена - 4-винилциклогексен (ВЦГ), циклододекатриен-1,5,9 (ЦДТ), н-додекатетраен-2,4,6,10 (НДТ) и другие высококипящие продукты. Из литературных источников известно, что на основе отходов и побочных продуктов нефтехимических производств (со)полимеризацией в присутствии ионных и радикальных инициаторов могут быть синтезированы полимерные материалы, имеющие невысокую молекулярную массу (олигомеры) с достаточно высоким выходом. Однако данные олигомеры не обладают в полной мере требуемым комплексом свойств, что в значительной степени сдерживает их широкое применение. Повысить некоторые показатели олигомеров можно за счет модификации, позволяющей ввести в состав полимерных материалов функциональные группы и придать получаемым продуктам ряд новых свойств. Это расширяет возможности их применения. Перспективным направлением модификации низкомолекулярных полимерных материалов, полученных из отходов производства полибутадиена – кубовых остатков ректификации толуола (КОРТ), является высокотемпературная обработка их малеиновым ангидридом и гидропероксидом. Эта модификация позволит ввести в состав макромолекул кислородсодержащие функциональные группы.

В предлагаемой работе проведены исследования по модификации низкомолекулярных стиролсодержащих полимерных материалов, синтезированных из отходов производства полибутадиена путем высокотемпературной обработки их малеиновым ангидридом и гидропероксидом пинана. Модифицированные низкомолекулярные стиролсодержащие полимерные продукты (олигомеры) из отходов производства полибутадиена приобретают при этом новые свойства и могут в ряде случаев заменить более дорогие полимерные материалы, используемые в композиционных составах.

Цель работы. Модификация низкомолекулярного полимерного материала - сополимеризата отходов производства полибутадиена и стирола малеиновым ангидридом и гидропероксидом пинана. Изучение свойств синтезированных продуктов, получение на их основе водноолигомерноантитокисидантной эмульсии (ВОАЭ) и водноволокноолигомерноантитокисидантной дисперсии (ВВОАД) с последующим их применением в производстве эмульсионных бутадиенстирольных каучуков. Исследование возможности использования модифицированных низкомолекулярных полимерных материалов для покрытия древесины и древесноволокнистых плит (ДВП) с целью придания им повышенных эксплуатационных свойств.

В данной работе ставились следующие задачи:

- Определение наиболее оптимальных условий высокотемпературной обработки низкомолекулярного стиролсодержащего полимерного материала



(НСПМ) из отходов производства полибутадиена малеиновым ангидридом и гидропероксидом пинана с последующим изучением строения и свойств полученных продуктов;

- получение ВОАЭ и ВВОАД на основе полученных модифицированных низкомолекулярных полимерных материалов и применение их в производстве каучуков, получаемых методом эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом;

- исследование влияния ВОАЭ и ВВОАД на процесс выделения каучука из латекса;

- исследование возможности замены масла ПН-6 на модифицированные НСПМ в технологии получения маслonaполненных бутадиен-стирольных каучуков;

- изучение влияния олигомерноантиоксидантной и волокноолигомерноантиоксидантной добавки на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов;

- исследование основных закономерностей, влияющих на процесс покрытия древесины и ДВП модифицированными низкомолекулярными полимерными материалами;

- изучение защитных свойств покрытий на основе модифицированных НСПМ из отходов производства полибутадиена.

Научная новизна. Показано, что высокотемпературная обработка НСПМ из отходов производства полибутадиена малеиновым ангидридом и гидропероксидом пинана протекает в два этапа: на первом происходит снижение молекулярной массы получаемых продуктов, на втором – ее возрастание. Определены основные закономерности данного процесса и характеристики получаемых продуктов. Получены водноолигомерноантиоксидантная эмульсия и водно-локноолигомерноантиоксидантная дисперсии на основе модифицированных низкомолекулярных стиролсодержащих полимерных материалов, установлено их влияние на процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса. Выявлены основные закономерности по их влиянию на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на основе эмульсионного бутадиен-стирольного каучука. Показана возможность замены масла ПН-6 в производстве маслonaполненных каучуков на основе модифицированных НСПМ, установлено, что данная замена не приводит к существенным изменениям в технологии получения маслonaполненных каучуков.

Проведен научно-обоснованный подход к использованию модифицированных полимерных материалов, полученных в оптимальных условиях для придания повышенной прочности и гидрофобности ДВП и древесины.

С использованием метода планирования эксперимента установлены факторы, оказывающие наиболее существенное влияние на процесс защитной обработки древесины и ДВП. Полученные регрессионные уравнения позволяют обосновать необходимые условия проведения данных процессов и оценить влияние основных технологических параметров на прочность, водопоглощение, набухание ДВП и гидрофобность древесины.

Практическая значимость. Показана принципиальная возможность моди-

фикации НСПМ, полученного из отходов производства полибутадиена, малеиновым ангидридом и гидропероксидом пинана и использования модифицированных продуктов для получения ВОАЭ, ВВОАД с последующим применением в производстве бутадиен-стирольных каучуков, вводимой для смешения с латексом перед стадией коагуляции. Предложенный способ ввода волокнистого наполнителя с водноолигомерноантиоксидантной дисперсией позволяет получать вулканизаты с комплексом свойств, не уступающим стандартным образцам.

Установлено, что покрытие древесины и ДВП модифицированными полимерными материалами из отходов производства полибутадиена позволяет повысить гидрофобность, а для ДВП и прочность при изгибе.

На защиту выносятся:

- модификация низкомолекулярного полимерного материала - сополимеризата отходов производства полибутадиена и стирола, малеиновым ангидридом и гидропероксидом пинана;

- определение влияния содержания малеинового ангидрида, гидропероксида пинана, температуры, продолжительности на степень модификации НСПМ;

- применение полученной стабильной ВОАЭ, ВВОАД на основе модифицированных низкомолекулярных стиролсодержащих полимерных продуктов в производстве эмульсионного бутадиен-стирольного каучука;

- установление влияния ВОАЭ, ВВОАД на процесс выделения каучука из латекса, на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, СКС-30 АРКМ-15;

- научно-обоснованный подход к возможности применения модифицированных стиролсодержащих низкомолекулярных полимерных материалов для покрытия древесины и материалов, содержащих древесное волокно с целью придания им гидрофобных свойств и повышения прочностных показателей.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на X Юбилейной Российской научно-технической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» (Москва, 2003 г.); XI симпозиуме «Проблемы шин и резинокордных композитов» (Москва, 2003 г.); II Всероссийская научно-техническая конференция «Вузовская наука - региону» (г. Вологда, 2004 г.); Межрегиональной научно-практической конференции для студентов и аспирантов «Исследования молодежи – экономике, производству, образованию» (Сыктывкар, 2004 г.); Всероссийской ежегодной научно-технической конференции «Наука – Производство – Технологии - Экология» (Киров, 2004 г.) и на внутривузовских конференциях (2003, 2004 гг.).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 6 статей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов, изложена на 161 странице, включает 34 таблицы, 19 рисунков, список литературы из 162 источников и 7 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Сформулирована и обоснована актуальность темы диссертации.

ции, цель и задачи исследования, описана общая структура работы и дана краткая аннотация полученных результатов.

В первой главе работы проведен анализ имеющихся литературных данных о низкомолекулярных полимерных материалах на основе отходов производства полибутадиена, их модификации и применение в различных композициях. Отмечено, что несмотря на обилие научно-технических разработок, опубликованных в центральной печати, посвященных переработке и использованию побочных продуктов, образующихся при производстве полибутадиенового каучука, остаются по-прежнему нерешенными вопросы их наиболее целесообразного применения. Поэтому исследования в области расширения сфер применения полимерных материалов из отходов производства полибутадиена являются важными и актуальными.

Анализ литературных данных показывает, что рекомендуемые для покрытия и защитной обработки древесины, ДВП составы на основе высыхающих масел, синтетические полимерные материалы являются в ряде случаев достаточно дорогими. Анализируя способы обработки древесины различными полимерами в совокупности с изменением основных ее свойств, можно прийти к выводу о необходимости разработки новых пропиточных составов. При этом наиболее перспективными для защитной обработки могут быть составы на основе полимерных материалов, полученных из отходов нефтехимических производств.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования. Объектом исследования являлся низкомолекулярный полимерный материал – сополимеризат отходов производства полибутадиена и стирола, его модификация и применение модифицированных продуктов в полимерных композициях. В данной главе изложены методики эксперимента по проведению модификации НСПМ, определения молекулярной массы и кислотного числа получаемых продуктов. Приведен способ получения ВОАЭ и ВВОАД, методика коагуляции латекса и методики для определения физико-механических, физико-химических и технологических характеристик каучуков, вулканизатов на их основе, древесины и ДВП.

При проведении цикла исследований были использованы общепринятые методики по изучению свойств композиционных материалов и широко используемые в резинотехнической, лакокрасочной промышленности, технологии деревообработки. Молекулярно-массовые характеристики модифицированных олигомеров проводились на гель-хроматографе фирмы "Waters", вулканизационные характеристики резиновых смесей изучали на реометре R-100 фирмы "Монсанто".

Третья глава посвящена модификации НСПМ малеиновым ангидридом (МА) и гидропероксидом пинана (ГП) при $160\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2$ и $100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2$ соответственно. Дозировка МА и ГП составила 3 %, 5 %, 7% и 1 %, 2 %, 3 % соответственно. Продолжительность процесса до 30 часов. Отмечено, что процесс протекает в два этапа. На первом этапе наблюдается снижение молекулярной массы получаемых продуктов, что свидетельствует о протекании в системе деструкционных процессов. На втором этапе молекулярная масса получаемых продуктов

начинает возрастать, т.е. доминирующими в системе являются процессы структурирования. Получены уравнения регрессии, описывающие влияние дозировки модифицирующих агентов и продолжительности высокотемпературного воздействия на молекулярную массу получаемых продуктов. Установлены оптимальные условия: при модификации МА продолжительность процесса 18-20 часов, дозировка МА 3-5%; при модификации ГП продолжительность 15-18 часов, дозировка ГП 3%. Показано, что дополнительное введение гидропероксида позволяет углубить деструкцию. Применение дозировок МА свыше 5% нецелесообразно, т.к. в системе отмечается появление осадка.

Полученные модифицированные продукты представляют собой маслообразные жидкости темно-коричневого цвета, растворимые в ароматических и алифатических углеводородах, по своим свойствам приближающиеся к общеизвестным, широко используемым техническим маслам.

Молекулярно-массовые характеристики исходного НСПМ и модифицированных продуктов имеют следующие значения:

до модификации: $\bar{M}_n = 1200$; $\bar{M}_w = 6830$; $\bar{M}_v = 4420$; $\bar{M}_z = 84173$;
 $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 5,68$; $\bar{M}_z / \bar{M}_w = 12,33$.

продукт, модифицированный МА: $\bar{M}_n = 710$; $\bar{M}_w = 870$; $\bar{M}_v = 830$;
 $\bar{M}_z = 1190$; $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,22$; $\bar{M}_z / \bar{M}_w = 1,37$.

продукт, модифицированный ГП: $\bar{M}_n = 720$; $\bar{M}_w = 890$; $\bar{M}_v = 850$;
 $\bar{M}_z = 1260$; $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,24$; $\bar{M}_z / \bar{M}_w = 1,42$

Кислотное число модифицированных продуктов повышалось с 0,4 до 5-6 мг КОН/100 г продукта

Присоединение МА подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре присутствуют типичные полосы поглощения, характерные для монозамещенного бензольного кольца в области 700, 760, 1490, 1600 см^{-1} . Одновременно с этим отмечено появление полос, характерных для колебаний группы δ ($\text{C}=\text{O}$) в области 1710, 1780 см^{-1} и в области 1840 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями ангидридных групп ($\text{CO}-\text{O}-\text{CO}$).

На основе оценки строения и свойств модифицированного НСПМ были сделаны предположения о возможных областях его наиболее целесообразного применения, а именно в производстве эмульсионных каучуков и в качестве защитного покрытия древесины и ДВП.

В четвертой главе изучена возможность получения стабильных ВОАЭ и ВВОАД на основе НСПМ, масла ПН-6 и модифицированных продуктов с антиоксидантами аминного или фенольного типа и применение их в производстве эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков. В качестве волокнистых наполнителей использовали хлопок и вискозу.

Проведенными исследованиями установлено, что ВОАЭ и ВВОАД, обладающие хорошей устойчивостью во времени, могут быть получены при содержании мыла на основе диспропорционированной канифоли 5,0-6,0 % и лейкана 0,5 %. Отмечено, что стабильные ВОАЭ и ВВОАД на основе модифицированных продуктов образуются без применения растворителя, в то время как в случае применения НСПМ и масла ПН-6 для снижения вязкости в них вводили

до 20 % растворителя – толуола. Кроме того, стабильная эмульсия на основе малеинезированного НСПМ образуется и без дополнительного введения ПАВ, а за счет его эмульгирования в 2 % растворе гидроксида калия или натрия.

а) влияние ВОАЭ и ВВОАД на процесс выделения каучука из латекса

Каучуковый латекс СКС-30 АРК смешивался с ВОАЭ и ВВОАД и подвергался коагуляции по общепринятой методике. Содержание НСПМ, масла ПН-6 и модифицированных продуктов в каучуке выдерживалось 2, 3, 4, 5, 6 %, антиоксидантов согласно требованиям ГОСТ. Содержание волокнистого наполнителя выдерживалось постоянным - 0,5 % (длина волокна 2-5 мм).

После обработки экспериментальных данных на ЭВМ были получены уравнения регрессии, позволяющие оценить количество образующегося коагулюма в зависимости от дозировки ВОАЭ, ВВОАД и расхода хлорида натрия. Отмечено, что дополнительное использование ВОАЭ и ВВОАД приводит к увеличению выхода образующегося коагулюма. Это может быть связано как с дополнительным вхождением в образующуюся крошку наполнителей (олигомеры, масло, волокно), так и с уменьшением потерь каучука в виде мелкодисперсной крошки.

В дальнейшем из полученных образцов композиций на основе каучука СКС-30 АРК были приготовлены резиновые смеси и исследованы их физико-механические свойства.

Из полученных данных (табл. 1) следует, что для композиций состоящих из каучука СКС - 30 АРК, модифицированных продуктов на основе отходов производства полибутадиена, масла ПН-6 и НСПМ отмечено повышенное содержание свободных органических кислот (до 6,4 %) в сравнении с исходным каучуком СКС - 30 АРК (5,6 %). Это связано с дополнительным осаждением на каучуке канифоли. Показатели потери массы при сушке повышаются одновременно с увеличением содержания олигомеров в композиции с 0,18 до 0,24 %, что может быть связано с присутствием низкомолекулярных фракций легкоудаляемых при сушке. Однако эти показатели соответствуют требованиям ГОСТ для бутадиен-стирольных каучуков.

Экспериментальные результаты показывают, что наиболее целесообразная дозировка модифицированных олигомеров на каучук СКС-30 АРК составляет ~ 3,0 %. Именно при этой дозировке не наблюдается существенного снижения прочностных показателей. К положительным свойствам композиции можно отнести, повышение температуростойкости и устойчивости к тепловому старению. При этом наилучшие показатели отмечены в случае применения модифицированных НСПМ;

б) влияние хлопкового волокна, вводимого совместно с модифицированными олигомерами на свойства композитов.

Из литературных источников известно, что для увеличения связи волокно – матрица целесообразно обработать волокнистый наполнитель пропиточным составом.

Таблица 1

Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука

СКС-30 АРК

Наименование показателя	СКС-30 АРК (контр ¹)	1	2	3	4
Вязкость по Муни, (МБ 1+4 (1) °С), усл. ед.:					
- каучук;	59,0	52,0	55,0	50,5	54,0
- резиновая смесь.	70,0	61,0	63,0	58,0	65,0
Массовая доля антиоксиданта, ВТС - 150, %	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Массовая доля, %:					
- свободных орг. кислот;	5,6	5,8	6,2	6,4	6,3
- мыла орг. кислот;	0,09	0,11	0,10	0,12	0,11
- золы.	0,21	0,20	0,19	0,21	0,22
Потеря массы при сушке (105 °С), %	0,18	0,19	0,21	0,23	0,24
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	11,0	9,3	9,9	8,7	10,8
Условная прочность при растяжении, МПа	25,8	19,8	23,6	21,3	24,8
Относительное удлинение при разрыве, %	630	660	610	680	680
Относительная остаточная деформация, %	16	18	12	13	14
Эластичность по отскоку, % · 20 °С;	38	39	35	40	40
100 °С.	48	48	50	50	46
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	57	68	59	65
Температуростойкость (100 °С)					
- по условной прочности при растяжении, МПа;	7,8	7,9	11,1	8,4	8,9
- по относительному удлинению при разрыве, %	120	160	180	280	290
Коэффициент старения (100 °С, 72 ч)					
- по условной прочности;	0,60	0,61	0,68	0,63	0,70
- по относительному удлинению.	0,32	0,35	0,38	0,33	0,37

Примечание: контр¹ - контрольные образцы резиновой смеси и вулканизата на основе каучука СКС-30 АРК;

1- масло ПН-6

2- НСПМ;

3- НСПМ подвергнутый обработке ГП;

4- малеинизированный НСПМ.

продолжительность вулканизации 60 мин., температура 143 °С;

содержание НСПМ, масла ПН-6 и модифицированных НСПМ – 3%.

В данном случае, при введении волокнистого наполнителя совместно с модифицированным стиролсодержащим олигомерным материалом, обладающим свойствами олигомерного ПАВ по сравнению с немодифицированным, отмечается хорошая совместимость полярного волокнистого наполнителя с неполярной полимерной матрицей каучука СКС-30 АРК в резиновых смесях. При этом наилучшие результаты были отмечены в случае модификации олигомера малеиновым ангидридом (см. табл. 2). Это связано, вероятнее всего, с тем, что малеиновый ангидрид придает модифицированному олигомеру наибольшую полярность, чем высокотемпературная обработка в присутствии ГП и тем самым снижает энергию поверхности раздела фаз.

Введение волокнистого наполнителя, который в данном случае является армирующим материалом, придающим прочность и жесткость, позволяет значительно снизить такой недостаток как уменьшение прочностных показателей (табл. 2) и увеличивает твердость по Шору. К положительным свойствам композиций, содержащих волокнистый наполнитель, следует отнести увеличение температуростойкости и повышение коэффициента термического старения;

в) влияние вязкого волокна

Как видно из приведенных в таблице 3 данных, опытные резиновые смеси и вулканизаты, содержащие волокнистый наполнитель и модифицированные НСПМ обладают хорошим комплексом свойств.

Анализ результатов показал, что введение в каучук СКС-30 АРК вязкого волокна с модифицированными олигомерами оказывает положительное влияние на прочностные показатели, на твердость по Шору, а также на коэффициент теплового старения.

Следует отметить, что так же, как и в случае использования в качестве волокнистого наполнителя хлопкового волокна, наилучшими показателями обладают образцы опытных резин, содержащие НСПМ, модифицированный МА, по сравнению с НСПМ, модифицированным ГП и маслом ПН-6.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что модифицированные НСПМ на основе отходов производства полибутадиена могут быть использованы для получения стабильных водноолигомерных дисперсий, как самостоятельно, так и в сочетании с антиоксидантами и волокнистыми наполнителями. При этом наилучшие результаты достигаются в случае применения НСПМ, модифицированного МА.

В настоящее время в промышленности используются технологии, позволяющие получать маслонаполненные бутадиен (α -метил)стирольные каучуки. Введение в каучуки масла придает им хорошие технологические свойства и позволяет перерабатывать их без предварительной пластикации. Кроме того, введение масла в каучук позволяет снизить себестоимость эластомера.

Положительные результаты, полученные при использовании модифицированных НСПМ в небольших количествах в производстве эмульсионных каучуков, послужили основой для проведения дальнейших исследований по получению маслонаполненных бутадиен-стирольных каучуков, с содержанием маслообразных продуктов до 15%, что соответствует марки маслонаполненного каучука СКС-30 АРКМ-15.

Дополнительное введение волокнистого наполнителя (хлопкового и вискозного) в количестве 1% на каучук в маслообразные продукты не привело к существенному изменению в технологии выделения каучука из латекса и расходам коагулирующих агентов.

Таблица 2

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

Наименование показателей	Контр*	1	2	3	4
Вязкость по Муни (МБ 1+4 (100 °С)):					
- каучук;	59,0	53,0	56,5	52,0	55,5
- резиновая смесь.	70,0	63,0	64,0	63,0	66,0
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	11,0	10,1	11,9	9,7	11,8
Условная прочность при растяжении, МПа	25,8	21,3	24,6	23,0	26,3
Относительное удлинение при разрыве, %	630	640	600	650	640
Относительная остаточная деформация, %	16	17	13	16	12
Эластичность по отскоку, %:					
- 20 °С;	38	36	38	37	40
- 100 °С.	48	46	49	50	50
Твердость по Шору А, усл. ед.	62	64	69	67	68
Температуростойкость (100 °С):					
- по условной прочности при растяжении, МПа;	7,8	5,1	8,3	7,4	9,1
- по относительному удлинению при разрыве, %	120	170	210	250	300
Коэффициент старения (100 °С, 72 ч):					
- по условной прочности;	0,60	0,63	0,71	0,72	0,74
- по относительному удлинению.	0,32	0,37	0,40	0,39	0,41

Примечание: контр - контрольный образец резиновой смеси и вулканизата на основе каучука СКС-30 АРК;

- 1) масло ПН-6 + хлопковое волокно;
- 2) НСПМ + хлопковое волокно;
- 3) НСПМ модифицированный ГП + хлопковое волокно;
- 4) НСПМ модифицированный МА + хлопковое волокно;

продолжительность вулканизации 60 мин., температура 143 °С;
дозировка олигомерных продуктов и масла ПН-6 составила 3 % на каучук;
дозировка хлопкового волокна 0,5 % на каучук (длина волокна 2-5 мм);
массовая доля антиоксиданта ВТС-150 составила 1,2 %.

Таблица 3.

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

Наименование показателей	Контр*	1	2	3	4
Вязкость по Муни (МБ 1+4 (100 °С)):					
- каучук;	59	53,0	55,0	53	56,0
- резиновая смесь.	70	64	63	63,5	65,5
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	11,0	10,3	12	10,0	12,1
Условная прочность при растяжении, МПа	25,8	21,6	25,2	24,1	27,2
Относительное удлинение при разрыве, %	630	620	590	660	650
Относительная остаточная деформация, %	16	16	14	14	11
Эластичность по отскоку, %:					
- 20 °С;	38	37	39	37	40
- 100 °С.	48	46	49	53	53
Твердость по Шору А, усл. ед.	62	64	70	68	69
Температуростойкость (100°С):					
- по условной прочности при растяжении, МПа;	7,8	5,2	8,6	7,5	9,3
- по относительному удлинению при разрыве, %	120	180	220	260	305
Коэффициент старения (100 °С, 72 ч):					
- по условной прочности;	0,60	0,65	0,73	0,73	0,77
- по относительному удлинению.	0,32	0,37	0,36	0,39	0,42

Примечание: контр - контрольный образец резиновой смеси и вулканизата на основе каучука СКС-30 АРК;

1) масло ПН-6 + вискозное волокно;

2) НСПМ + вискозное волокно;

3) НСПМ модифицированный ГП + вискозное волокно;

4) НСПМ модифицированный МА + вискозное волокно;

продолжительность вулканизации 60 мин., температура 143 °С;

дозировка олигомерных продуктов и масла ПН-6 составила 3 % на каучук;

дозировка хлопкового волокна 0,5 % на каучук (длина волокна 2-5 мм);

массовая доля антиоксиданта ВТС-150 составила 1,2 %.

Анализируя экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что НСПМ, подвергнутый высокотемпературной обработке ГП и МА, по своим свойствам приближается к техническим маслам. Хотя при этом следует отметить, что применение НСПМ, модифицированного МА, предпочтительнее, т.к. приводит к повышению прочностных показателей, в то время как НСПМ, модифицированный ГП, незначительно снижает прочность вулканизатов в сравнении с контрольным образцом (масло ПН-6).

Анализ кинетических кривых вулканизации показал, что введение НСПМ и модифицированных олигомеров в количестве 15 % не оказывает существенного влияния на процесс вулканизации.

Дополнительное введение в масляноантиоксидантный состав волокнистого наполнителя в количестве 1 % на каучук перед смешением с водной фазой, содержащей ПАВ, позволяет получить каучуковый композит, обеспечивающий получаемым вулканизатам хорошие физико-механические показатели. Получение каучукового композита с повышенным содержанием масляного компонента позволяет ввести и более высокое количество волокнистого наполнителя. Это связано с тем, что после введения расчетного количества волокна в масляной компонент получаемая композиция сохраняет свою подвижность, что очень важно в реальных промышленных масштабах.

Анализ полученных результатов показывает, что по всем своим основным показателям экспериментальные образцы, содержащие в качестве наполнителя НСПМ, и модифицированные олигомеры не уступают контрольному образцу, содержащему масло ПН-6, а по такому показателю, как устойчивость к тепло-вому старению превосходят его.

Пятая глава посвящена возможности использования модифицированных НСПМ для защитной обработки древесных материалов. Перспективность применения модифицированных олигомеров из отходов производства полибутадиена для покрытия древесины и изделий на ее основе базируется на том, что функциональные группы, образующиеся в процессе модификации, могут взаимодействовать с функциональными группами компонентов древесины (целлюлозой, гемицеллюлозой, лигнином) с образованием как химических, так и водородных связей. А это, в свою очередь, позволит уменьшить такой недостаток как смываемость в процессе эксплуатации. Высокотемпературная модификация НСПМ из отходов производства полибутадиена МА и ГП резко снижает долю высокомолекулярных фракций и повышает долю фракций с невысокой молекулярной массой. Получаемые продукты приобретают маслообразную консистенцию при обычных условиях (20-25 °С). Это позволяет исключить необходимость применения для их разбавления дорогих и дефицитных органических растворителей. Важно при этом отметить, что в процессе нанесения защитного покрытия может происходить проникновение модифицированного НСПМ в структуру древесины. Проведя сравнительную оценку размеров макромолекул модифицированных НСПМ с размерами проводящих элементов древесины березы, можно сделать вывод о том, что все макромолекулы, содержащиеся в модифицированных НСПМ, обладая более меньшими линейными размерами, будут проникать как в микро-, так и макропоры древесины березы.

В эксперименте по оценке влияния выбранных технологических параметров на водостойкость образцов древесины был реализован план латинского квадрата 4-го порядка, в котором основными факторами являются: А – температура покрывающего состава (60, 80, 100, 120 °С); В – температура термообработки древесных материалов (70, 100, 130, 160 °С); С – продолжительность термообработки (1, 3, 5, 7 ч.). Обработке подвергались образцы древесины березы и ДВП мокрого способа производства толщиной 3,5 мм.

а) обработка древесины модифицированными НСПМ

После обработки экспериментальных данных на ЭВМ были получены уравнения регрессии, описывающие влияние основных технологических параметров процесса пропитки на показатели водопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях образцов древесины березы, через 30 суток после испытания:

1. Образцы, обработанные НСПМ, модифицированным ГП:

- водопоглощение, %

$$Y = 4,4 \cdot 10^{-4} \cdot (119,61 - 0,77 \cdot a) \cdot (67,69 - 0,17 \cdot b) \cdot (49,17 - 0,375 \cdot c);$$

- разбухание в радиальном направлении, %

$$Y = 1,84 \cdot 10^{-2} \cdot (9,56 - 0,024 \cdot a) \cdot (8,86 - 0,013 \cdot b) \cdot (7,56 - 0,045 \cdot c);$$

- разбухание в тангенциальном направлении, %

$$Y = 1,04 \cdot 10^{-2} \cdot (14,04 - 0,046 \cdot a) \cdot (12,29 - 0,021 \cdot b) \cdot (10,81 - 0,24 \cdot c).$$

2. Образцы, обработанные НСПМ, модифицированным МА:

- водопоглощение, %

$$Y = 2,39 \cdot 10^{-4} \cdot (109,77 - 0,49 \cdot a) \cdot (101,53 - 0,31 \cdot b) \cdot (69,82 - 1,25 \cdot c);$$

- разбухание в радиальном направлении, %

$$Y = 1,86 \cdot 10^{-2} \cdot (8,64 - 0,0144 \cdot a) \cdot (9,08 - 0,015 \cdot b) \cdot (7,50 - 0,041 \cdot c);$$

- разбухание в тангенциальном направлении, %

$$Y = 9,98 \cdot 10^{-3} \cdot (12,57 - 0,028 \cdot a) \cdot (13,05 - 0,026 \cdot b) \cdot (10,05 - 0,0085 \cdot c).$$

Анализ полученных данных показал, что оптимальными условиями обработки образцов древесины являются:

1. Температура покрывающего состава 120 °С. Повышенная температура состава способствует более глубокому его проникновению в структуру древесины;
2. Температура термообработки 160 °С. Высокая температура термообработки оказывает положительное влияние на свойства получаемого материала. Это связано с ускорением процессов пространственного структурирования и удалением остаточной влаги из образцов;
3. Продолжительность термообработки не оказывает существенного влияния на свойства получаемого материала в выбранном интервале значений. С целью уменьшения энергозатрат рекомендуемая продолжительность термообработки составляет 1 час.

б) обработка ДВП модифицированными НСПМ

(спустя 24 ч после испытания)

1. Образцы, обработанные НСПМ, модифицированным ГП:

- прочность при изгибе, МПа

$$Y = 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot (24,65 - 0,051 \cdot a) \cdot (22,05 - 0,063 \cdot b) \cdot (28,25 - 0,24 \cdot c);$$

- водопоглощение, %

$$Y = 1,46 \cdot 10^{-3} \cdot (26,64 - 0,0054 \cdot a) \cdot (29,39 - 0,028 \cdot b) \cdot (26,82 - 0,166 \cdot c);$$

- набухание по толщине, %

$$Y = 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot (23,58 - 0,0301 \cdot a) \cdot (26,5 - 0,049 \cdot b) \cdot (21,75 - 0,224 \cdot c).$$

2. Образцы, обработанные НСПМ, модифицированным МА

- прочности при изгибе, МПа

$$Y = 1,08 \cdot 10^{-3} \cdot (28,92 + 0,017a) \cdot (27,46 + 0,026b) \cdot (26,43 + 1,02c);$$

- набухание по толщине (%)

$$Y = 2,13 \cdot 10^{-3} \cdot (21,50 + 0,0025a) \cdot (25,60 - 0,034b) \cdot (25,80 - 1,00c);$$

- водопоглощение (%)

$$Y = 1,62 \cdot 10^{-3} \cdot (23,16 + 0,019a) \cdot (31,94 - 0,061b) \cdot (27,25 - 0,60c).$$

Температура состава и продолжительность термообработки не оказывают существенного влияния на показатели ДВП. ДВП, в отличие от древесины, представляет собой менее плотный материал. Поэтому кроме поверхностного покрытия, модифицированный НСПМ проникает и внутрь ДВП, т.е. пропитывает ее. В процессе окислительной полимеризации НСПМ образуется пространственный каркас, который не только придает ДВП повышенные гидрофобные свойства, но и повышает прочностные показатели. Равномерность покрытия и полнота пропитки достигаются при 60 °С в течение 1 минуты. Продолжительность термообработки для образцов ДВП, обработанных НСПМ, модифицированным ГП и МА составляет 1 и 7 ч. соответственно.

Повышение же температуры термообработки положительно влияет на процесс обработки, т.к. ускоряются процессы пространственного структурирования

Образующийся полимерный каркас из пространственно - структурированного стиролсодержащего олигомера и продуктов его взаимодействия с компонентами древесины способствует снижению выделения формальдегида из изделий, в которых в качестве связующих использованы феноло- или мочевино-формальдегидные смолы.

Апробация метода выделения бутадиев-стирольного каучука из латекса с масляно-волокнистым наполнителем была проведена в ФГУП «НИИСК» г. Воронежа.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс высокотемпературной модификации низкомолекулярного стиролсодержащего полимерного материала малеиновым ангидридом и гидропероксидом пинана сопровождается снижением молекулярной массы в первые 15-20 часов и последующим ее увеличением. Установлены оптимальные условия модифицирующего воздействия.

2. Обосновано получение и применение стабильной водной эмульсии на основе модифицированных олигомеров как самостоятельно, так и в сочетании с антиоксидантами аминного или фенольного типа, а также дисперсий с волокнистым наполнителем.

3. Выявлены закономерности по влиянию ВОАЭ и ВВОАД на процесс выделения каучука из латекса.

4. Установлено, что применение ВОАЭ и ВВОАД в производстве эмульсионных каучуков позволяет наряду со снижением удельного расхода дорогостоящего сырья повысить устойчивость вулканизатов к тепловому старению.

5. Показана возможность замены масла ПН-6 на модифицированные НСПМ в производстве маслосодержащих бутадиев-стирольных каучуков.

6. Использование в качестве покрывающего состава модифицированных НСПМ позволяет придать гидрофобные свойства древесине и изделиям на ее основе.

7. Обработка ДВП олигомером как малеинезированным, так и подвергнутым обработке ГП приводит к повышению не только гидрофобных свойств, но и прочностных показателей. Положительный эффект в данном случае достигается за счет равномерного заполнения имеющихся дефектов, микро- и макропор.

8. Применение модифицированных НСПМ из отходов производства полибутадиена в композиционных материалах позволяет утилизировать отходы нефтехимических производств, более рационально использовать сырье и материалы, что способствует решению таких важных вопросов, как уменьшение расходных норм сырья на тонну вырабатываемой продукции, снижение её себестоимости, понижение загрязнения окружающей среды.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах.

1. Никулин, С.С. Модификация стиролсодержащего олигомера на основе кубового остатка ректификации толуола производства полибутадиена [Текст] / С.С. Никулин, О.Н. Филимонова, О.Н. Олейникова (Черных) // ЖПХ.-2003.- Т.76- Вып. 7.- С. 1185-1188.
2. Никулин, С.С. Окисленный стиролсодержащий сополимер для обработки древесноволокнистых плит [Текст] / С.С. Никулин, О.Н. Филимонова, О.Н. Олейникова (Черных), В.С. Болдырев // ЛКМ и их применение.- 2003. - № 4.- С. 28-31.
3. Олейникова (Черных) О.Н. Оптимизация процесса пропитки ДВП окисленным стиролсодержащим сополимером на основе отходов производства полибутадиена [Текст] / О.Н. Олейникова (Черных) // Математическое моделирование, компьютерная оптимизация технологий, параметров оборудования и систем управления лесного комплекса: Сб. науч. тр. / Воронеж. гос. лесотехн. акад. - Воронеж, 2003. - Вып. 8. - часть 1- С. 316-318.
4. Олейникова (Черных), О.Н. Модификация древесноволокнистых плит окисленным стиролсодержащим олигомером из побочных продуктов производства полибутадиена [Текст] / О.Н. Олейникова (Черных), С.С. Никулин // Технологии и оборудование деревообработки в XXI веке: Сб. науч. тр. / Воронеж. гос. лесотехн. акад. - Воронеж, 2003.- С.109-112.

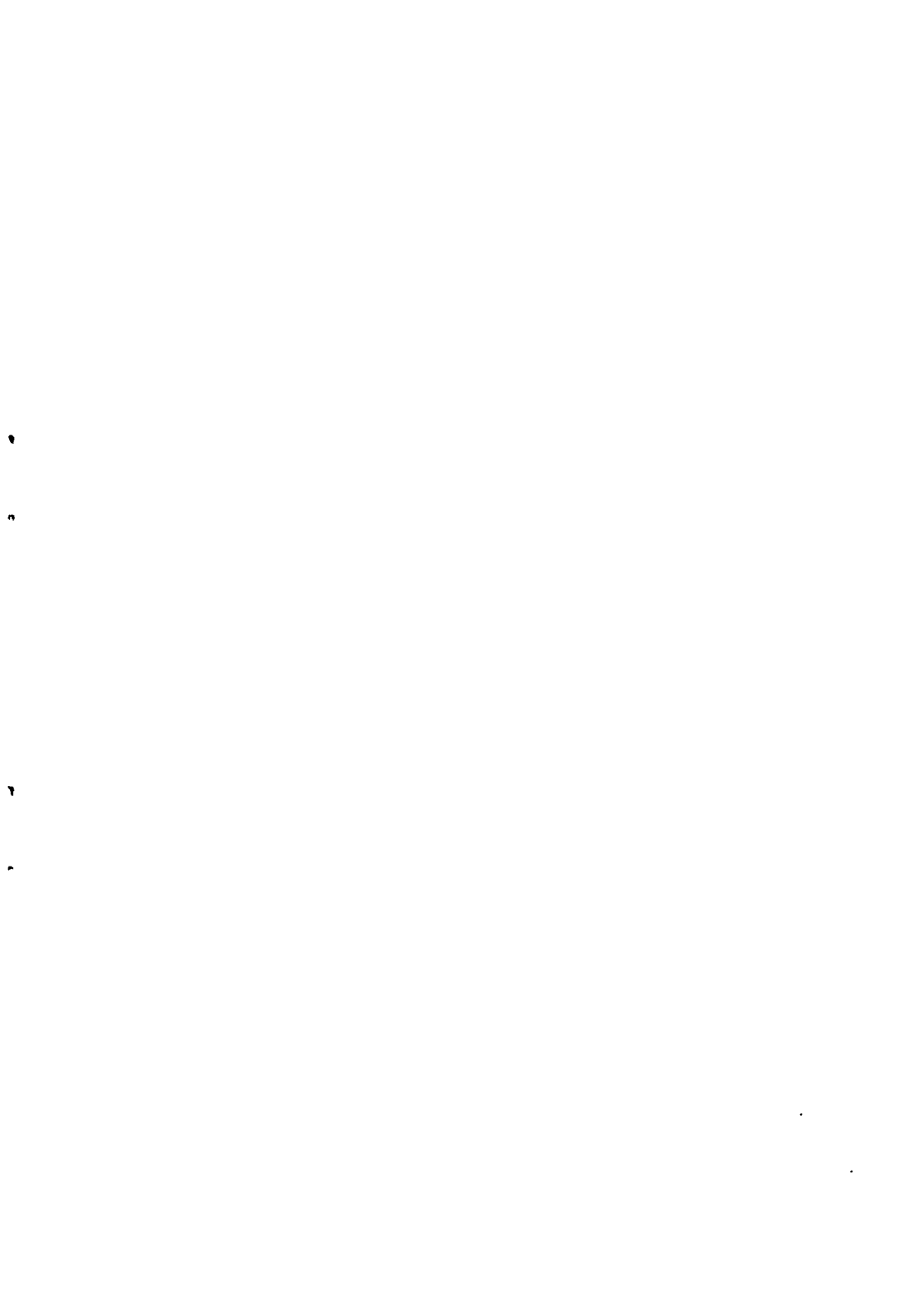
5. Олейникова (Черных), О.Н. Модификация древесноволокнистых плит малеинезированным стиролсодержащим олигомером на основе кубового остатка ректификации толуола при производстве полибутадиена [Текст] / О.Н. Олейникова (Черных), С.С. Никулин // Технологии и оборудование деревообработки в XXI веке: Сб. науч. тр. / Воронеж. гос. лесотехн. акад. – Воронеж, 2003.- С.107-109
6. Олейникова (Черных), О.Н. Перспектива применения окисленного сополимера из побочных продуктов производства СК в резинотехнических изделиях [Текст] / О.Н. Олейникова (Черных), С.С. Никулин // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. X Юб. Рос. науч.-техн. конференции. - Москва, 2003. - С.415-417.
7. Олейникова (Черных), О.Н. Перспектива применения малеинезированного низкомолекулярного полимера из побочных продуктов производства СК в резинотехнических изделиях [Текст] / О.Н. Олейникова (Черных), С.С. Никулин, И.Н. Акатова, Н.А. Кондратьева // Проблемы шин и резинордных композитов. XIV симпозиум. Т. 2 ФГУП «Научно-исследовательский институт шинной промышленности», Москва 2003.- С.116-120.
8. Черных, О.Н. Перспектива применения масляно-волоконистых композитов на основе бутадиен-стирольного каучука [Текст] / О.Н. Черных, И.Н. Акатова, С.С. Никулин // Вузовская наука – региону. Материалы II Всерос. научн.-техн. конференции. - Волгоград. – 2004. - С. 588-590.
9. Черных, О.Н. Получение, свойства и применение и масляноволокнистых композитов на основе бутадиен-стирольного каучука [Текст] / О.Н. Черных, И.Н. Акатова, С.С. Никулин // Успехи современного естествознания.- 2004. - № 4. - С. 58-60.
10. Никулин, С.С. Получение и свойства масляно-волоконистых композитов на основе бутадиен-стирольного каучука [Текст] / С.С. Никулин С.С., И.Н. Акатова, О.Н. Олейникова (Черных) // Наука – производство – технологии – экология. Материалы Всерос. научн.-техн. конференции. – Киров. - 2004. Т. 3. - С. 165-167.
11. Олейникова (Черных), О.Н. Малеинезированный стиролсодержащий олигомер на основе кубового остатка очистки возвратного растворителя производства полибутадиена – модификатор древесноволокнистых плит [Текст] / О.Н. Олейникова (Черных), С.С. Никулин // Наука – производство – технологии – экология. Материалы Всерос. научн.-техн. конференции. – Киров. - 2004. т.3. - С. 168-169.
12. Олейникова (Черных), О.Н. Защитная обработка древесины модифицированным стиролсодержащим олигомером на основе КОРТ [Текст] / О.Н. Олейникова (Черных), С.С. Никулин, О.Н. Филимонова // Деревообрабатывающая промышленность. – 2004. - № 5. - С. 20-22.
13. Черных, О.Н. Модификация древесины модифицированными стиролсодержащими олигомерами из побочных продуктов нефтехимии [Текст] / О.Н. Черных, С.С. Никулин // Исследования молодежи – экономике, производству, образованию. Сборник материалов Межрегион. научн.-практ. конференции для студентов и аспирантов. – Сыктывкар. - 2004. - Т.2. - С. 46-50.

14. Черных, О.Н. Олигомеры на основе отходов нефтехимии – наполнители бутадиен-стирольных каучуков [Текст] / О.Н. Черных, И.Н. Акатова, С.С. Никулин // Успехи современного естествознания. – 2004. - № 7. - С. 24-27.
15. Никулин, С.С. Наполнение бутадиен-стирольного каучука на стадии латекса олигомерами на основе отходов нефтехимии [Текст] / С.С. Никулин, О.Н. Черных, И.Н. Акатова // Успехи современного естествознания. -2004. - №8. - С. 23-26.

Подписано в печать 15 ноября 2004 г. Форм. бум. 60x84 1/16 Заказ № 586

Объем – Усл.п.л. 1 Тираж 100 экз.

Типография Воронежской государственной лесотехнической академии
РИО ВГЛТА. УОП ВГЛТА. 394613, г. Воронеж, ул. Тимирязева, 8



#2669†

РНБ Русский фонд

2006-4

263