

ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ ПОРОШКООБРАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И.Н. Пугачева, С.С. Никулин

Воронежская государственная технологическая академия

eco-inna@yandex.ru

Рассмотрен процесс получения порошкообразных наполнителей на основе целлюлозы из отходов текстильной промышленности. Проведена оценка влияния различных способов ввода порошкообразных наполнителей в латекс бутадиен-стирольного каучука на процесс коагуляции.

Ключевые слова: порошкообразные наполнители, волокнистые наполнители, эмульсионные каучуки, коагуляция, композиты.

APPLICATION IN MANUFACTURE EMULSION RUBBERS POWDERY FILLERS ON THE BASIS OF CELLULOSE

I.N. Pugacheva, S.S. Nikulin

The Voronezh state technological academy

eco-inna@yandex.ru

Reception process powdery fillers on the basis of cellulose from a waste of the textile industry is considered. Powdery fillers the estimation of influence of various ways of input is spent to latex butadiene-styrene rubber on coagulation process.

Keywords: powdery fillers, fibrous fillers, emulsion rubbers, coagulation, composites.

Рост производственных мощностей, расширение ассортимента выпускаемой продукции неизбежно сопровождается ростом и накоплением разноплановых отходов и побочных продуктов, многие из которых и до настоящего времени не находят своего применения. На производство целевой продукции расходуется в ряде случаев 30–35% потребляемых ресурсов, а оставшиеся 65–70% — отходы и побочные продукты. В России, также как и во всем мире широко применяются в композиционных составах различного назначения волокнистые наполнители различ-

ной природы. Интерес к применению волокнистых наполнителей в композитах основан на том, что сырьевая база их практически безгранична. Волокна и волокнистые материалы в качестве отходов образуются на разных стадиях их производства и последующего использования [2]. Поэтому поиск наиболее перспективных направлений по переработке отходов образующихся на текстильных предприятиях, ткацких фабриках, швейных мастерских и др., а так же отслуживших свой срок волокнодержавных изделий, является важной и актуальной задачей.

Волокна, как наполнители, находят широкое применение в производстве резинотехнических изделий. Основной способ ввода волокнистых компонентов в состав резинотехнических изделий основан на введении их на вальцах в процессе приготовления резиновых смесей. Однако данным приемом не удается достичь равномерного распределения волокна во всем объеме приготовленной резиновой смеси. Это в дальнейшем отражается на физико-механических показателях резин.

Наиболее эффективный способ получения композитов с равномерным распределением наполнителя в объеме полимерной матрицы, базируется на введении его в технологический процесс на одной из стадий производства синтетических полимеров. В опубликованных работах [1,3] показано, что волокнистые наполнители в каучуки, получаемые методом эмульсионной полимеризации целесообразно вводить с подкисляющим агентом на стадии выделения каучука из латекса. Однако, данный способ позволяет ввести в состав образующегося коагулюма небольшое количество волокнистого наполнителя (до 1,0 % на каучук). Для введения большего количества волокнистого наполнителя в эмульсионные каучуки необходимо разрабатывать новые приемы его ввода в состав образующейся крошки или рассмотреть новые способы переработки наполнителя используемого для модификации синтезируемых полимеров.

С целью ввода больших количеств наполнителя на стадии производства полимеров представляется целесообразным изучить возможность получения на основе природного полимера, целлюлозы, порошкообраз-

ного продукта с рассмотрением перспектив его применения при изготовлении эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков.

Целью данного исследования явилось получение порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы и разработка способов ввода в бутадиен-стирольный каучук на стадии его производства и оценкой влияния на процесс коагуляции.

Для получения порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы использовали хлопковое волокно. Перевод хлопкового волокна в порошкообразное состояние сопровождается следующими операциями. На первом этапе волокно измельчали до размера 1–2 см. В дальнейшем измельченные волокна загружали в реактор и при перемешивании обрабатывали водным раствором серной кислоты с концентрацией 20–30 % масс. Реакционную смесь нагревали до 60–80 °С и выдерживали при этой температуре 1,5–2,0 ч. Образовавшуюся кашеобразную массу (волокно + раствор серной кислоты) фильтровали. Полученный порошкообразный наполнитель 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).

Получаемый таким образом порошкообразный наполнитель содержал остатки серной кислоты, а также продукты ее взаимодействия с целлюлозой. Однако этот недостаток превращается в преимущество в случае использования данного порошкообразного наполнителя в технологическом процессе производства каучуков, получае-

мых методом эмульсионной (со)полимеризации, где осуществляется подкисление системы на завершающей стадии выделения каучука из латекса. Введение подкисленного порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы должно снизить расход серной кислоты и стабилизировать процесс коагуляции.

Для полноты оценки влияния порошкообразного наполнителя на процесс коагуляции и свойства получаемых композитов, целесообразно было провести нейтрализацию кислого порошкообразного наполнителя раствором щелочи. Для этого кислый порошкообразный наполнитель на основе целлюлозы обрабатывали водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 1–2 % масс.

В ранее опубликованных результатах исследований [4,5] рассмотрены разные способы ввода порошкообразного наполнителя в каучуки, получаемые методом эмульсионной сополимеризации. Порошкообразный наполнитель вводили в латекс перед подачей на коагуляцию в количестве 25–100 % масс. на каучук.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что наилучший способ введения порошкообразного наполнителя в каучук на стадии его производства до конца не решен. Практически во всех случаях полного захвата порошкообразного наполнителя образующимся коагулятом не наблюдалось. Потери порошкообразного наполнителя с серумом и промывными водами зависели от используемого способа его ввода в технологический процесс. Наилучшие результаты достигались при введении порошкообразного наполнителя на ста-

дии выделения в виде дисперсии в серуме. Количество наполнителя, не вошедшего в состав образующегося коагулята (крошки каучука) достигает 15–20 % масс. К сожалению, в лабораторных условиях не представляется возможным точно воспроизвести промышленный процесс выделения каучука из латекса. Поэтому трудно оценить какое реальное количество порошкообразного наполнителя будет захвачено образующимся коагулятом, а сколько будет потеряно с серумом и промывными водами. Возможно, что потери порошкообразного наполнителя в реальных промышленных условиях будут ниже, чем в лабораторных. Это связано как с несовершенством в лабораторных условиях способом ввода порошкообразного наполнителя в латекс, так и с тем, что в реальных промышленных условиях серум частично возвращается в процесс выделения каучука из латекса. Тем не менее, присутствие порошкообразного наполнителя в серуме и промывных водах приводит не только к его безвозвратной потере, но и загрязнению окружающей среды.

Поэтому с практической точки зрения представляется интересным провести исследования с более низкими дозировками порошкообразного наполнителя (от 3 до 10 % масс. на каучук), и выяснить влияет ли способ ввода на полноту вхождения порошкообразного наполнителя в образующийся коагулят. В эксперименте были использованы кислый и нейтральный порошкообразные наполнители на основе целлюлозы, с дозировками 3, 5, 7, 10 % масс. на каучук.

Процесс выделения каучука из латекса изучали на лабораторной установке, представляющей собой емкость, снабженную

перемешивающим устройством, и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. В коагулятор загружали 20 мл латекса (сухой остаток ~ 18% масс.), термостатировали при заданной температуре 10–15 мин.

Все рассматриваемые способы ввода порошкообразных наполнителей на основе целлюлозы проводили с использованием в качестве коагулирующего агента водного раствора хлорида натрия (концентрация 24% масс.) и подкисляющего агента — водного раствора серной кислоты с концентрацией 1–2% масс. Порошкообразные наполнители на основе целлюлозы вводили следующими способами:

1) Латекс помещали в емкость, содержащую порошкообразный наполнитель в сухом виде и при перемешивании последовательно вводили коагулирующий и подкисляющий агенты. Массу не вошедшего порошкообразного наполнителя в образующуюся крошку каучука определяли по разности масс между введенным в процесс и оставшимся в водной фазе (серуме) порошком, после отделения коагулюма (каучук + вошедший порошкообразный наполнитель). В случае применения кислого порошкообразного наполнителя его количество не вошедшее в состав образующегося коагулюма составило 12–18% масс.; при нейтральном порошкообразном наполнителе — 7–14% масс. В случае применения в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=2-3$ — количество не вошедшего наполнителя составило кислого — 15–25% масс.; нейтрального — 10–20% масс. В случае применения в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=4-5$ (и добавлением серной кислоты в количестве

необходимом для полной коагуляции) — количество не вошедшего наполнителя составило кислого — 15–20% масс.; нейтрального — 15–25% масс.

2) В латекс добавляли коагулирующий агент, после чего вводили порошкообразный наполнитель. Затем добавляли подкисляющий агент. При применении в качестве подкисляющего агента 1–2% масс. водного раствора серной кислоты количество не вошедшего наполнителя составило кислого — 20–30% масс.; нейтрального — 20–25% масс. В случае применения в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=2-3$ — количество не вошедшего наполнителя составило кислого — 18–20% масс.; нейтрального — 35–40% масс. При применении в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=4-5$ (и добавлением серной кислоты в количестве необходимом для полной коагуляции) — количество не вошедшего наполнителя составило кислого — 20–25% масс.; нейтрального — 30–40% масс.

3) В латекс добавляли коагулирующий агент. Затем вводили порошкообразный наполнитель, диспергированный в подкисляющем агенте в количестве 1/3 от общей подачи в процесс, и далее после перемешивания вводили остальное количество (2/3 подкисляющего агента, представляющего собой серум с $\text{pH}=2-3$ и с $\text{pH}=4-5$). В этом случае количество не вошедшего порошкообразного наполнителя как кислого, так и нейтрального составило 35–45% масс.

4) Порошкообразный наполнитель вводили в латекс в сухом виде. Далее добавляли коагулирующий агент. В случае применения в качестве подкисляющего агента 1–2% масс. водного раствора серной кислоты

количество не вошедшего наполнителя составляло кислого — 6–15 % масс.; нейтрального — 8–13 % масс. В случае применения в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=2-3$ — количество невошедшего наполнителя составило кислого — 15–20 % масс.; нейтрального — 30–40 % масс. При применении в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=4-5$ (и добавлением серной кислоты в количестве необходимом для полной коагуляции) — количество не вошедшего наполнителя составило: кислого — 13–25 % масс.; нейтрального — 30–40 % масс.

5) Порошкообразный наполнитель предварительно диспергировали в водном растворе коагулирующего агента и смешивали с латексом. Затем вводили подкисляющий агент (раствор серной кислоты с концентрацией 1–2 % масс.). Количество не вошедшего наполнителя составило: кислого — 5–10 % масс.; нейтрального — 15–20 % масс. В случае применения в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=2-3$ — количество не вошедшего наполнителя составило: кислого — 25–30 % масс.; нейтрального — 30–35 % масс. При применении в качестве подкисляющего агента серума с $\text{pH}=4-5$ (и добавлением серной кислоты в количестве необходимом для полной коагуляции) — количество не вошедшего наполнителя составило: кислого — 30–35 % масс.; нейтрального — 35–40 % масс.

При всех рассматриваемых дозировках порошкообразного наполнителя потери находились в выше приведенных интервалах. Необходимо отметить, что при дозировке наполнителя 7–10 % масс. на каучук они смещались к максимальным значениям,

а при дозировке 3–5 % масс. на каучук приближались к минимальным значениям в указанных интервалах.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что ввод кислого порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы целесообразно проводить с коагулирующим агентом, а ввод нейтрального порошкообразного наполнителя на основе целлюлозы — в сухом виде непосредственно в латекс перед подачей его на коагуляцию.

Таким образом, можно сделать вывод, что целлюлозосодержащие отходы, образующиеся в текстильной промышленности можно использовать не только как волокнистые наполнители, но и для получения порошкообразных наполнителей, с последующим их применением в промышленности синтетических каучуков.

Список литературы

1. Акатова И.Н., Никулин С.С. //Текстильная промышленность. — 2004. — № 5. — С.56.
2. Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков // М.: «Академия Естествознания», 2008. — 145 с.
3. Никулин С.С., Пугачева И.Н., Мисин В.М., Седых В.А. // Экология и промышленность России. — 2006. — № 7. — С. 4.
4. Пугачева И.Н., Никулин С.С. // Успехи современного естествознания. — 2008. — № 6. — С.80.
5. Пугачева И.Н., Никулин С.С. // Фундаментальные исследования. — 2008. — № 4. — С. 101.