

На правах рукописи



Нечёсова Юлия Михайловна

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ
МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ НА СТАДИИ
ЛАТЕКСА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж - 2015

Работа выполнена на кафедрах:

- фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежского государственного медицинского университета им. Н.Н.Бурденко;
- неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий.

Научный руководитель: **Нифталиев Сабухи Илич-оглы**
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии ФГБОУ ВПО Воронежского государственного университета инженерных технологий

Официальные оппоненты: **Беляев Павел Серафимович**
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой переработки полимеров и упаковочного производства ФГБОУ ВПО Тамбовского государственного технического университета

Бурмистров Владимир Александрович
доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ФГБОУ ВПО Ивановского государственного химико-технологического университета

Ведущая организация: **Воронежский филиал ФГУП НИИСК им. С.В. Лебедева**

Защита диссертации состоится «1» июля 2015 г. в 13 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.035.05 при ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим присылать ученому секретарю совета Д 212.035.05.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «ВГУИТ». Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГБОУ ВПО «ВГУИТ» <http://www.vsuet.ru>.

Автореферат размещен в сети Интернет на официальном сайте Министерства образования и науки РФ: vak2.ed.gov.ru и на официальном сайте ФГБОУ ВПО «ВГУИТ» <http://www.vsuet.ru> 29 апреля 2015 г.

Автореферат разослан «14» мая 2015 г.

**Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций
Д.212.035.05, канд. техн. наук, доц.**



Седых В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Одним из эффективных способов формирования необходимого комплекса свойств полимерных материалов является их наполнение. В качестве наполнителей наибольшее практическое применение получили твердые тонкодисперсные порошкообразные компоненты органического или неорганического происхождения, введение которых способствует улучшению технологических, физико-механических свойств полимеров и снижает их стоимость.

Из неорганических наполнителей в технологии резиновых изделий наибольшее распространение получил мел (доступность, низкая себестоимость, хорошая диспергируемость).

При производстве минеральных удобрений в качестве побочного продукта образуется большое количество химически осажденного карбоната кальция, который частично используется в строительных материалах и сельском хозяйстве, однако большая часть сыпается в отвалы, поэтому актуальным является поиск новых возможностей применения этого компонента.

Интерес представляет использование модифицированного химически осажденного карбоната кальция как наполнителя эластомерных композиций. Традиционные методы получения смесей на основе каучука ограничены неоднородным распределением частиц по объему, протеканием механодеструкции в полимерной фазе при высоком содержании наполнителя и низкими технико-экономическими показателями процесса. Для устранения этих недостатков применяют жидкофазное наполнение эмульсионных каучуков на стадии латекса, которое обеспечивает возможность осуществления малоэнергоёмкого процесса тонкого смешения при любом соотношении полимерной фазы и наполнителя и не зависит от пластичности каучука.

Цель работы – разработка технологии получения эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция на стадии латекса и их применение в производстве резиновых изделий и полимерно-битумного вяжущего.

Для реализации поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Получение тонкодисперсного гидрофобного наполнителя на основе химически осажденного карбоната кальция.
2. Определение условий жидкофазного наполнения модифицированным карбонатом кальция эмульсионного каучука СКС-30АРК на стадии латекса без использования коагулирующих агентов.
3. Разработка эластомерных композиций с использованием тонкодисперсного гидрофобного карбонатного наполнителя.
4. Получение и исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе наполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций.
5. Применение созданных эластомерных композиций в полимерно-битумных вяжущих для производства асфальтобетона и изучение его свойств.

Научная новизна.

Обоснована и экспериментально доказана целесообразность получения высоконаполненных эластомерных композиций жидкофазным совмещением

бутадиен-стирольного латекса с модифицированным карбонатом кальция при ультразвуковом воздействии без использования коагулирующих агентов, что обеспечивает равномерное распределение наполнителя по полимерной фазе и повышение физико-механических свойств вулканизатов.

Определены оптимальные условия получения модифицированного химически осажденного карбоната кальция с заданным размером частиц (продолжительность измельчения, гидрофобный агент и его количество), установлена его гидрофобность по тепловым эффектам взаимодействия с водой.

Выявлено, что при деформировании в круглом канале бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК, наполненного модифицированным карбонатом кальция, в области температур от 90 до (120 ± 5) °С наблюдается «стержневое» течение, при температуре $(120 \pm 5) \div 170$ °С механизм течения меняется из-за проявления вязкотекучей составляющей.

Установлено, что введение в асфальтобетон разработанных эластомерных композиций приводит к увеличению предела прочности при сжатии, повышает водостойкость, сдвигоустойчивость по сцеплению и теплоустойчивость.

Практическая значимость работы.

Получен тонкодисперсный гидрофобный наполнитель на основе отхода производства – химически осажденного карбоната кальция, что снижает негативное воздействие на окружающую среду.

Разработан способ получения высоконаполненных эластомерных композиций методом жидкофазного смешения бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК с гидрофобным карбонатным наполнителем на стадии латекса.

Апробировано полимерно-битумное вяжущее на основе высоконаполненных гидрофобным карбонатом кальция эластомерных композиций в составе асфальтобетона.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (г. Воронеж, 2010 г., 2013 г.); 76-ой Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Научные достижения молодежи – решение проблем развития человечества в 21 веке» (г. Киев, 2010 г.), XX-XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2010-2013 гг.), II-ой Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (г. Курск, 2011 г.), Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Новочебоксарск, 2012 г.), IX-ой Международной научно-практической конференции «Современные достижения науки – 2013» (Чехия, г. Прага, 2013 г.), XIX Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (г. Москва, 2014 г.), I-ой Международной научной конференции «Наука и образование в Австралии, Америке и Евразии: фундаментальные и прикладные науки» (Австралия, г. Мельбурн, 2014 г.).

Работа осуществлялась в рамках выполнения государственного задания № 2014/22 (№ НИР 2717) «Новые полимерные системы: синтез, направленное

композиционирование, исследование свойств и применение, прикладное исследование».

Достоверность результатов, полученных в работе, обоснована достаточным объемом теоретических и экспериментальных исследований, применением современных инструментальных и физико-химических методов анализа с использованием лицензионного программного обеспечения и обработки результатов экспериментов, апробацией в опытно-промышленных условиях.

Публикации. По результатам исследований опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 16 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав (аналитический обзор; объекты и методы исследования; исследование свойств гидрофобного наполнителя на основе химически осажденного карбоната кальция; исследование свойств высоконаполненных эластомерных композиций), заключения, списка литературы.

Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, включает 22 рисунка, 20 таблиц. Список литературы содержит 178 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор.

Проведен анализ разновидностей минеральных наполнителей для резиновых смесей и способов их модификации; рассмотрены проблемы выделения эмульсионных каучуков из латекса, основные закономерности процессов жидкофазного наполнения каучуков минеральными наполнителями на стадии латекса, методы и проблемы переработки эластомерных композиций в высокоскоростном оборудовании; описаны способы модификации битумов полимерными материалами.

Глава 2. Объекты и методы исследования.

В качестве наполнителей эластомерных композиций использовали тонкодисперсный гидрофобный карбонат кальция, полученный из отхода производства минеральных удобрений. Насыпную плотность, фракционный состав, наличие примесей химически осажденного карбоната кальция определяли по ГОСТ 8253-79. Гидрофобизацию карбоната кальция проводили стеариновой и олеиновой кислотами на стадии измельчения в шаровой мельнице. Гидрофобность наполнителей изучали по тепловым эффектам с использованием дифференциального теплопроводящего микрокалориметра МИД-200. Изучение дисперсности образцов химически осажденного карбоната кальция и наполнителей на его основе проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL серии JSM-6610 при увеличении в 250 раз. Эластомерные композиции изготавливали из бутадиен-стирольного латекса СКС-30АРК ГОСТ 15627-79. Реологические свойства эластомерных композиций исследовали на капиллярном реометре «Smart RHEO-1000» с программным обеспечением «CeastVIEW 5.94 4D». Термостойкость образцов эластомерных композиций определяли методами термогравиметрии (ТГ), динамической термогравиметрии (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе Q-1500 системы Паулик-Паулик-Эрдей.

При приготовлении резиновых смесей и изучении физико-механических показателей вулканизатов использовали стандарты:

- ИСО 2393-94 Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы.

- ГОСТ 269-66 Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний.

- ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

Определение равновесной степени набухания проводили в статических условиях при выдержке образцов вулканизатов в толуоле в течение 72 часов.

Испытания эластомерных композиций при приготовлении полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона проводили по ГОСТ 11508–74 и ГОСТ 12801-84.

Глава 3. Исследование свойств гидрофобного наполнителя на основе химически осажденного карбоната кальция.

В качестве основного объекта исследования для получения тонкодисперсных гидрофобных наполнителей эластомерных композиций был использован химически осажденный карбонат кальция – побочный продукт производства минеральных удобрений, состав и свойства которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования образцов химически осажденного карбоната кальция с производства минеральных удобрений

<i>№</i>	<i>Показатель</i>	<i>Норма по ГОСТ 8253-79</i>	<i>Фактически</i>
1.	Массовая доля суммы CaCO ₃ и MgCO ₃ в пересчете на CaCO ₃ , % не менее	98,5	94,51 ± 0,25
2.	Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, % не более	0,1	0,48 ± 0,03
3.	Содержание песка, мас. %	0,014	0,38 ± 0,02
4.	Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , % не более	0,1	0,02 ± 0,003
5.	Массовая доля азотнокислого аммония, %, не более	-	0,33 ± 0,02
6.	Массовая доля влаги, %, не более	0,2	74 ± 2,00
7.	Остаток после просева на сите с сеткой № 0045, %, не более	0,4	64 ± 0,13
8.	Насыпная плотность, г/см ³	0,25	1,31 ± 0,06
10.	Белизна, %	93	85 ± 2,00

Предварительной обработкой мела удаляли примеси и достигали значения влажности менее 0,2 %. Последующим измельчением получали частицы размером менее 10 мкм (рис. 1).

Установлено, что при обработке на шаровой мельнице более 6 часов частицы используемого мела слипаются, резко возрастают их размеры, образуются агрегаты с диаметром более 60 мкм.

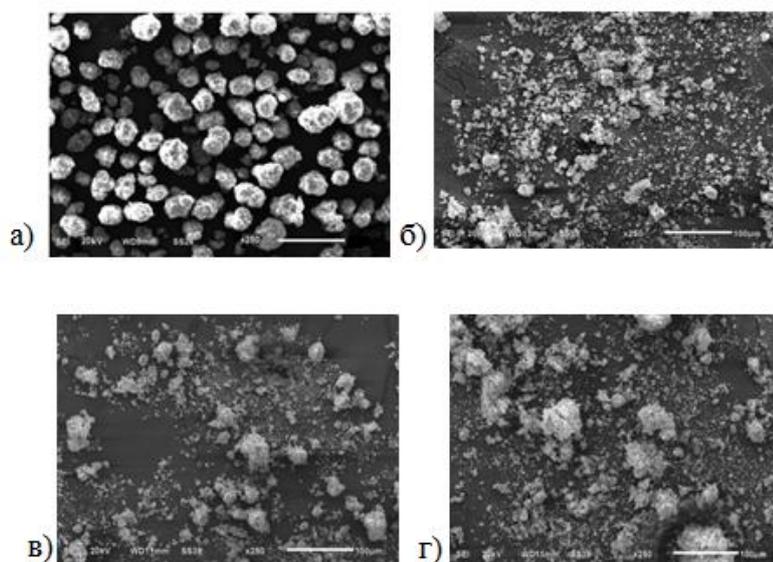


Рис. 1 Микрофотографии химически осажденного карбоната кальция: а) исходного; б) измельченного в шаровой мельнице в течение 2 ч; в) 4 ч; г) 6 ч.

Изучение влияния продолжительности измельчения в присутствии поверхностно активных веществ (стеариновой, олеиновой) было направлено на получение тонкодисперсного гидрофобного наполнителя для эмульсионного бутадиен-стирольного каучука. Гидрофобизация карбоната кальция обеспечивает равномерное распределение его по объему полимерной фазы при жидкофазном совмещении.

Гидрофобизацию проводили в лабораторном смесителе и на стадии измельчения в шаровой мельнице. Дисперсный состав и микрофотографии образцов карбоната кальция, модифицированных в шаровой мельнице и смесителе, представлены на рис. 2.

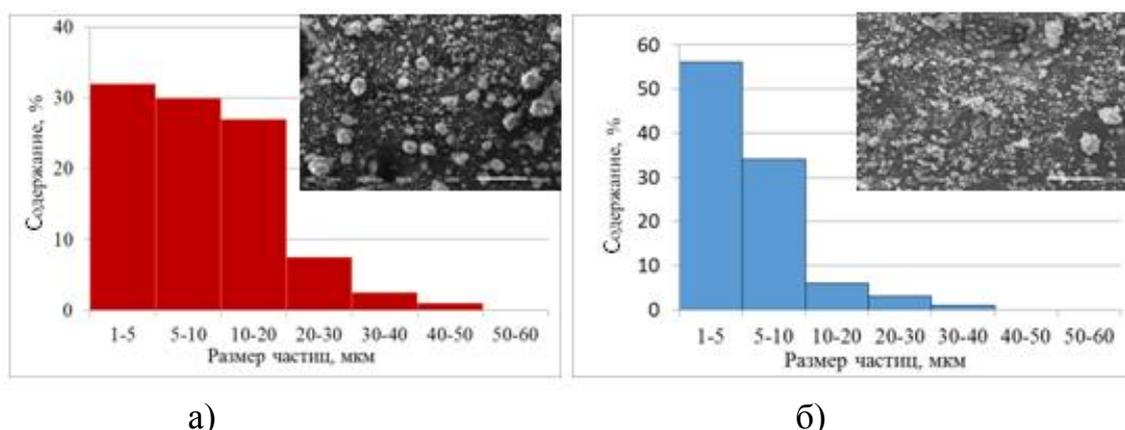


Рис. 2 Дисперсный состав химически осажденного карбоната кальция модифицированного 3,0 мас. % стеариновой кислотой: а) в смесителе с лопастной мешалкой; б) в шаровой мельнице

Зависимость дисперсного состава наполнителя от массовой доли стеариновой кислоты представлена на рис. 3.

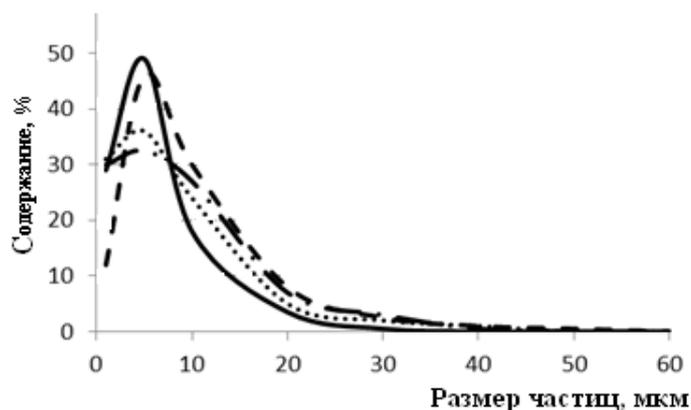


Рис. 3 Зависимость дисперсного состава модифицированного карбоната кальция от содержания стеариновой кислоты:

— · — - 1,0 мас. %; ····· - 3,0 мас. %;
 — — — - 5,0 мас. %; — — — - 7,0 мас. %.

Увеличение массовой доли стеариновой кислоты от 1,0 до 5,0 мас. % способствует возрастанию дисперсности карбоната кальция и уменьшению количества агломерированных частиц. Добавление модификатора более 5 мас. % приводит к ухудшению данных показателей.

Зависимости дисперсного состава гидрофобного карбоната кальция от времени измельчения совместно с жирными кислотами и микрофотографии образцов, полученных при 6-часовом измельчении, представлены на рис. 4.

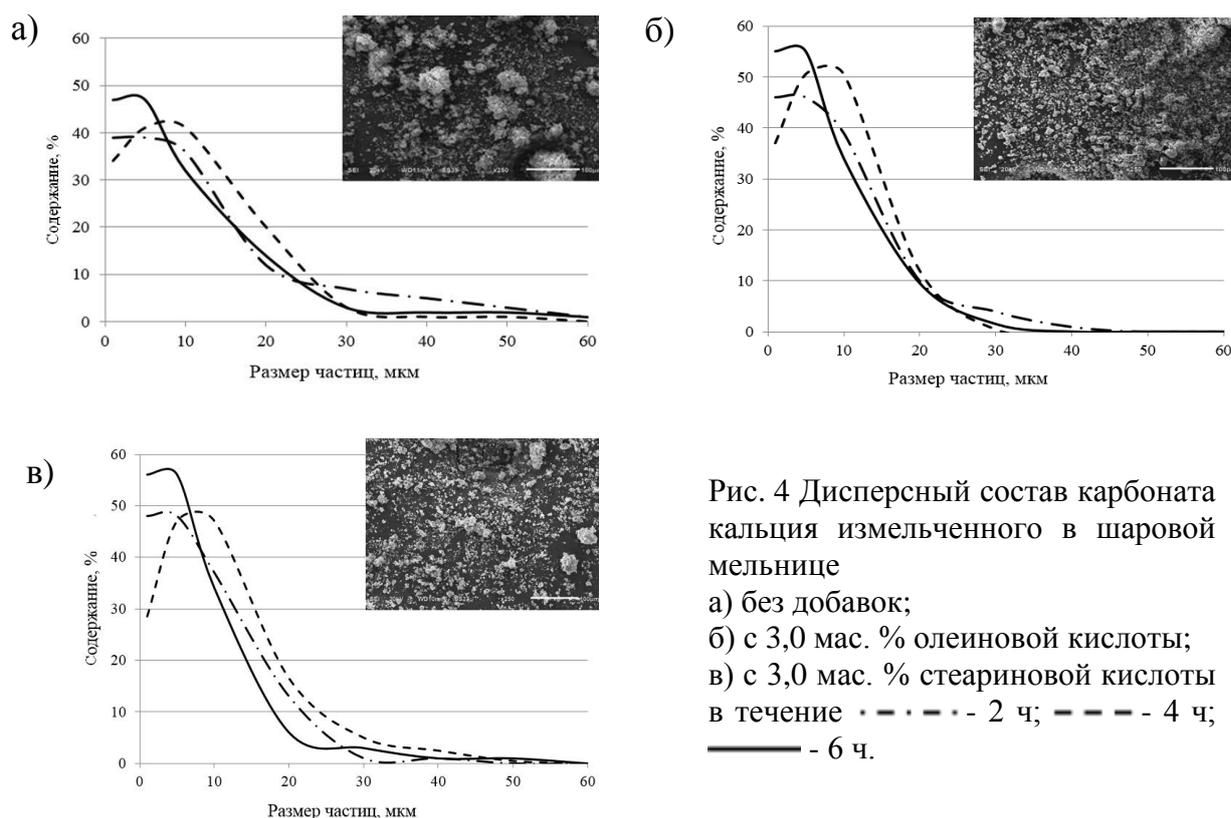


Рис. 4 Дисперсный состав карбоната кальция измельченного в шаровой мельнице

а) без добавок;
 б) с 3,0 мас. % олеиновой кислоты;
 в) с 3,0 мас. % стеариновой кислоты
 в течение ····· - 2 ч; — — — - 4 ч;
 — — — - 6 ч.

Модификация химически осажденного карбоната кальция в шаровой мельнице в присутствии олеиновой или стеариновой кислот в течение 4-6 часов способствует увеличению частиц размером 1-5 мкм на 10 %, по сравнению с карбонатом кальция, измельченным без модификатора. Вид гидрофобного агента практически не влияет на степень дисперсности.

Установлено, что дальнейшее диспергирование суспензии карбоната кальция при ультразвуковом воздействии способствует более глубокому разрушению агломератов осажденного карбоната кальция.

Средний размер частиц химически осажденного карбоната кальция в зависимости от способа измельчения представлен в табл. 2.

Таблица 2

Влияние способа измельчения на размер частиц химически осажденного карбоната кальция

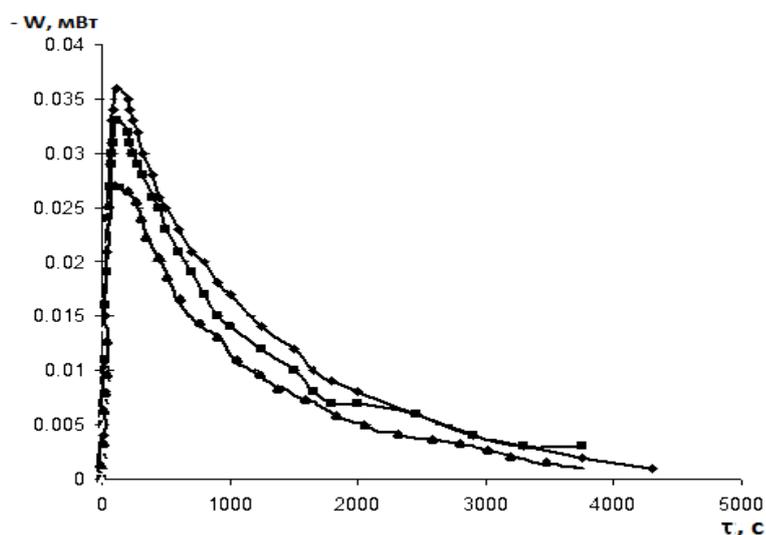
<i>Наименование</i>	<i>Сред. размер частиц, мкм</i>
Исходный	90 ± 5
Измельченный в шаровой мельнице	45 ± 3
Модифицированный 3,0 мас. % стеариновой кислоты, в смесителе	10 ± 1
Модифицированный 3,0 мас. % стеариновой кислоты, в шаровой мельнице	6 ± 0,5

Гидрофобные свойства тонкодисперсного карбонатного наполнителя изучали по тепловым эффектам его взаимодействия с водой. Исследования проводили на микрокалориметре при температуре 298 К. Значения теплот процессов взаимодействия рассчитывали по термокинетическим кривым по формуле:

$$\Delta H = \frac{\sum W}{A \cdot m},$$

где $\sum W$ – интегральное значение энергии процесса, мВт; А – калибровочное число калориметра; m – масса навески, г.

Термокинетические кривые взаимодействия воды и химически осажденного карбоната кальция, модифицированного 2,0 мас. %; 3,0 мас. % и 5,0 мас. % стеариновой кислоты, представлены на рис. 5.



5 Термокинетические кривые взаимодействия воды и карбоната кальция, модифицированного стеариновой кислотой —♦— 2,0 мас. %, —■— 3,0 мас. %, —▲— 5,0 мас. %

На кривых имеется один ярко выраженный максимум тепловыделения, время достижения которого в зависимости от количества гидрофобного агента меняется незначительно, общее время взаимодействия карбонатных наполнителей с водой составляет 3640 - 4300 с.

Зависимость тепловых эффектов от массовой доли стеариновой кислоты в карбонатном наполнителе показана на рис. 6.

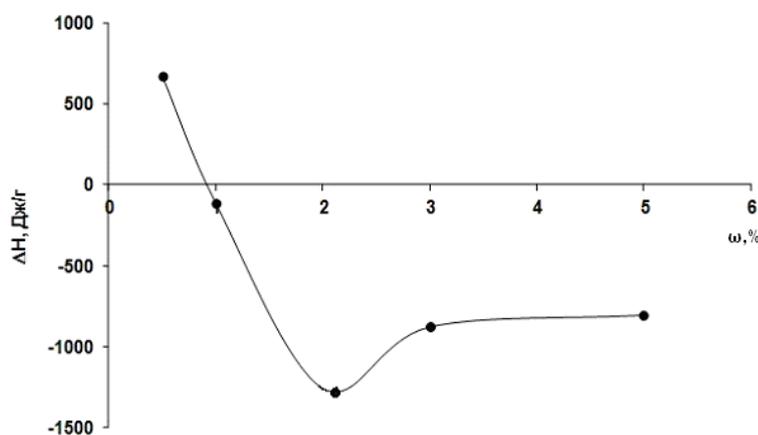


Рис. 6 Зависимость тепловых эффектов от массовой доли стеариновой кислоты в модифицированном карбонате кальция

Видно, что увеличение массовой доли стеариновой кислоты от 0,5 мас. % до 1,0 мас. % меняет знак энтальпии. Максимальное значение ΔH достигается при взаимодействии с водой карбоната кальция, модифицированного 2,0 мас. % стеариновой кислоты; введение гидрофобного агента до 3,0 мас. % приводит к снижению тепловых эффектов, а при 5,0 мас. % оно становится незначительным. Рост экзотермического эффекта обусловлен тем, что на поверхности карбоната кальция, покрытого монослоем, начинается образование противоположно-ориентированного второго слоя. Углеродные радикалы стеариновой кислоты ориентированы к таким же радикалам, а полярные группы $-\text{COOH}$ находятся в воде и взаимодействуют с полярными молекулами воды, что сопровождается выделением тепла.

Таблица 3

Результаты калориметрических исследований взаимодействия гидрофобных наполнителей на основе природного и синтетического карбоната кальция с водой

Показатели	Химически осажденный CaCO_3 , модифицированный 1,0 мас. %		Природный CaCO_3 , модифицированный 1,0 мас. % стеарин. к-той	
	стеарин. к-той	олеин. к-той	Hydrocal-2	Omyacarb 1T KA
Время достижения максимума тепловыделения/теплопоглощения, с	44	50	17	73
Общее время процесса, с	1500	3200	3900	1200
Энтальпия процесса, Дж/г	-115	387	-374	-179

Для сравнения гидрофобных свойств карбонатных наполнителей были выбраны образцы на основе химически осажденного карбоната кальция, обработанного 1,0 мас. % олеиновой и стеариновой кислот и природного карбоната кальция, модифицированного 1,0 мас. % стеариновой кислоты, – натурального измельченного кальцита (Hydrocal-2) и тонкоизмельченного белого мрамора (Omyacarb 1Т-КА). Результаты калориметрических исследований представлены в табл. 3.

По значению величины ΔH видно, что карбонат кальция синтетического происхождения, обработанный стеариновой и олеиновой кислотами, меньше взаимодействует с водой, чем карбонат кальция природного происхождения (Hydrocal-2, Omyacarb 1Т-КА), что говорит о повышении его водоотталкивающих свойств. У наполнителя, модифицированного олеиновой кислотой, процесс взаимодействия с водой сопровождается поглощением тепла, что объясняется ее строением. Олеиновая кислота образует более плотные адсорбционные слои, поскольку свободное вращение молекулы вокруг двойной связи невозможно, углеводородная цепь менее подвижна, чем цепь молекулы стеариновой кислоты. Это препятствует взаимодействию воды с карбонатом кальция.

Глава 4. Исследование свойств высоконаполненных эластомерных композиций.

Снижение доли полимерной фазы в наполненной эластомерной системе способствует ограничению подвижности её макромолекул и агрегатов, которые являются ответственными при течении в рабочих органах перерабатывающего оборудования.

Введение неактивных наполнителей свыше 40 об. %, совместно с пластификатором (или мягчителем) в состав бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК позволяет резко сократить высокоэластическую деформацию при воздействии на него усилий и реализовать течение по вязкому механизму при переработке в шнековых машинах.

Увеличение содержания модифицированного (олеиновой или стеариновой кислотами) карбоната кальция в эластомерной композиции при деформировании в капилляре сопровождается повышением показателя вязкости (рис. 7).

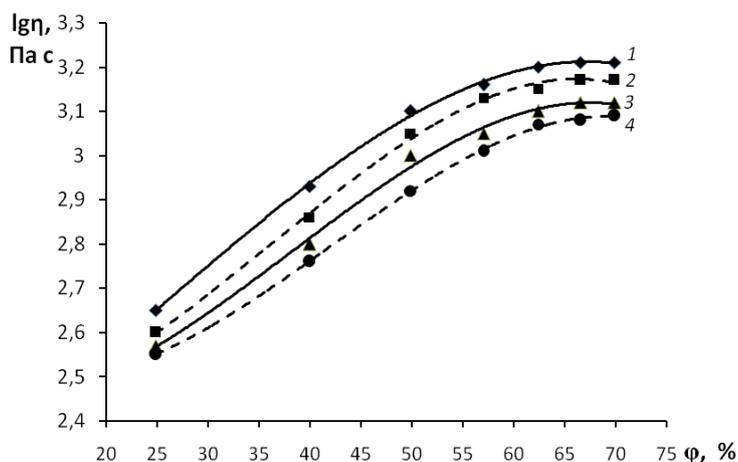


Рис. 7 Изменение показателя вязкости ($lg\eta$) при скорости сдвига $lg\dot{\gamma} = 2 \text{ c}^{-1}$ в зависимости от степени наполнения (ϕ , об. %) каучука СКС-30 АРК карбонатом кальция, модифицированным:
 1 – 3,0 мас.% олеиновой кислотой;
 2 – 3,0 мас. % стеариновой кислотой;
 3 – 5,0 мас. % олеиновой кислотой;
 4 – 5,0 мас. % стеариновой кислотой.

Наблюдается инвариантность кривых течения наполненной эластомерной композиции при соотношении компонентов (мас.ч.) – каучук : наполнитель = 100 : 40-200. Следует отметить, что кривые течения эластомерных композиций с содержанием до 300 мас. ч. наполнителя расположены ниже значений критических напряжений сдвига $\lg \tau = 5,2$ (рис. 8).

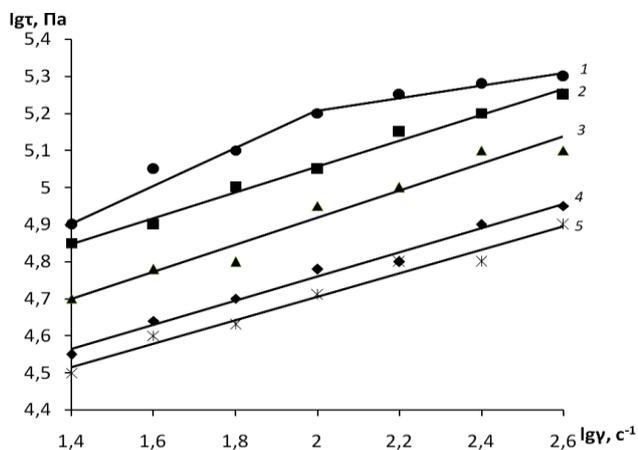


Рис. 8 Кривые течения эластомерных композиций с содержанием модифицированного стеариновой кислотой карбоната кальция 1 – 300, 2 – 200, 3 – 100, 4 – 60, 5 – 40 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при

При соотношении компонентов – каучук : наполнитель 100 мас. ч.: 300 мас. ч. кривая течения имеет изгиб, характеризующий неустойчивое течение.

Деформирование в капилляре эластомерной композиции при различных скоростях сдвига в температурном диапазоне от 120 до 160 °С показало, что кривые течения располагаются ниже значений критических напряжений сдвига $\lg \tau \leq 5,2$ Па и угол их наклона практически не зависит от скорости сдвига. Отсутствие аномалии вязкости при течении позволяет получать инвариантные кривые течения в области температур от 120 до 160 °С (рис. 9).

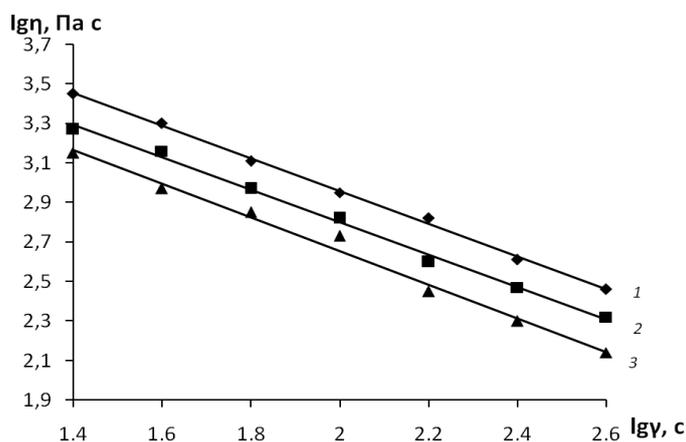


Рис. 9 Изменение «кажущейся» вязкости ($\lg \eta$) от скорости сдвига ($\lg v$) для эластомерных композиций с содержанием модифицированного карбоната кальция 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при температуре: 1 – 120; 2 – 140; 3 – 160 °С

На рис. 10 представлены температурные зависимости показателей «кажущейся» вязкости для эластомерных композиций с содержанием карбонатного наполнителя 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука в интервале температур от 90 до 170 °С. Кривые имеют точку перегиба в области 115-125 °С, которая

разграничивает их на два участка с различными углами наклона, что обуславливает изменение механизма «течения».

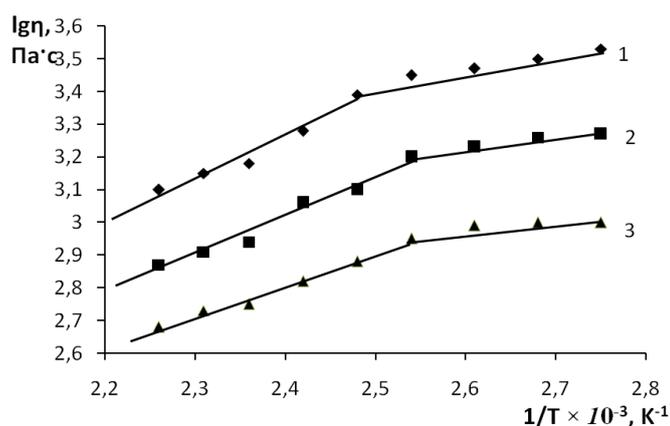


Рис. 10 Температурная зависимость “кажущейся” вязкости для эластомерных композиций с содержанием модифицированного карбоната кальция 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука при скорости сдвига ($\lg \gamma$): 1 – 1.4; 2 – 1.7; 3 – 2 c^{-1}

При деформировании в круглом канале эластомерной композиции, представляющей собой эмульсионный бутадиен-стирольный каучук, наполненный модифицированным карбонатом кальция, в области температур от 90 до 120 ± 5 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается «стержневое» течение, т.к. энергия активации «кажущегося» течения при скорости сдвига $\lg \gamma = 2,0 \text{ c}^{-1}$ составляет $E = 1,98$ кДж/моль. В тоже время для температурной области – $(120 \pm 5) \div 170$ $^{\circ}\text{C}$ энергия активации – $8,01$ кДж/моль, что указывает на проявление вязкотекучей составляющей (табл. 4).

Таблица 4

Значения энергии активации «течения» эластомерных композиций с содержанием модифицированного карбонатного наполнителя 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука в зависимости от скорости деформирования

Скорость сдвига, (c^{-1})	Значения энергии активации «кажущегося» течения E (кДж/моль) в области температур ($^{\circ}\text{C}$)	
	$90 \div (120 \pm 5)$	$(120 \pm 5) \div 170$
$\lg \gamma = 1,4$	3,16	10,38
$\lg \gamma = 1,7$	2,77	9,79
$\lg \gamma = 2,0$	1,98	8,01

Проведение термического анализа было направлено на определение возможного температурного интервала переработки эластомерных композиций в зависимости от количества и вида гидрофобного наполнителя (со стеариновой и олеиновой кислотой).

Вначале процесса термического разложения каучука СКС-30 АРК и эластомерных композиций на его основе при температуре 120 - 130 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается незначительная потеря массы (рис. 11), связанная с испарением влаги. При увеличении температуры до 200 - 210 $^{\circ}\text{C}$ у образцов исходного каучука и каучука,

наполненного модифицированным олеиновой кислотой карбонатом кальция, происходит прирост массы, сопровождающийся экзотермическим эффектом окисления непредельных звеньев каучука и олеиновой кислоты.

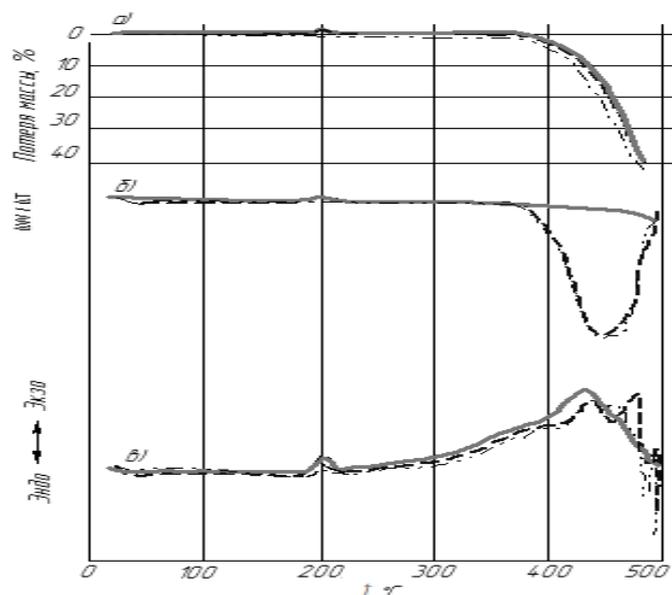


Рис. 11 Термограммы ТГ (а), ДТГ (б), ДТА (в) исходного каучука СКС-30АРК (—) и наполненного карбонатом кальция (100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука), модифицированным стеариновой (----) и олеиновой (- - -) кислотами.

Заметное снижение массы начинается при температуре 350 °С и протекает с возрастающей скоростью до $T = 471$ °С и $T = 488,5$ °С соответственно. В данном температурном интервале протекают одновременно окислительный обрыв цепей и частичная рекомбинация радикалов. При температуре 480 °С разложение полимера практически заканчивается и происходит процесс доокисления фрагментов формирующегося при этом кокса.

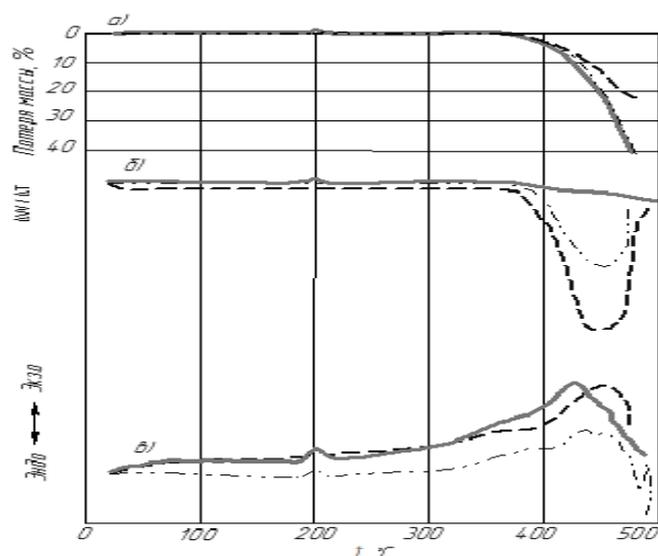


Рис. 12 Термограммы ТГ(а), ДТГ (б), ДТА (в) исходного каучука СКС-30АРК (—) и наполненного модифицированным стеариновой кислотой карбонатом кальция 100 мас. ч. (----) и 300 мас. ч. (- - -) (на 100 мас. ч. каучука)

Анализ термограмм ДТА, ДТГ и ТГ, представленных на рис. 12, показал, что у каучука СКС-30АРК, наполненного 300 мас. ч. (на 100 мас. ч. каучука) модифицированным стеариновой кислотой карбонатом кальция, значительная потеря массы идет в области более низких температур 276-454 °С, по сравнению с образцом каучука, содержащего 100 мас. ч. того же наполнителя. Меньшая степень

проявления экзотермического эффекта у композиции с 300 мас. ч. наполнителя свидетельствует об уменьшении доли полимерной фазы в наполненном каучуке.

Для изучения физико-механических свойств вулканизатов были изготовлены образцы резиновых смесей на основе каучука СКС-30АРК, наполненного на стадии латекса модифицированным карбонатом кальция и каучука СКС-30АРК, наполненного природным сепарированным мелом на вальцах.

Таблица 5

Физико-механические показатели вулканизатов на основе каучука СКС-30АРК, наполненного карбонатом кальция (50 мас. ч. наполнителя на 100 мас. ч. полимера)

<i>Показатели</i>	<i>Способ наполнения каучука</i>			
	<i>На вальцах природн. CaCO₃</i>	<i>На стадии латекса модифицированным хим. осажд. CaCO₃</i>		
		<i>немодифицированный</i>	<i>стеариновой кислотой</i>	<i>олеиновой кислотой</i>
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	1,08	1,11	1,09	1,21
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	1,41	1,52	1,53	1,77
Условная прочность при растяжении, МПа	1,72	1,93	1,89	2,11
Относительное удлинение, %	413	431	442	465
Твердость по Шору А, у. ед.	68	69	61	62
Эластичность по отскоку, %	56	54	50	51

Таблица 6

Структурные характеристики набухания вулканизатов на основе каучука СКС-30АРК в толуоле

<i>Способ наполнения каучука</i>	<i>Равновесная степень набухания, мас. %</i>	<i>Среднечисл. молек. масса отрезка цепи между поперечными связями</i>	<i>Эффективная концентрация поперечных связей, см⁻³</i>
Природным CaCO ₃ на вальцах	459	470	$5,8 \cdot 10^{20}$
На стадии латекса модифицированным стеариновой кислотой хим. осажд. CaCO ₃	369	417	$6,5 \cdot 10^{20}$
На стадии латекса модифицированным олеиновой кислотой хим. осажд. CaCO ₃	282	362	$7,6 \cdot 10^{20}$

Физико-механические свойства резин (табл. 5) и концентрация поперечных связей вулканизаторов (табл. 6), полученных на основе эластомерных композиций, наполненных на стадии латекса, превосходят свойства резин, полученных традиционным способом (сухим смешением).

Эластомерные композиции, наполненные карбонатом кальция, модифицированным олеиновой кислотой увеличивают прочностные свойства вулканизаторов.

Использование эластомерных композиций в полимерно-битумном вяжущем обеспечивает оптимизацию вязкостно-эластичных свойств, повышает температуру размягчения битума, увеличивает его адгезию к минеральным материалам.

Таблица 7

Физико-механические показатели асфальтобетона типа Б марки 3 в присутствии ПБВ с эластомерными композициями

Показатели свойств	Требования ГОСТ 12801-84	Фактические показатели			
		без добавки	с исследуемой добавкой		
			4 мас. %	8 мас. %	
Водонасыщение, %	1,5...4,0	2,7	1,6	1,5	
Предел прочности при сжатии, МПа при температуре:					
	+20 °С	>2,2	3,8	4,6	4,7
	+50 °С	>1,2	1,1	1,6	1,9
	0 °С	<12	10,3	9,7	9,5
Водостойкость	> 0,85	0,92	1,02	1,04	
Термоустойчивость, R ₅₀ / R ₂₀	-	0,3	0,35	0,4	
Коэффициент температурной чувствительности R ₀ / R ₅₀	-	9,36	6	5	
Предел прочности на растяжение при расколе при t = 0 °С (трещиностойкость), не более МПа	11	5,9	5,9	5,8	
Сдвигоустойчивость по:					
	-коэффициенту внутреннего трения, tgφ	0,86	0,93	0,93	0,98
-сцеплению при сдвиге при t +50 °С	0,25	0,23	0,4	0,4	

Анализ физико-механических характеристик асфальтобетона с использованием полимерно-битумного вяжущего, модифицированного эластомерными композициями, показал, что предел прочности при сжатии при температуре 20 °С возрастает на 20 %, при температуре 50 °С – на 40-50 %; повышается водостойкость, сдвиго- и теплоустойчивость (табл. 7).

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема процесса получения высоконаполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций (рис. 13).

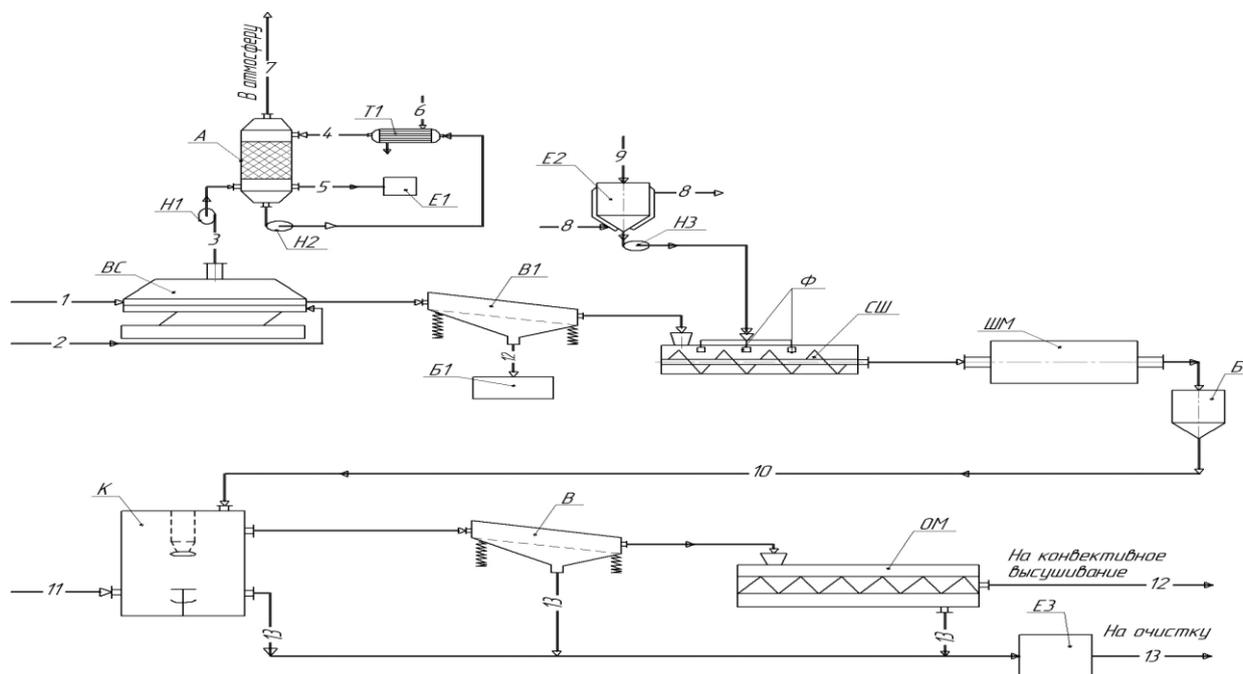


Рис. 13 Технологическая схема получения высоконаполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций

Оборудование: ВС – вибрационная сушилка; А – абсорбер насадочный; Н1-Н3 – насосы; Е1, Е3 – емкость сборная; Т1 – теплообменник; СШ – смеситель шнековый; Ф – форсунки; Е2 – емкость с рубашкой; ШМ – измельчитель (шаровая мельница); Б – бункер; К – коагулятор с ультразвуковым излучателем; В – вибросита; ОМ – отжимная машина.

Потоки: 1 - химически осажденный карбонат кальция; 2 - перегретый пар; 3 - парогазовая смесь с аммиаком; 4 - очищенная вода; 5 - 10 % аммиачный раствор; 6 - холодная вода техническая; 7- очищенный воздух; 8 - горячая вода техническая; 9 – гидрофобный агент; 10 – тонкодисперсный гидрофобный карбонат кальция; 11 - латекс; 12 - крошка наполненного каучука; 13 – серум.

Особенностью технологической схемы является совмещение в одном комплексе двух технологических линий – линии переработки отхода производства минеральных удобрений – химически осажденного карбоната кальция (мела) и линии выделения синтетического каучука из эмульсионного латекса. Причем выделение крошки каучука происходит под ультразвуковым воздействием на стадии смешения латекса с тонкодисперсным гидрофобным карбонатным наполнителем, полученным при измельчении мела совместно с жирными кислотами в шаровой мельнице. Производство наполненных эластомерных композиций таким способом исключает использование коагулирующих агентов (кислот, электролитов) и способствует равномерному распределению наполнителя по полимерной фазе.

ВЫВОДЫ

1. Обоснована и экспериментально доказана целесообразность использования побочного продукта производства минеральных удобрений – химически осажденного карбоната кальция после его модифицирования в качестве наполнителя эластомерных композиций, используемых для получения образцов резины и полимерно-битумного вяжущего с улучшенными свойствами.

2. Создан комплексный подход по жидкофазному наполнению гидрофобным карбонатом кальция бутадиен-стирольного каучука СКС-АРК30 на стадии латекса без использования коагулирующих агентов, что приводит к увеличению термостойкости и уменьшению количества связанной влаги по сравнению с каучуком, наполненным техническим углеродом.

3. На основе теоретических расчетов энергии активации «кажущегося» течения в температурном интервале 90-120 °С и 120-170 °С ($E = 1,98-3,16$ кДж/моль и $E = 8,01-10,31$ кДж/моль соответственно при скоростях сдвига $\lg \dot{\gamma} = 1,4-2,0$ с⁻¹) установлены различные механизмы течения эластомерных композиций.

4. Разработана принципиальная технологическая схема получения наполненных модифицированным карбонатом кальция эластомерных композиций, которые могут быть использованы в качестве маточной смеси для обеспечения требуемых физико-механических показателей вулканизатов.

5. Использование эластомерных композиций при приготовлении полимерно-битумного вяжущего и асфальтобетона обеспечивает оптимизацию вязкостно-эластичных свойств битума, повышает температуру размягчения и адгезию к минеральным материалам, увеличивает физико-механические характеристики асфальтобетона.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Энтальпия взаимодействия гидрофобного мела с водой [Текст] / Ю.С. Перегудов, С.И. Нифталиев, В.И. Корчагин, Л.В. Лыгина, С.И. Богунов, Ю.М. Малявина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55. – №. 5. – С. 42-44.

2. Лимитирующие факторы получения гидрофобного наполнителя на основе химически осажденного карбоната кальция [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов, В.И. Корчагин, К.Б. Ким // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 4. – С. 421-425.

3. Нифталиев, С.И. Технологическая схема получения гидрофобного карбонатного наполнителя из отходов производства нитроаммофоски [Текст] / С.И. Нифталиев Перегудов Ю.С., Мальцев М.В., Малявина Ю.М. // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 6. – С. 26-32.

4. Нечёсова (Малявина), Ю.М. Повышение физико-механических показателей эластомеров при использовании жидкофазного наполнения [Текст] / Ю.М. Нечёсова, В.И. Корчагин, С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов // Вестник ВГУИТ. – 2015. – № 1. – С. 153-159.

Статьи и материалы конференций:

1. Нифталиев, С.И. Переработка вторичных продуктов при производстве минеральных удобрений [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Ю.М. Малявина, С.И. Богунов // Тез. докл. междунар. научно-практич. конфер. «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж. – 2010. – С.89-91
2. Малявина, Ю.М. Исследование свойств и модификация химически осажденного мела [Текст] / Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов, Ю.В. Комарова, Л.В. Лыгина // Тез. докл. 76-ой Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Научные достижения – решение проблем питания человечества в 21 веке» / Национальный университет пищевых технологий – Киев. – 2010. – С.124
3. Малявина, Ю.М. Получение гидрофобного наполнителя из мела химически осажденного [Текст] / Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов, Л.В. Лыгина // Тез. докл. XX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Екатеринбург. – 2010. – С. 171-172
4. Малявина, Ю.М. Калориметрические исследования взаимодействия гидрофобных карбонатных наполнителей природного и синтетического происхождения с водой [Текст] / Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов // Тез. докл. XXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Екатеринбург. – 2012. – С. 223-224
5. Малявина, Ю.М. Решение экологических проблем в производствах минеральных удобрений и бутадиен-стирольных каучуков [Текст] / Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов, В.И. Корчагин // Тез. докл. III Всероссийской научно-технической конференции «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология» – Казань. – 2012.– С. 294-296
6. Малявина, Ю.М. Применение модифицированного химически осажденного мела в производстве эластомерных композиций [Текст] / Ю.М. Малявина, С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, В.И. Корчагин // Материалы Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» – Новочебоксарск. – 2012. – С.166
7. Малявина, Ю.М. Химически осажденный карбонат кальция как коагулянт и наполнитель высоконаполненных эластомерных композиций [Текст] / Ю.М. Малявина, С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, В.И. Корчагин // Materiály IX Mezinárodní vědecko-praktická conference Moderní vymoženosti vědy – Praha – 2013. – С. 12-15
8. Малявина, Ю.М. Калориметрические исследования взаимодействия модифицированного химически осажденного мела с бутадиен-стирольным латексом [Текст] / Ю.М. Малявина, Н.Ю. Хорин, Ю.С. Перегудов, В.И. Корчагин // Тез. докл. XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Екатеринбург. – 2013. – С. 4-5
9. Нифталиев, С.И. Получение тонкодисперсного карбонатного наполнителя из отходов нитроаммофоски [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.М. Малявина, Ю.С. Перегудов // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов III Всерос. конф. – Чебоксары – 2013. – С. 218.

10. Malyavina, Yu.M. The method of dealing with the wastes of ammonium nitrate phosphate fertilizer production [Text] / Yu.M. Malyavina, S.I. Niftaliev, Yu.S. Peregudov, V.I. Korchagin // High-Tech in Chemical Engineering – 2014: Abstracts of XV International Scientific Conference / Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies – Moscow – 2014.– P. 339.
11. Корчагин, В.И. Реологическое поведение высоконаполненного модифицированным карбонатом кальция бутадиен-стирольного каучука [Текст] / В.И. Корчагин, А.В. Протасов, С.И. Нифталиев, Ю.М. Малявина // XIX Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». – Москва – 2014. – С 55-59.
12. Малявина, Ю.М. Прогнозирование поведения высоконаполненных эластомерных композиций в высокоскоростном перерабатывающем оборудовании [Текст] / Ю.М. Малявина, Н.Ю. Хорин, А.В. Протасов, А.А. Голякевич // Materiály X Mezinárodní vědecko – praktická conference «Efektivní nástroje moderních věd – 2014» – Прага – 2014. – С. 45-48.
13. Malyavina, Yu.M. Modification of asphalt bituminous mixtures highly filled elastomeric compositions [Text] / Yu.M. Malyavina // Proceedings of the 1st International Academic Conference “Science and Education in Australia, America and Eurasia: Fundamental and Applied Science” – Melbourne – 2014. – P. 168-171.
14. Нифталиев, С.И. Получение дорожного покрытия с использованием высоконаполненных эластомерных композиций [Текст] / С.И. Нифталиев, В.И. Корчагин, О.А. Носов, Ю.М. Малявина // Материалы международной научно-практической конференции «Экология и рациональное природопользование как фактор устойчивого развития» / БГТУ им.В.Г. Шухова. – Белгород – 2014. – С. 227-230.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н., доценту Ю.С. Перегудову, д.т.н., профессору В.И. Корчагину, д.т.н., профессору О.В. Кармановой, д.т.н., профессору В.В. Ядыкиной за помощь и консультации при работе над диссертацией.