

УДК 676.084.2 : 678.04

**ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ
В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛАСТОМЕРОВ***А. Я. БОРЗЕНКОВА, Р. И. ДАШЕВСКАЯ, Г. К. ТРЕННИКОВА,
И. В. ЕЛЬКАНОВИЧ*

Белорусский технологический институт

В современной технологии переработки эластомеров широко применяют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) по одному из двух направлений: как антиадгезионные агенты для каучуков и невулканизированных резиновых смесей, предупреждающие их самослипание и прилипание к другим материалам за счет образования поверхностного адсорбционного слоя [2, 8], и как добавки, улучшающие перерабатываемость и технические свойства эластомерных композиций [6]. Однако характерный для последних лет острый дефицит и недостаточная, с точки зрения прогрессивного производства, эффективность многих синтетических ПАВ обуславливают актуальность их замены на более доступные продукты, по своим свойствам соответствующие требованиям отрасли.

Доступность и поверхностная активность лигносульфонатов (ЛСТ) послужили основанием для оценки их применимости в технологических процессах изготовления и переработки резиновых смесей. Ранее была установлена [4, 9] и подтверждена в производственных условиях перспективность использования ЛСТ с целью частичной замены вторичных алкилсульфатов натрия C_{8-16} (товарная форма — моющие вещества «Прогресс», «Типол»), представляющих собой основной компонент антиадгезивов для шинных резиновых смесей. В то же время механизм совместного действия ЛСТ и алкилсульфатов до настоящего времени не выяснен, не выявлены свойства комбинаций ЛСТ с другими ПАВ, совершенно не исследована возможность модификации с помощью ЛСТ свойств резиновых смесей и вулканизаторов.

В данной работе проведено сопоставление антиадгезионного действия ЛСТ, алкилсульфатов и бинарных комбинаций этих ПАВ с параметрами, характеризующими адсорбцию из соответствующих водных растворов, оценена целесообразность сочетания ЛСТ с алкил- и алкилбензолсульфонатами, использующимися для предупреждения слипания резиновых смесей [7], а также изучено влияние добавок твердых ЛСТ на различные показатели физико-механических свойств эластомерных композиций.

Антиадгезионные свойства исследуемых ПАВ оценивали по сопротивлению расслаиванию σ_p резиновой смеси на основе цис-1,4-полиизопрена СКИ-3. Образцы в виде полос предварительно обрабатывали растворами ПАВ, высушивали на воздухе, дублировали и термостатировали под нагрузкой. Об адсорбции на границе резиновая смесь — раствор судили по значениям косинуса краевого угла смачивания $\cos \theta$, на границе раствор — воздух заключали по значениям поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{ж.г}$. Методики определения σ_p и $\cos \theta$ соответствовали опубликованным ранее [8], $\sigma_{ж.г}$ измеряли по методу Ребиндера [10].

Изучение ЛСТ в качестве ингредиента эластомерных композиций проводили в рецептуре двух резиновых смесей: № 1 — модельной на основе натурального каучука; № 2 — протекторной на основе бутадиен-стирольного сополимера СКС-30 АРКМ-15. Показатели физико-механических свойств резиновых смесей и вулканизаторов определяли с помощью стандартных методов.

На рис. 1 представлена зависимость σ_p от массовой доли ЛСТ (ω_1) и алкилсульфатов (ω_2) в растворах, содержащих одно из этих ПАВ или их комбинации. Кривая $\sigma_p = f(\omega_1)$ не приведена в связи с тем, что растворы ЛСТ не проявляют сколько-нибудь заметного адгезионного действия; граница между контактирующими поверхностями образцов, обработанных этими растворами, в процессе подготовки к испытаниям полностью исчезает, при их разделении происходит не отслаивание по площади контакта, а разрыв резиновой смеси в массе. Поэтому значения σ_p в данном случае характеризуют не аутогезию, а когезионные свойства материала. Вместе с тем можно видеть, что ЛСТ образуют с алкилсульфатами синергические бинарные комбинации, обеспечивающие высокий уровень защиты резиновой смеси от слипания. Варьирование соотношений компонентов этих комбинаций в пределах постоянной суммарной концентрации позволяет установить, что наилучшие результаты достигаются в присутствии 1,5...2,0 % алкилсульфатов. Такие системы по эффективности примерно в два раза превосходят растворы алкилсульфатов с массовой долей 4...5 %, соответствующей рецептурам производственных антиадгезивов [8].

Ранее показано [7], что эффективность анионных ПАВ в качестве антиадгезионных агентов коррелирует с их адсорбционной активностью на межфазных границах резиновая смесь — раствор и раствор — воздух. Сопоставление данных (рис. 1 и 2) свидетельствует о справедливости этой закономерности для тестируемых систем. Так, растворы ЛСТ, не проявляющие антиадгезионного действия, характеризуются значительно худшим, по сравнению с растворами алкилсульфатов, смачиванием резиновой смеси и повышенным поверхностным натяжением. Эффективные комбинации ЛСТ и алкилсульфатов обладают хорошими адсорбционными свойствами, при этом минимуму на концентрационной зависимости σ_p соответствуют максимальные значения $\cos \Theta$ и минимальные — $\sigma_{ж.г.}$. Однако обращает на себя внимание, что при значительном снижении σ_p различие в адсорбционной способности бинарных комбинаций и алкилсульфатов невелико. Эта особенность подтверждает высказанное в работах [4, 9] предположение, что основной причиной синергического усиления антиадгезионного эффекта в комбинациях ЛСТ — алкилсульфаты является не повышение интенсивности адсорбции

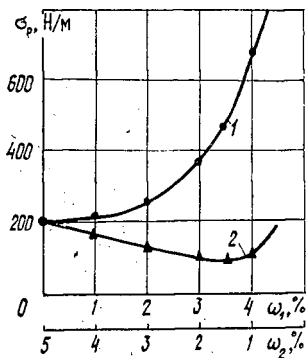


Рис. 1. Антиадгезионное действие водных растворов алкилсульфатов (1) и их бинарных композиций с ЛСТ (2)

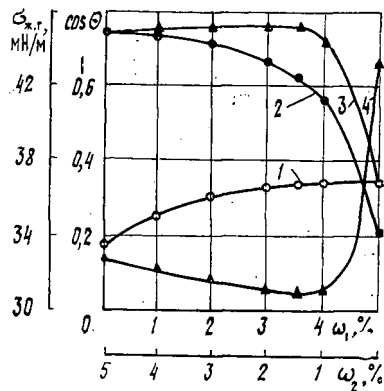


Рис. 2. Адсорбционные свойства ЛСТ (кривая 1), алкилсульфатов (кривая 2) и их бинарных композиций (кривые 3, 4): 1, 2, 3 — смачивающая способность, 4 — поверхностное натяжение

на поверхности резиновой смеси, а изменение принципа формирования и строения адсорбционного слоя.

Можно полагать, что в соответствии с закономерностями, проявляющимися при совместном применении низко- и высокомолекулярных ПАВ [10], низкомолекулярные алкилсульфаты адсорбируются из раствора, сильно снижая поверхностное натяжение резиновой смеси и создавая тем самым условия для адсорбции ЛСТ, которые, подобно другим высокомолекулярным ПАВ [1], формируют прочный структурированный слой повышенной толщины. Такой механизм согласуется с современными представлениями о природе истинного синергизма в смесях ПАВ [10], согласно которым взаимодействие компонентов системы должно приводить к структурам, качественно отличающимся от образуемых каждым из них по отдельности.

В отличие от алкилсульфатов, ПАВ группы органосульфонов не дают с ЛСТ комбинаций, характеризующихся усилением антиадгезионной защиты резиновых смесей и адсорбции на межфазных границах (табл. 1). В связи с недостаточной изученностью явления синергизма для систем на основе ПАВ интерпретация этого факта затруднена, однако можно предположить, что в случае одинакового строения полярной гидрофильной части молекул ЛСТ и второго ПАВ условия для реализации обсуждавшегося выше механизма не выполняются.

Таблица 1

Свойства растворов органосульфонов
и их комбинаций с ЛСТ

Массовая концентрация компонентов, %, в растворе			σ_p , Н/м	$\cos \theta$	γ , Дж/м ²
Алкил-сульфонаты натрия С ₁₁₋₁₇	Алкил-бензол-сульфонаты натрия С ₁₀₋₁₂	ЛСТ			
1	—	—	512	0,54	—
3	—	—	236	0,71	30,9
4	—	—	182	0,78	30,8
5	—	—	180	0,79	—
1	—	4	506	0,53	—
3	—	2	248	0,73	30,6
4	—	1	186	0,76	—
—	1	—	375	0,75	—
—	3	—	140	0,83	29,7
—	4	—	140	0,84	29,5
—	5	—	145	0,81	—
—	1	4	390	0,56	—
—	3	2	150	0,80	29,6
—	4	1	147	0,84	—

Возможность повышения антиадгезионного действия и сокращения дозировок алкилсульфатов путем их частичной замены на ЛСТ определяла целесообразность разработки практических рецептур антиадгезивов, включающих, помимо указанных компонентов, пеногасящие и модифицирующие добавки. Использование этих антиадгезивов в массовом производстве шин, начатое в 1987 г., обеспечивает стабильную работу оборудования, создание значительных технологических запасов гранулированных и листованных резиновых смесей, отсутствие отрицательного влияния на качество готовой продукции, экономию дефицитного поверхностно-активного продукта.

Интересные данные получены при исследовании действия твердых ЛСТ в составе эластомерных композиций. Результаты комплекса испы-

таний позволяют установить, что добавки ЛСТ не изменяют пластоэластические характеристики резиновых смесей и такие свойства резин как прочность, эластичность, твердость, сопротивление раздиру, стойкость к тепловому старению, но улучшают два различных по физическому смыслу показателя — стойкость смесей к преждевременной вулканизации и выносливость вулканизатов при многократных динамических деформациях.

Из табл. 2 следует, что способность ЛСТ к замедлению преждевременной вулканизации проявляется, начиная с дозировки 1 часть на 100 частей каучука; применение ЛСТ в количестве 3 части и выше нецелесообразно в связи с уменьшением скорости вулканизации, сказывающимся в возрастании оптимальной продолжительности этого процесса. По эффективности ЛСТ не уступают такому известному ингибитору преждевременной вулканизации как фталевый ангидрид, но в отличие от этой высокоплавкой добавки, плохо распределяющейся в резиновых смесях [11], ЛСТ, обладающие относительно низкой температурой размягчения, без затруднений диспергируются в массе каучуков и не мигрируют на поверхность образцов в течение длительного времени. Факт замедления преждевременной вулканизации в присутствии ЛСТ согласуется с литературными сведениями [3] о применении с такой же целью их синтетических аналогов — солей алканбензолсульфокислот.

Таблица 2

Влияние ЛСТ на свойства резиновых смесей и резин, приготовленных по рецептурам № 1 (числитель) и № 2 (знаменатель)

Показатели	Без добавки	С добавками				
		ЛСТ, части на 100 частей каучука				Фталевого* ангидрида
		0,5	1,0	2,0	3,0	
Время до начала подвулканизации при 120 °С, мин	$\frac{82}{11}$	$\frac{81}{12}$	$\frac{91}{15}$	$\frac{92}{15}$	$\frac{90}{16}$	$\frac{92}{14}$
Время достижения оптимума вулканизации при 143 °С, мин	$\frac{70}{50}$	$\frac{70}{50}$	$\frac{70}{50}$	$\frac{70}{50}$	$\frac{80}{60}$	$\frac{70}{50}$
Усталостная выносливость при многократном растяжении, тыс. циклов	$\frac{184,2}{32,8}$	$\frac{204,5}{36,4}$	$\frac{225,0}{48,7}$	$\frac{225,0}{61,2}$	$\frac{225,0}{70,4}$	$\frac{181,1}{38,3}$

* Дозировка фталевого ангидрида (0,5 части на 100 частей) соответствует производственным рецептурам резиновых смесей и ограничена его плохим распределением в массе каучуков.

Существенное повышение динамической выносливости образцов с добавками ЛСТ имеет, по-видимому, те же причины, что и аналогичный эффект, наблюдавшийся для резин с гранулированным наполнителем, при получении которого связующим были ЛСТ [5]. Вследствие проявления поверхностной активности ЛСТ, во-первых, повышается степень межфазного взаимодействия в наполненной эластомерной системе за счет лучшего диспергирования наполнителя и других ингредиентов в полимерной матрице, во-вторых, облегчается и ускоряется ориентация макромолекул в направлении действия нагрузки и соответственно снижается скорость механохимической деструкции напряженных связей.

Таким образом, ЛСТ можно использовать при переработке эластомеров как компонент, повышающий эффективность и экономичность антиадгезионных составов, и как бифункциональный ингредиент резиновых смесей, улучшающий их технологичность и обеспечивающий воз-

растание динамических свойств вулканизаторов. Широкое внедрение полученных результатов в производственную практику способствовало бы совершенствованию технологии резиновой промышленности, достижениям высокой работоспособности изделий, эксплуатирующихся в условиях многократных деформаций, сокращению расхода синтетического сырья, а также более полному вовлечению ЛСТ в народнохозяйственный оборот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение.— Л.: Химия, 1975.— 248 с. [2]. Антиадгезивы на основы поверхностно-активных веществ / И. А. Осошник, Е. Е. Крутских, М. Ф. Чурилов и др. // Каучук и резина.— 1989.— Вып. 9.— С. 35—44. [3]. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков.— Л.: Химия, 1972.— 560 с. [4]. Борзенкова А. Я., Дашевская Р. И., Третинникова Г. К. Использование отходов целлюлозно-бумажной промышленности для антиадгезионной обработки резиновых смесей. // Каучук и резина.— 1989.— Вып. 2.— С. 29—30. [5]. Влияние добавок при грануляции технического углерода на свойства наполненных резин / С. В. Орехов, Л. А. Ризаева, В. М. Гончаров и др. // Каучук и резина.— 1983.— Вып. 10.— С. 19—22. [6]. Гришин Б. С., Ельшевская Е. А., Писаренко Т. И. Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей.— М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987.— 55 с. [7]. Исследование эффективности анионных ПАВ при предохранении резиновых смесей от слипания / А. Я. Борзенкова, Е. И. Щербина, Р. И. Дашевская и др. // Каучук и резина.— 1988.— Вып. 5.— С. 28—29. [8]. Некоторые аспекты антиадгезионного действия водных растворов ПАВ «Прогресс» / А. Я. Борзенкова, Р. И. Дашевская, Г. К. Третинникова и др. // Каучук и резина.— 1986.— Вып. 8.— С. 26—29. [9]. Новое направление использования лигносульфонатов и сульфатного мыла / Р. И. Дашевская, А. Я. Борзенкова, Г. К. Третинникова и др. // Пути повышения эффективности целлюлозно-бумажной промышленности: Сб. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф.— Коряжма, 1988.— С. 94—98. [10]. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина.— Л.: Химия, 1984.— 392 с. [11]. Федюкин Д. П., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин.— М.: Химия, 1982.— 240 с.

Поступила 14 августа 1990 г.

УДК 630*864.66.081

ОБ АДСОРБЦИОННОЙ СУШКЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В БАРАБАННОЙ СУШИЛКЕ

Б. Д. ЛЕВИН

Сибирский технологический институт

Настоящая работа является продолжением исследований сушки гидролизного лигнина сорбирующими телами [1].

Эксперименты проводили в аппарате барабанного типа, подачу материала (в среднем начальная относительная влажность составляла 63,2 %) и зерен поглотителя (силикагель марки КСМГ ГОСТ 3956—76) осуществляли через секторный и ленточный питатели. Барабан оснащался подъемно-лопастной насадкой. Высота каждой из 4-х лопастей равна 0,1 диаметра аппарата.

Опыты* осуществляли по плану ПФЭ-2³ [2]. В качестве независимых переменных использовали средний диаметр гранул силикагеля X_1 (диапазон изменения 3...5 мм), массовый расход влажного лигнина X_2 ($1,1 \cdot 10^{-3}$... $2,2 \cdot 10^{-3}$ кг/с) и диаметр сушильного барабана X_3 (100...150 мм). Выходными факторами были выбраны Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 — влажности гидролизного лигнина в сечении l/l_0 , равном соответственно 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 % (l — расстояние от входа в барабан до точки отбора пробы, мм; l_0 — длина барабана, мм; Y_4 — конечная влажность

* В работе участвовала Т. И. Чеканова.