

На правах рукописи

РГБ ОД

10.05.2000

ХОХЛОВА Ольга Анатольевна *Хохл -*

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОПОЛИМЕРОВ КОРС**

05.17.06 - Технология и переработка пластических масс,
эластомеров и композитов

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Воронеж
2000**

Работа выполнена на кафедре химии Воронежской государственной лесотехнической академии и ОАО "Воронежсинтезкаучук".

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
НИКУЛИН Сергей Саввович

Научный консультант: кандидат технических наук, доцент
ФИЛИМОНОВА Ольга Николаевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук
ГЛУХОВСКОЙ Владимир Стефанович
кандидат технических наук, доцент
ОСОШНИК Иван Аркадьевич

Ведущая организация: ВАОА "Синтезкаучукпроект"

Защита состоится 21 декабря 2000 г. в 14.⁰⁰ на заседании диссертационного Совета К 063.90.03 при Воронежской государственной технологической академии по адресу:

394017, г. Воронеж, Проспект Революции, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежской Государственной технологической академии.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью) просим направлять в адрес академии.

Автореферат разослан 17 ноября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
к.т.н., доцент



В.А.Седых

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Решение проблемы переработки и использования отходов неразрывно связано с защитой окружающей среды от загрязнений, комплексным использованием сырья и материалов. В то же время отходы нефтехимических производств содержат в своем составе большое число разнообразных реакционно-способных соединений и могут служить ценным исходным сырьем для получения различных полимерных и композиционных материалов на их основе.

В процессе выделения и очистки стирола в кубовых остатках ректификационных колонн накапливаются значительные количества побочных продуктов основного синтеза называемые кубовыми остатками ректификации стирола (КОРС). Как было показано в ряде работ на основе отходов и побочных продуктов нефтехимических производств (со)полимеризацией в присутствии ионных и радикальных инициаторов в массе или растворе могут быть получены полимерные материалы с достаточно высоким выходом. Поэтому перспективным направлением является получение на основе данных сополимеров искусственных водных дисперсий. Целесообразность дальнейшего проведения такого цикла исследований базируется на том, что состав КОРС изменяется в довольно широких пределах, а это в свою очередь отражается на свойствах получаемых полимерных материалов, что резко ограничивает области их практического применения.

В предлагаемой работе рассмотрена возможность использования сополимеров КОРС-1 (от производства стирола из этилбензола) и сополимера КОРС-2 (от совместного производства стирола и оксида пропилена) в производстве бутадиен-стирольных каучуков, в составах атмосферостойких лакокрасочных композиций, для пропитки древесины и древесноволокнистых плит (ДВП).

Цель работы – разработка способа получения водносополимерноантиоксидантной дисперсии (ВСАД) на основе сополимеров КОРС-1,2 и применение её в производстве бутадиен-стирольных каучуков, получаемых методом эмульсионной сополимеризации, в составе атмосферостойкой водноэмульсионной лакокрасочной композиции, а также исследование возможности ис-

пользования сополимеров КОРС в качестве пропитывающего материала для древесины, ДВП.

Задачи работы:

- получение ВСАД на основе сополимеров КОРС, применение ее в производстве эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков и исследование влияния данной добавки на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов;
- разработка атмосферостойкой композиции на основе водносополимерной эмульсии с использованием водной дисперсии сополимера КОРС- 2;
- исследование основных закономерностей и математическое описание процессов поверхностной модификации древесины сополимером КОРС-2 и ДВП – сополимером КОРС-1;
- расширение сырьевой базы пропиточных составов для защиты древесины, изделий на ее основе и ДВП.

Научная новизна. - обосновано получение и применение водносополимерноантиоксидантной дисперсии на основе сополимеров КОРС-1 и 2 для создания полимерных композиций и композиционных материалов с улучшенными свойствами;

- выявлены закономерности по влиянию ВСАД на основе сополимеров КОРС-1 и 2 на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на основе эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков;
- установлено влияние сополимеров КОРС-1 и 2 на свойства резиновых смесей и вулканизатов;
- разработан воднодисперсионный атмосферостойкий состав на основе бутадиен-стирольного карбоксилатного латекса с использованием ВСАД на основе сополимера КОРС-2;
- обоснован подход к использованию сополимеров КОРС-1 для защиты и модификации древесины, а также сополимер КОРС-1 - для ДВП;
- изучены процессы модификации древесины и ДВП, определено влияние основных технологических параметров на данный процесс с использованием методов математического планирования эксперимента;
- получены регрессионные уравнения, оценивающие влияние продолжительности пропитки, термообработки, температуры про-

питки и температуры термообработки на прочность, водо- и влагостойкость древесины и ДВП.

Практическая значимость. - применение разработанной ВСАД на основе сополимеров КОРС-1 и 2 в производстве бутадиен-стирольных каучуков, получаемых методом эмульсионной (со)полимеризации, и вводимой для смешения с латексом перед стадией коагуляции позволяет повысить устойчивость к тепловому старению вулканизатов;

- разработаны технические условия и технологическая инструкция на производство воднодисперсионного атмосферостойкого состава "АКОР" ТУ 38.303-03-052-92;

- разработанная атмосферостойкая композиция на основе бутадиен-стирольного карбоксилатного латекса с использованием сополимера КОРС-2 прошла испытания в промышленных масштабах в строительной организации ОАО "СРСУ-7" для защиты от коррозии металлических поверхностей различного назначения;

- предложенные для поверхностной модификация древесины сополимер КОРС-2, а для ДВП сополимер КОРС-1 позволяют повысить прочность, водо- и влагостойкость.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных: Томск - 1995, Белгород - 1995, Зволен (Словакия) - 1996, на Всероссийских: Екатеринбург - 1999, на региональных: Тамбов - 1996, Воронеж - 1995, 1998 и на городских и внутривузовских конференциях (Воронеж - 1995 - 2000).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе получен патент Российской Федерации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав и выводов, изложена на 148 страницах, включает 22 таблиц, 12 рисунка, список литературы из 161 источника и 13 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована и обоснована актуальность темы диссертации, цель и задачи исследования, описана общая структура работы и дана краткая аннотация полученных результатов.

В первой главе работы проведен анализ современного состояния вопросов использования и переработки кубовых остатков ректификации производства винилароматических мономеров. Отмечено, что несмотря на обилие научно-технических разработок, опубликованных в центральной печати, посвященных переработке и использованию побочных продуктов, образующихся при производстве винилароматических углеводородов, остаются по-прежнему нерешенными вопросы способа их наиболее целесообразного применения. Сложность решения данной проблемы связана прежде всего с нестабильностью составов кубовых остатков, который изменяется в широких пределах и зависит от ряда технологических особенностей процесса, что отражается на свойствах получаемых полимерных материалов. Это в значительной степени ограничивает возможности их использования. Поэтому исследования в области расширения сфер применения сополимеров КОРС являются важными и актуальными.

Анализ литературных данных показывает, что рекомендуемые для пропитки древесины, ДВП составы на основе высыхающих масел, синтетические полимерные материалы, используемые в композициях с целью повышения прочности, водо- и влагостойкости являются в ряде случаев достаточно дорогими. Анализируя способы наполнения древесины различными полимерами в совокупности с изменением основных ее свойств можно прийти к выводу о необходимости разработки новых пропиточных составов. При этом наиболее перспективными могут быть комбинированные составы, полученных из отходов нефтехимических производств. Важным аспектом при этом является то, что для этой цели могут быть использованы сополимеры КОРС, которые по каким-либо показателям не соответствуют техническим условиям для лакокрасочной промышленности. В данной главе рассмотрены также и вопросы применения данных материалов в составах различных композиций, опубликованные в последние годы в центральной печати.

Во второй главе изложена программа и методика эксперимента, обозначены возможные направления использования сополимеров КОРС с данным составом компонентов, приведен способ получения ВСАД, методики для определения физико-механических, физико-химических и технологических характери-

стик каучуков, вулканизатов на их основе, атмосферостойкого состава, древесины и ДВП.

Объектами исследования являются полимерные материалы на основе непредельных КОРС:

а) Сополимер на основе КОРС-1, имеющий по данным гелепроникающей хроматографии следующие показатели: $\bar{M}_n = 1330$; $\bar{M}_w = 11385$; $\bar{M}_z = 52905$; $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 8,56$; $\bar{M}_z / \bar{M}_w = 4,65$; содержание малеинового ангидрида $\sim 3,0$ % мас.; остаточный стирол не более $0,1$ % мас., температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$ $95 - 120$.

б) Сополимер на основе КОРС-2 по данным гелепроникающей хроматографии обладающий следующими показателями: $\bar{M}_n = 1100 - 4900$; $\bar{M}_w = 20400 - 49000$; $\bar{M}_z = 185000 - 208000$; $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 11 - 17$; $\bar{M}_z / \bar{M}_w = 4 - 10$; кислотное число, мг КОН/г - $8,0 - 25,0$; эфирное число, мг КОН/г - $15 - 80$; температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$ - $90 - 115$; содержание малеинового ангидрида $\sim 3,0$ % мас.; остаточного стирола не более $0,1$ % мас. Структура данного сополимера складывается из полистирольных звеньев, соединенных между собой звеньями малеиновой кислоты и малеинового ангидрида.

При проведении цикла исследований были использованы стандартные методики по изучению свойств композиционных материалов, используемые в резинотехнической, лакокрасочной промышленности, технологии деревообработки, а так же методы математического исследования. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров КОРС изучались на геле-хроматографе фирмы "Waters", а ИК-спектры на приборе "Speacord IP-75", вулканизационные характеристики резиновых смесей на реометре R-100 фирмы "Монсанто".

На основе оценки строения и свойств сополимеров КОРС- 1 и 2 были сделаны предположения о возможных областях их наиболее целесообразного применения, а именно в производстве эмульсионных каучуков, в атмосферостойких составах, а также в качестве пропиточных агентов для поверхностной модификации, защиты древесины и изделий на ее основе.

В третьей главе изучена возможность получения стабильной ВСАД на основе сополимеров КОРС-1 и 2 с антиоксидантами

аминного и фенольного типа и применение ее в производстве эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков.

Проведенными исследованиями установлено, что ВСАД на основе сополимеров КОРС-1 и 2, обладающая хорошей устойчивостью во времени, может быть получена при содержании мыла на основе диспропорционированной канифоли 5,0-6,0 % мас. и лейкана 0,3 % мас.

Изучение влияния дозировки ВСАД на основе сополимера КОРС-1 на процесс коагуляции, а именно на расходную норму коагулирующего агента проводили методом планирования по схеме греко-латинского квадрата 4-го порядка, предусматривающей изменение температуры коагуляции (фактор А – 20, 40, 60 и 80 °С); содержание ВСАД в латексе СКС-30 АРК (фактор В – 0, 5, 10 и 15 % мас. сополимера КОРС на каучук); дозировки коагулирующего агента – хлорида натрия (фактор С – 90, 120, 150 и 180 кг/т каучука); продолжительности выдержки коагулируемой смеси после введения всех компонентов (фактор D – 0, 5, 10 и 15 минут).

После обработки экспериментальных данных на ЭВМ было получено уравнение регрессии, позволяющее оценить количество образующегося коагулюма в зависимости от технологических факторов:

$$\bar{Y} = 1,687 \cdot 10^{-6} \cdot (87,61 - 7,16 \cdot 10^{-2} \cdot a) \cdot (85,44 - 0,1844 \cdot b) \cdot (59,26 + 0,1853 \cdot c) \cdot (75,67 + 2,348 \cdot d - 0,1035 \cdot d^2)$$

Оптимальными условиями процесса коагуляции латекса СКС-30АРК с ВСАД можно считать температуру коагуляции 20 °С, содержание сополимера КОРС-1 с антиоксидантом на каучук 5-10 % мас.; расходную норму хлорида натрия 150 кг/т каучука; продолжительность выдержки коагулируемой смеси 10 минут.

Из полученных образцов композиций на основе каучука СКС-30АРК с различным содержанием сополимера КОРС-1 и заданным по ГОСТ на каучук количеством антиоксиданта приготовлены резиновые смеси и исследованы их физико-механические свойства. Влияние содержания смеси сополимера КОРС-1 с анти-

оксидантами на процесс вулканизации резиновых смесей изучали на реометре R-100 фирмы “Монсанто” при температуре 160 °С.

Испытаниями резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука установлено (табл. 1), что при малом содержании смеси сополимера КОРС-1 (до 5 % мас.) с

Таблица 1
Влияние вводимой на стадии латекса ВСАД на свойства бутадиен-стирольных каучуков и резин на его основе

Наименование показателя	Содержание сополимера КОРС-1, % мас.					
	0	5	10	15	5	5
Вязкость по Муни каучука (при 100 °С)	55	54	52	48	51	53
Массовая доля свободных органических кислот, %	5,5	5,7	6,0	6,2	6,3	6,1
Массовая доля мыл органических кислот, %	0,07	0,10	0,09	0,11	0,10	0,12
Потеря массы при сушке, %	0,16	0,18	0,18	0,20	0,19	0,22
Массовая доля золы, %	0,22	0,19	0,23	0,23	0,25	0,20
Условная прочность при растяжении, МПа	27,0	27,0	25,8	22,1	27,8	27,4
Относительное удлинение при разрыве, %	570	560	540	490	590	580
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	10	12	10	8	11	10
Эластичность по отскоку, %	41	41	40	38	40	40
Массовая доля антиоксиданта, %:						
ВТС – 150	1,2	1,2	1,2	1,2	-	-
Агидол – 2	-	-	-	-	1,5	-
ВС – 30 А	-	-	-	-	-	1,3
Коэффициент теплового старения (при 100°С, 72 часа по прочности при разрыве)	0,69	0,75	0,77	0,77	0,71	0,70

антиоксидантом опытные и контрольные образцы по своим показателям были равноценны. Повышение содержания смеси сополимера КОРС-2 до 15 % мас. с антиоксидантом приводит к небольшому снижению прочностных показателей при одновременном повышении устойчивости к тепловому старению. Таким образом оптимальная дозировка смеси сополимера КОРС-1 с антиоксидантом в каучук СКС-30 АРК не должна превышать 10 % мас.

Анализ кинетических кривых вулканизации показал, что при содержании сополимера КОРС-1 5 % мас. в композиции наблюдается небольшое увеличение скорости вулканизации по сравнению с исходным каучуком, вследствие проявления им эффекта диспергирования ингредиентов резиновой смеси.

Аналогичные исследования были проведены и при использовании ВСАД на основе сополимера КОРС-2 с антиоксидантами аминного или фенольного типа для модификации каучука СКС-30 АРК. Однако при этом необходимо отметить тот факт, что сополимер КОРС-2 оказывает более сильное влияние на свойства вулканизатов, чем сополимер КОРС-1. Это связано с его более высокой полярностью и более худшей совместимостью с бутадиенстирольным каучуком.

Анализ кинетических кривых показал, что при содержании в каучуке 5,0 % мас. сополимера КОРС-2 наблюдается уменьшение начальной минимальной вязкости стандартной резиновой смеси вследствие проявления пластифицирующего эффекта. Отмечено также, что независимо от содержания сополимера КОРС-2 снижается скорость вулканизации резиновых смесей и увеличивается время достижения оптимума вулканизации. Это может быть объяснено связыванием активатора вулканизации – оксида цинка карбоксильными и ангидридными группами сополимера КОРС-2.

Положительным свойством композиции является тенденция к нарастанию устойчивости образцов вулканизатов к падению прочности при старении. Это связано с лучшим распределением антиоксиданта в объеме каучука и появлением эффекта инкапсуляции антиоксиданта в областях микрогетерогенного сосредоточения сополимера КОРС. В результате в массе каучука появляются центры “депо” антиоксидантов постепенно высвобождающиеся при его миграции к поверхности образца. Таким образом, данный при-

ем введения антиоксидантов повышает устойчивость резиновых изделий к термоокислительному старению и эффективному использованию дорогостоящих противостарителей.

Четвертая глава посвящена разработке композиции для получения атмосферостойкого покрытия с применением водной дисперсии сополимера КОРС-2. Технический результат достигается тем, что композиция включающая бутадиен-стирольный карбоксилатный латекс, поверхностно-активное вещество, пигмент, пеногаситель, водную дисперсию сополимера КОРС-2 и воду, в качестве пигмента содержит оксид железа и дополнительно отработанный катализатор КС-4 на основе оксидов металлов, алюмохромфосфат и фосфорную кислоту. При моделировании рецептурного состава и для оценке влияния компонентов на физико-механические свойства атмосферостойкого покрытия были применены математические методы планирования для диаграмм состав-свойство.

В результате полученных при обработке экспериментальных данных по методу полного факторного эксперимента 2^{5-1} с дробной полуреplikой $x_5 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4$, были выбраны оптимальные соотношения между связующими и пигментной частью, которые использованы при составлении рецептуры атмосферостойкого состава. Физико-механические свойства покрытия представлены в табл. 2.

В предлагаемой атмосферостойкой композиции применение дорогих компонентов значительно ограничено за счет использования отходов нефтехимии - отработанного катализатора КС-4 и сополимера КОРС-2. При этом достигнута не только утилизация, но и высокие защитные свойства получаемых покрытий.

Пятая глава посвящена возможности использования сополимера КОРС-1 в качестве пропитывающего состава с целью улучшения свойств ДВП. Пропиточный раствор на основе сополимера КОРС-1 готовили путем его растворения в смешанном растворителе (ксилол и ацетон). Исследования проводили с использованием схемы греко-латинского квадрата 4-го порядка, где в качестве факторов, оказывающих наибольшее влияние на прочностные показатели плит выбраны: концентрация сополимера КОРС-1 в растворе, продолжительность пропитки, температура и продолжительность

Таблица 2
Физико-механические свойства покрытий

Наименование показателя	По предлагаемому составу	По составу, не содержащему отходы стирольного производства
Условная вязкость (вискозиметр ВЗ-246, $\varnothing_{\text{соп.ла}} = 4$ мм, $t = 20$ °С), с	20-45	не менее 18
Степень перетира, мкм не менее	50	50
Массовая доля нелетучих веществ (сухой остаток), %	55-58	55- 60
Продолжительность высыхания при 20 °С, ч не более	3	4
Эластичность пленки, мм не более	1	3
Прочность пленки при ударе, Н·м, не менее	4,0-5,0	3,0-4,0
Укрывистость, г/см ² , не более	190	190
Адгезия пленки методом решетки, балл, не более	1	2
Водостойкость покрытия при 20 °С, ч, не менее	960	600
Термостойкость при + 90°С,ч, не менее	300	250
Морозостойкость при -70 °С, циклы, не менее	5	2
Атмосферостойкость, мес., не менее	2	6
Химическая стойкость пленки, ч, не менее к действию:		
20 % раствора NaCl	960	600
20 % раствора NaOH	600	240

термообработки. Модификации подвергались ДВП мокрого способа производства толщиной 3,2 мм. На основе экспериментальных результатов построены графические зависимости и определены значения факторов, позволяющих получить модифицированную ДВП, обладающую наилучшим комплексом свойств: продолжи-

тельность пропитки 120 с., концентрация сополимера КОРС-1 в растворе 70 % мас., температура термообработки 160 °С, продолжительность термообработки 3 часа.

После обработки экспериментальных данных на ЭВМ получено уравнение регрессии, оценивающее влияние этих технологических факторов на прочность и водостойкость модифицированных ДВП (табл. 3). Из анализа результатов можно сделать вывод, что модификация ДВП сополимером КОРС-1 позволяет повысить водо-, влагостойкость и прочность плит.

Таблица 3

Показатели испытаний ДВП

Наименование показателя	Контрольные	Расчетные	Экспериментальные
Водопоглощение за 24 часа, %	15,0	10,7	10,3
Набухание по толщине, %	12,5	8,3	8,5
Предел прочности при изгибе, МПа	50,0	60,9	60,0

Шестая глава посвящена исследованию возможности использования сополимера КОРС-2 для защиты и поверхностной модификации древесины лиственных пород. Изучение защитных свойств проводилось на образцах малоценных пород древесины березы. Для оценки перспективности использования сополимера КОРС-2 в качестве модификатора древесины был проведен количественный расчет на основе гель-проникающей хроматографии по содержанию макромолекул с различными молекулярными массами и их линейных размеров. Проведенные расчеты показали, что содержание макромолекул, обладающих наибольшей среднечисленной молекулярной массой и наиболее крупными размерами не превышает 1%. Следовательно, все макромолекулы сополимера КОРС-2, обладающие соизмеримыми размерами с проводящими элементами древесины проникают как в макро- так и микропоры. Исследованы основные технологические параметры модификации древесины сополимером КОРС-2 по схеме греко-латинского квад-

рата 4-го порядка. Выходными параметрами являются водопоглощение, разбухание в тангенциальном и радиальном направлениях. В качестве основных факторов, оказывающих наибольшее влияние на свойства полученной модифицированной древесины выбраны: продолжительность и температура пропитки, продолжительность и температура термообработки пропитанных образцов. На основе экспериментальных результатов построены графические зависимости этих факторов на водостойкость образцов березы (рис.1 и 2).

После обработки экспериментальных данных на ЭВМ получены уравнения регрессии, описывающие влияние основных технологических параметров процесса пропитки на водостойкость образцов березы, модифицированных сополимером КОРС-2:

а) через одни сутки испытаний:

$$Y_{\text{водопогл.}} = 3,726 \cdot 10^{-5} \cdot (40,87 - 0,95 \cdot a) \cdot (38,22 - 0,16 \cdot b) \times \\ \times (37,77 - 1,8 \cdot c) \cdot (82,75 - 0,37 \cdot d)$$

$$Y_{\text{рад.}} = 5,278 \cdot 10^{-3} \cdot (6,02 - 0,0242 \cdot a) \cdot (6,97 - 0,0240 \cdot b) \times \\ \times (6,79 - 0,254 \cdot c) \cdot (10,18 - 0,032 \cdot d)$$

$$Y_{\text{танг.}} = 2,262 \cdot 10^{-3} \cdot (8,47 - 0,077 \cdot a) \cdot (8,83 - 0,024 \cdot b) \times \\ \times (8,51 - 0,217 \cdot c) \cdot (12,49 - 0,03553 \cdot d)$$

б) через 30 суток испытаний :

$$Y_{\text{водопогл.}} = 2,868 \cdot 10^{-6} \cdot (71,06 - 0,0632 \cdot a) \cdot (74,26 - 0,077 \cdot b) \times \\ \times (72,0 - 0,4 \cdot c) \cdot (90,47 - 0,147 \cdot d)$$

$$Y_{\text{рад.}} = 1,656 \cdot 10^{-3} \cdot (8,52 - 0,0064 \cdot a) \cdot (9,55 - 0,0217 \cdot b) \times \\ \times (9,47 - 0,249 \cdot c) \cdot (11,26 - 0,026 \cdot d)$$

$$Y_{\text{танг.}} = 8,267 \cdot 10^{-4} \cdot (10,96 - 0,003 \cdot a) \cdot (12,49 - 0,0361 \cdot b) \times \\ \times (10,66 + 0,0005 \cdot c) \cdot (13,23 - 0,0189 \cdot d)$$

Экспериментальные исследования по модифицирующей обработке древесины березы в выбранных оптимальных условиях (температура пропитки и продолжительность пропитки 65 °С и 18 мин., температура и продолжительность термообработки 160 °С и 7 ч) показали, что через одни сутки испытаний водопоглощение составило 14,6 %, разбухание в радиальном направлении 4,1 % и разбухание в тангенциальном направлении 5,6 %. Через 30 суток испытаний водопоглощение составило 70,0 %, разбухание в

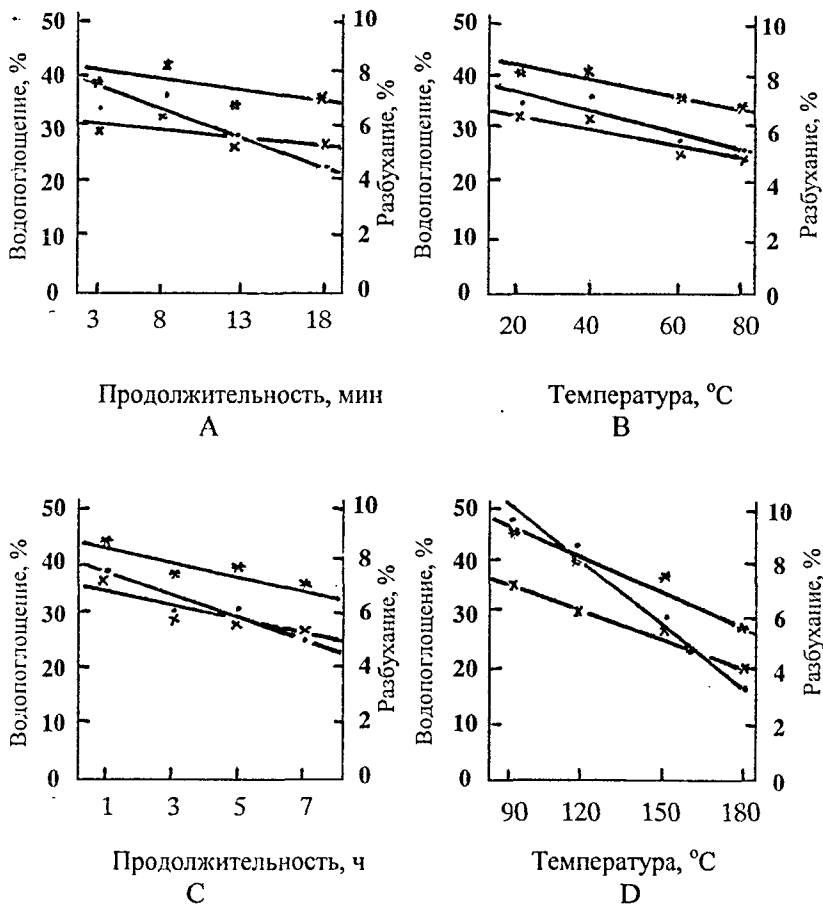


Рис.1. Влияние продолжительности (фактор А) и температуры пропитки (фактор В), продолжительности и температуры термообработки (факторы С и D) на показатели водостойкости модифицированной древесины березы через 1 сутки: (·) – водопоглощение, %; (x) – разбухание в радиальном направлении, %; (*) – разбухание в тангенциальном направлении.

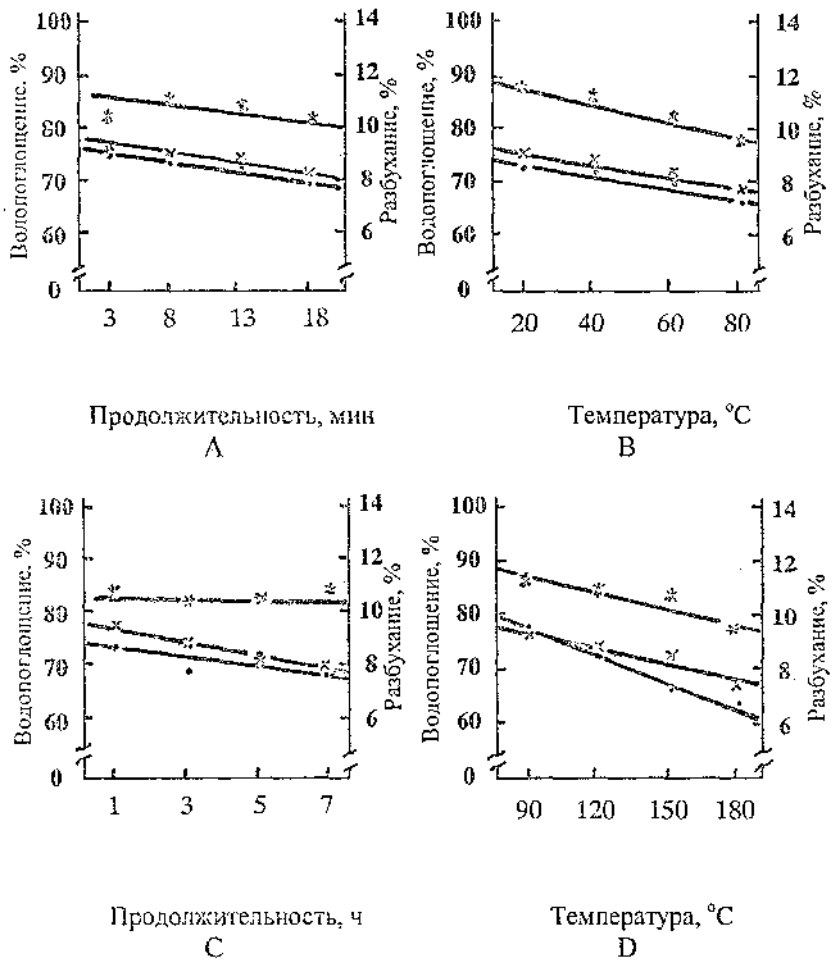


Рис. 2. Влияние продолжительности (фактор А) и температуры пропитки (фактор В), продолжительности и температуры термообработки (факторы С и D) на показатели водостойкости модифицированной орезки березы через 30 суток: (·) – водопоглощение, %; (×) – разбухание в радиальном направлении, %; (*) – разбухание в тангенциальном направлении.

радиальном направлении 7,0 %, разбухание в тангенциальном направлении 9,7 %.

Спектральные исследования показали, что в процессе термообработки функциональные группы сополимера КОРС-2 взаимодействуют с функциональными группами компонентов древесины.

В ИК-спектрах модифицированной древесины, снятых в вазелиновом масле на приборе Speacord IP-75, были обнаружены сильные полосы поглощения в области $3500-3200\text{ см}^{-1}$ и 2900 см^{-1} , которые относятся к ОН- и СН-группам соответственно. Присутствие полос поглощения в области 1600 , 1500 и 750 см^{-1} подтверждают наличие фенильного кольца. Появление характерной полосы в области 1740 см^{-1} свидетельствует об образовании сложноэфирных связей в результате взаимодействия гидроксильных групп макромолекул целлюлозы со звеньями малеиновой кислоты или малеинового ангидрида сополимера КОРС-2.

Образование химических связей между макромолекулами целлюлозы и звеньями сополимера КОРС-2, содержащими функциональные группы способствует снижению такого недостатка модификаторов, не содержащих активных функциональных групп, как вымываемость их из изделий при контакте с различными растворителями в процессе эксплуатации. Испытания пропитывающего состава на основе сополимера КОРС-2 для древесины и изделий, содержащих древесное волокно проведены в ЗАО "Монолит-М". Как показали результаты исследований, данный состав позволяет стабилизировать физико-механические показатели, снизить линейную деформацию в условиях переменной влажности древесины и изделий, содержащих древесное волокно.

ВЫВОДЫ

1. Обосновано получение и применение ВСАД на основе сополимеров КОРС-1 и 2 для создания полимерных композиций и композиционных материалов с улучшенными свойствами.

2. Разработан способ получения стабильной водной дисперсии на основе сополимеров КОРС-1 и 2 как самостоятельно, так и в сочетании с антиоксидантами аминного или фенольного типа с последующим применением в производстве эмульсионных каучу-

ков, что позволяет наряду со снижением расхода дорогостоящего сырья на тонну выпускаемой продукции повысить устойчивость резиновых смесей и изделий на их основе к тепловому старению.

3. Выявлены закономерности по влиянию ВСАД на свойства бутадиен-стирольных каучуков и резин на его основе,

4. Для улучшения адгезионных свойств и физико-механических показателей рекомендовано использовать в композиционном составе при получении атмосферостойкого покрытия для защиты металлических поверхностей сополимер на основе КОРС-2 в сочетании с отработанным катализатором КС-4, применяемым в производстве стирола, этим достигается не только утилизация отходов нефтехимии, но и улучшение защитных свойств получаемых покрытий, что подтверждено опытно-промышленными испытаниями.

5. Использование в качестве пропитывающего состава сополимера КОРС-2 позволяет высокоэффективно защитить древесину от воздействия воды, влаги, стабилизировать ее свойства. Положительный эффект в данном случае достигается за счет равномерного заполнения имеющихся дефектов, микро- и макропор.

6. Модификация ДВП сополимером КОРС-1 приводит к повышению их прочностных показателей, водо- и влагостойкости.

7. Применение сополимеров КОРС в композиционных материалах позволяет утилизировать побочные продукты отходов нефтехимических производств, более рационально использовать сырье и материалы, снизить потери углеводородного сырья. Это в значительной степени способствует решению таких важных вопросов, как снижение расходных норм сырья на тонну вырабатываемой продукции, снижение ее себестоимости, уменьшение загрязнения окружающей среды.

Список работ

1. Хохлова О.А., Шаповалова Н.Н., Сидоров С.Л., Дмитренко А.И., Никулин С.С. Древесно-полимерные материалы на основе отходов деревообработки // Проблемы использования и захоронения производственных и бытовых отходов: Тез. докл. науч.-практ. конф.- Воронеж, 1993.- С. 66.

2. Никулин С.С., Дмитренко А.И., Бутенко Т.Р., Хохлова О.А., Глазков С.С. Сополимеры на основе кубовых остатков нефтехимии в производстве древесноволокнистых плит // Производство и использование эластомеров. М.: ЦНТИИТЭнефтехим - 1994. N 10. – С. 10-13.

3. Никулин С.С., Дмитренко А.И., Хохлова О.А. Малооксичные связующие в производстве древесно-полимерных композиций // Современные проблемы технологии деревообработывающей промышленности: Тез. докл. науч. конф. - Воронеж, 1995.- С. 9-10.

4. Никулин С.С., Гаршин А.П., Сидоров С.Л., Шаповалова Н.Н., Хохлова О.А., Краснова К.В., Дмитренко А.И., Глазков С.С. Переработка и использование некоторых отходов нефтехимии // Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды: Тез. докл. междунар. конф.- Томск, 1995. Т. 3.- С. 274.

5. Никулин С.С., Дмитренко А.И., Глазков С.С., Хохлова О.А., Бутенко Т.Р., Колешня А.Д., Маликов Б.Ф. Модифицированные отходами нефтехимии древесноволокнистые плит в строительстве // Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций: Тез. докл. регион. конф.- Белгород, 1995.- С. 32-33.

6. Дмитренко А.И., Никулин С.С., Глазков С.С., Хохлова О.А., Гаршин А.П., Рыльков А.А., Маликов Б.Ф. Улучшение свойств древесных материалов при их пропитке низкомолекулярными полимерами на основе отходов нефтехимии и таллового масла // Проблемы химии и химической технологии: Тез. докл. 4-й регион. конф.-Тамбов, 1996.-С.85-86.

7. Никулин С.С., Дмитренко А.И., Бутенко Т.Р., Сидоров С.Л., Шаповалова Н.Н., Хохлова О.А. Сополимеры на основе кубовых остатков ректификации стирола в производстве древесноволокнистых плит// Изв. вузов. Лесной журнал.- 1996. N 3. С. 82-86.

8. Никулин С.С., Дмитренко А.И., Сидоров С.Л., Шаповалова Н.Н., Хохлова О.А. Использование низкомолекулярных сополимеров из отходов производства синтетических каучуков для пропитки древесноволокнистых плит// Изв. вузов. Лесной журнал.- 1996. N 3. С. 86-89.

9. Патент 2068863 РФ. МКИ 6 С 09 D 109/08, 5/08. Композиция для антикоррозионного покрытия / Никулин С. С., Сидоров С. Л., Шаповалова Н. Н., Хохлова О. А., Краснова К. В. № 5039901/04. Оpubл. 10.11.96. Бюл. № 31.

10. Никулин С.С., Хохлова О.А., Дмитренков А.И., Болдырев В.С., Сахокия И.А. Модификация древесных материалов растворами низкомолекулярных сополимеров //Вестник Центрально – Черназемного регионального отделения наук о лесе академии естественных наук ВГЛТА. 1998. Вып. 1.- С. 143-152.

11. Никулин С.С., Хохлова О.А., Филимонова О.Н., Рыльков А.А., Болдырев В.С. Повышение качественных показателей древесноволокнистых плит сополимерами на основе КОРС// Изв. вузов. Строительство.- 1998. N 10. С. 56-60.

12. Дмитренков А.И., Никулин С.С., Сахокия И.А., Хохлова О.А. Оптимизация процессов пропитки древесины отходами нефтехимии и целлюлозного производства// Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. Екатеринбург. 1999.- С. 181.

13. Хохлова О.А., Никулин С.С., Сахокия И.А., Дмитренков А.И. Особенности защитной обработки древесины сополимерами на основе кубовых остатков ректификации стирола// Интеграция фундаментальной науки и высшего лесотехнического образования по проблемам ускоренного воспроизводства, использования и модификации древесины: Тез. докл. междунар. науч.-практич. конф. Воронеж. 2000. – С. 222.

14. Хохлова О.А. Перспективы применения сополимера КОРС в производстве бутадиенстирольных каучуков. // Материалы юбилейной науч. конф. мол. ученых посв. 70-летию образов. ВГЛТА. Воронеж. 2000.- Т. 2.- С. 165-167.

ЛР № 020449 от 31.10.97. Подписано в печать .11.2000.

Формат 60×84 1/16. Бумага для множ. аппаратов. Офсетная печать.

Уч. изд. л. 1,0. Усл. печ. л. – 1,1. Тираж 90 экз.

Заказ №452

Воронежская государственная технологическая академия (ВГТА)

Участок оперативной полиграфии ВГТА

Адрес академии и участка оперативной полиграфии

394017, г. Воронеж, пр. Революции 19.