

УДК 691.31:678.06

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С СОПОЛИМЕРАМИ

Стородубцева Т.Н.¹, Никулин С.С.²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова»

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет инженерных технологий»

Email: tamara-tns@yandex.ru

Аннотация: В данной статье рассмотрены свойства полимербетонных композиций, связующим в которых была ненасыщенная полиэфирная смола марки ПН-15 с добавлением стиролсодержащего сополимера, полученного на основе кубовых остатков ректификации возвратного растворителя производства бутадиенового каучука.

Ключевые слова: полимербетон, сополимер, стирол, полиэфирная смола.

USE OF WASTE PETROCHEMICAL PRODUCTION IN
POLYMER COMPOSITIONS WITH COPOLYMERS

Storodubceva T.N.¹, Nikulin S.S.²

¹Federal State Budget Educational Institution of Higher Education "Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov"

²Voronezh State University of Engineering Technologies

Summary: In this article, properties of polymer-concrete compositions whose binding was unsaturated polyester resin grade PN-15 with the addition of a styrene-based copolymer obtained on the basis of bottoms of rectification of the return solvent of the production of butadiene rubber are considered in this article.

Keywords: polymer concrete, copolymer, styrene, polyester resin.

Развитие современной техники требует новых конструкционных материалов, превосходящих по своим прочностным, упругим и другим свойствам традиционные. К числу наиболее интересных и перспективных относятся полимерные материалы (пластики, эластомеры, волокна), и в первую очередь наполненные. Конструкционные полимерные материалы все чаще применяют в

современном машиностроении, причем их используют в тех случаях, когда ни один другой материал не отвечает все более возрастающим требованиям новой техники. В настоящее время полимеры и материалы на их основе серьезно потеснили такие основные конструкционные материалы, как железобетон, металл, дерево. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, огромное количество составов композитов на их основе и методов их модификации [1].

Современный человек сталкивается с полимерными материалами не только в технике, но и в повседневной практике, поэтому знание основных свойств этих материалов и умение правильно использовать их постепенно становятся необходимыми все более широкому кругу людей.

При создании новых материалов главной задачей является улучшение комплекса физико-механических свойств. При этом основной показатель свойств – сопротивление материала разрушению. Самое высокое значение прочности характерно для систем с идеальной или близкой к идеальной структурой, а реальное значение прочности намного ниже. Не имея возможности реализовать на практике прочность идеальных структур, ученые с давних пор идут по пути улучшения свойств реальных, доступных материалов. Во многих случаях наряду с повышением прочности при создании композитов ставят задачу повышения модуля упругости, характеризующего жесткость материала, повышения теплостойкости, стойкости к удару, химической, масло-, бензостойкости, улучшения перерабатываемое, внешнего вида или размерной стабильности изделий и т. д. В ряде случаев полимерные композиционные материалы создают с целью расширения ассортимента доступных материалов или расширения сырьевой базы, создание которых в последние годы рассматривается как основной путь получения новых материалов с улучшенными свойствами [2].

В настоящее время в производстве композиционных материалов широкое применение находят отходы нефтехимических производств. Поиски наиболее перспективных методов их переработки имеют важное научное и прикладное значение, так как позволяют снизить потери ценного углеводородного сырья, получить продукты, обладающие комплексом новых свойств и улучшить экологическую обстановку [3, 4, 5].

Полимерные композиции, включающие в свой состав полимерные связующие и минеральные наполнители и заполнители (полимербетоны), являются строительными материалами, находящими применение в различных отраслях

промышленности и сельского хозяйства, в том числе в производствах с агрессивными средами [6, 7].

Существенным недостатком, препятствующим возрастанию производства полимербетонов является высокая стоимость и дефицитность синтетических смол, например, полиэфирной.

Решением этого вопроса может оказаться замена традиционно применяемых смол на низкомолекулярные сополимеры, содержащиеся в отходах нефтехимических производств. Добавка сополимера на основе кубового остатка ректификации возвратного растворителя в количестве 2,5-10 % не снижает первоначальной прочности полимербетона на сжатие. Однако введение полимеров каучукового типа приводит к тому, что в связи с их старением через определенный промежуток времени начинается процесс снижения прочностных показателей композиций.

Для замедления этого процесса в полимерные композиции следует вводить вещества, стабилизирующие их свойства и состав.

В качестве антиоксидантов обычно применяются вещества фенольного и аминного типов, в частности неозон D. В настоящее время его применение ограничено из-за токсичности. Поэтому поиск новых антиокислительных агентов является актуальной задачей. Представляет интерес исследование в этом качестве фенотиазина и его производных.

Целью настоящего исследования было изучение свойств полимербетонных композиций, связующим в которых была ненасыщенная полиэфирная смола марки ПН-15 с добавлением стиролсодержащего сополимера, полученного на основе кубовых остатков ректификации возвратного растворителя производства бутадиенового каучука (КОРТ) с содержанием стирола от 60 до 90 %, с добавками фенотиазиновых соединений [8].

Сополимеры КОРТ получали на основе смеси непредельных соединений: 4-винилциклогексана, циклододекатриена-1,5,9 и н-додекатетраена-2,4,6,10 путем их сополимеризации со стиролом в присутствии радикальных инициаторов или ионных каталитических систем по известным методикам.

В композиции целесообразно использовать сополимеры с высоким содержанием стирола (80-90 %), так как именно при этом его содержании достигается высокая стойкость к термоокислительному воздействию [8, 9].

Исследование по влиянию содержания стирола в составе получаемых сополимеров на свойства композиций представляет интерес в том плане, что увеличе-

ние содержания стирольного фрагмента в сополимерах должно привести к повышению стабильности композиции. Поэтому содержание стирола в сополимере может оказать существенное влияние на изменение свойств композиции, т.е. на изменение прочностных показателей во времени. Чем меньше димеров и тримеров бутадиена в составе сополимера, тем более стабильными свойствами должна обладать композиция. Однако полное отключение их не целесообразно из-за того, что в составе полимерных цепей будут отсутствовать двойные связи, по которым данный сополимер мог бы образовывать связи с непердельной полиэфирной смолой, создавая пространственную структуру. Таким образом, содержание стирола в получаемом сополимере на основе КОРТ изменялось от 60 до 90 %.

В исследованиях были использованы полимерные композиции на основе полиэфирной смолы марки ПН-15 с добавлением стиролсодержащего сополимера КОРТ с различным содержанием стирола. Причем часть полиэфирной смолы заменялась на сополимер, и общее количество связующего в композиции было постоянным и составляло 35 %.

Кроме того, в состав композиций входили отвердитель (гидроперекись изопропилбензола), ускоритель (нафтенат кобальта), наполнитель (андезитовая мука), модифицирующая добавка, улучшающая химическую стойкость композиции (оксид цинка), армирующая добавка (стекловолокно алюмоборосиликатного состава), улучшающая механические характеристики материала и антиоксидант (фенотиазин). Также приготавливалась контрольная смесь, не включающая сополимер КОРТ.

Приготовление полимерных композиций было следующим. Андезитовая мука, оксид цинка и нарезанное на отрезки длиной 8-10 мм стекловолокно высушивались при 80-90 °С в течение 5 ч. После охлаждения сухие компоненты перемешивались. В полиэфирную смолу добавлялись рассчитанное количество сополимера КОРТ с определенным содержанием стирола, фенотиазин, затем поочередно вводились нафтенат кобальта и гипериз, после чего добавлялась смесь сухих реагентов. После тщательного перемешивания до однородной массы смесь укладывалась в металлические формы размером 30 × 30 × 40 мм и уплотнялась за счет вибрирования. Изготавливалось по семь образцов каждого вида для смесей всех рецептур. Для отверждения образцы в формах выдерживались в термокамере при 60-80 °С в течение 6 ч.

По внешнему виду образцов (отсутствие раковин, пор, трещин) можно заключить, что компоненты смеси хорошо совмещаются друг с другом, и обра-

зуется однородная пространственно-структурная система.

Полученные образцы полимербетонов подвергались испытаниям. Физико-механические свойства образцов и их устойчивость к термоокислительному воздействию определялись по известным методикам [8].

Устойчивость к термоокислительному воздействию определялась в пониженную прочность образцов после их прогрева при 100 °С в течение 72 ч. Результаты испытаний приводятся в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Составы полимерных композиций

Компоненты смеси	Содержание компонентов, % по массе							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ненасыщенная полиэфирная смола ПН-15	32,5	30,0	27,5	25,0	30,0	30,0	30,0	35,0
Сополимер КОРТ с содержанием стирола, %:								
61,3	–	–	–	–	5,0	–	–	–
72,9	2,5	5,0	7,5	10,0	–	–	–	–
80,5	–	–	–	–	–	5,0	–	–
89,7	–	–	–	–	–	–	5,0	–
Гидроперекись изопропилбензола (гипериз)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Нафтенат кобальта	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Андезитовая мука	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
Стекловолокно	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Оксид цинка	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Фенотиазин	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Таблица 2 – Физико-механические характеристики полимерных композиций

Показатели свойств	Номер состава смеси							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Предел прочности, МПа: при сжатии	112,3	110,5	107,2	90,4	108,7	119,7	123,6	120,4
Устойчивость к термоокислительному воздействию	0,88	0,85	0,82	0,79	0,84	0,91	0,92	0,9

Из полученных данных можно сделать вывод, что добавка сополимера КОРТ до 5 % не ухудшает прочностных показателей на сжатие. Наиболее целесообразно использовать сополимеры с высоким содержанием стирола так как он не только увеличивает прочность, но и увеличивает устойчивость к термоокислительному воздействию, что связано с меньшим содержанием в составе сополимера реакционноспособных двойных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Бондалетова, Л. И. Полимерные композиционные материалы (часть 1) : учебное пособие [Текст] / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

2 Полимерные композиционные материалы : структура, свойства, технология [Текст] : уч. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др. ; под ред. А. А. Берлина. – СПб : Профессия, 2008 – 560 с.

3 Nikulin, S. S. Povyshenie formostabil'nosti drevesiny nizkomolekuljarnymi sopolimerami iz otkhodov neftekhimii [Text] / S. S. Nikulin, O. N. Filimonova, N. S. Nikulina, A. I. Curikov // Khimicheskaja promyshlennost'. – 2005. – № 11. – S. 544–550.

4 Использование отходов нефтехимии в железнодорожных шпалах [Текст] / Т. Н. Стородубцева, В. И. Харчевников, С. А. Стородубцев, С. В. Потатаев, Р. Н. Обрезанов, Н. В. Федянина ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования "Воронеж. гос. лесотехн. акад." // Лесотехнический журнал. – 2011. – № 1 (1). – С. 103-106.

5 Никулина, Н. С. Перспективы применения отходов нефтехимии [Текст] / Н. С. Никулина // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – № 2(7). – 2013. – С. 7-10.

6 Механизм взаимодействия радикальных групп компонентов композиционного материала с позиции физико-химии наполненных полимеров и теорий адгезии [Текст] / В. И. Харчевников, Т. Н. Стородубцева, А. Д. Колешня, С. А. Стородубцев // Проблемы и перспективы лесного комплекса : материалы межвузовской научно-практической конференции, Воронеж, 26-27 мая 2005 г. / ВГЛТА. – Воронеж, 2005. – Т. 2. – С. 175-178.

7 Химия привитых поверхностных соединений [Текст] / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003.– 592 с.

8 Стородубцева, Т. Н. Строительные древесностекловолокнистые композиционные материалы для изделий специального назначения [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Т. Н. Стородубцева ; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования "Воронеж. гос. архитектур.-строит. ун-т". – Воронеж, 2005. – 400 с.

9 Харчевников, В. И. Отходы древесины – эффективное сырье для получения коррозионностойких конструкционных и футеровочных материалов – полимербетонов. Возможности их использования в конструкциях и аппаратах лесохимических производств [Текст] / В. И. Харчевников, Т. Н. Стородубцева, А. А. Савенков. – Воронеж, 2000. – 27 с.