

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ АММОНИЯ

Н. С. Никулина¹, Т. М. Булатецкая², М. А. Провоторова², С. С. Никулин²,
И. Н. Пугачева², В. Н. Вережников³

¹ ФГБОУ ВО "Воронежский институт государственной противопожарной службы МЧС России"

² ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий"

³ ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет"

Поступила в редакцию 25.05.2017 г.

Аннотация. В работе проведена сравнительная оценка коагулирующей способности ряда солей аммония, образованных серной, соляной, азотной кислотами, тетрафторбората аммония, кремнефтористого аммония и молибденовокислого аммония при выделении каучука СКС-30 АРК из латекса. Исследовано влияние расхода данных солей на полноту выделения каучука из латекса. Показано, что наилучшие результаты достигаются при использовании в технологии выделения солей аммония на основе сильных неорганических кислот и кремнефтористого аммония. По своим основным показателям получаемые каучуки и вулканизаты соответствуют предъявляемым требованиям.

Ключевые слова: латекс, соли аммония, выделение, каучук, показатели

Abstract. In work the comparative assessment is executed of the coagulation capacity of a number of ammonium salts formed by sulfuric, hydrochloric, nitric acids, ammonium tetrafluoroborate, ammonium silicofluoride and molybdenum-ammonium ammonium is provided in the separation of the rubber SKS-30 ARC from latex. Influence of a consumption of these salts on completeness of release of rubber from latex is investigated. It is shown that the best results are achieved when using in technology of release of salts of ammonium on the basis of strong inorganic acids and kremnefторisty ammonium. On the main indicators the received rubbers and vulkanizata conform to qualifying standards.

Keywords: latex, papistical ammonium, selection, rubber, indicators

Синтетические каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией, обладают комплексом положительных свойств и находят широкое применение в шинной и резинотехнической промышленности [1]. Однако их производство вступает в противоречие с региональной экологией. Одной из проблематичных стадий в производстве каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией, является стадия их выделения из латекса. Это связано с тем, что в процессе выделения каучуков из латекса используются солевые коагулирующие агенты, расход которых составляет десятки (соли металлов второй группы периодической системы) и сотни кг/т каучука (соли металлов первой группы периодической системы). Поэтому в настоящее время важной и актуальной задачей является

разработка новых технологий и технических решений, позволяющих снизить расход солей или полностью исключить их применение в технологии производства эмульсионных каучуков [1-3]. Перспективными в этом плане являются четвертичные соли аммония. В обзорной работе [3] показана перспективность применения в технологии выделения каучуков из латексов низкомолекулярных и высокомолекулярных четвертичных солей аммония, расход которых меньше, чем хлорида натрия и других солей. Однако высокая стоимость данных солей, а также отсутствие возможности их применения в некоторых технологических процессах, в значительной степени сдерживает их применение.

Использование солей аммония в технологии выделения каучуков из латексов представляет интерес в связи с возможностью снижения расхода

© Никулина Н. С., Булатецкая Т. М., Провоторова М. А., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Вережников В. Н., 2017

неорганического коагулянта. Ионы NH_4^+ больше по размеру и менее гидратированы, чем ионы Na^+ [4] и должны обладать более высокой эффективностью коагулирующего действия.

Существенно также, что соли аммония, присутствующие в отходах различных химических производств, до настоящего времени не находят своего применения и в виде водных растворов сбрасываются в природные водоемы [4-6]. Их возможная утилизация в процессах выделения каучуков экономически и экологически целесообразна.

Интерес к применению солей аммония в технологии выделения каучуков из латексов базируется на положительных результатах ранее опубликованных исследований, где в качестве коагулирующих агентов были изучены галогениды аммония [7].

В настоящей работе исследована возможность применения для выделения каучука СКС-30 АРК из латекса ряда неорганических солей аммония, проведена сравнительная оценка влияния их на процесс коагуляции, в сравнении с хлоридом натрия, дана оценка свойств получаемых каучуков и вулканизатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс выделения каучука из латекса осуществлялся водными растворами солей: хлорид натрия (20.0), сульфат аммония (11.3), нитрат аммония (10.0), хлорид аммония (10.0), тетрафторборат аммония (10.7), кремнефторид аммония (4.2), молибденовокислый аммоний (9.7) (в скобках приведена концентрация солей в исходных растворах, масс. %).

Характеристика бутадиен-стирольного латекса производства каучука СКС-30 АРК представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика бутадиен-стирольного латекса производства каучука СКС-30 АРК

Наименование показателей	Значение
Сухой остаток, % мас.	19.4
Поверхностное натяжение, $[\sigma]$, мН/м	59.2
pH латекса	9.3
Содержание связанного стирола, % мас.	22.7

Коагуляцию каучукового латекса СКС-30 АРК проводили согласно общепринятой методике [9] с использованием в качестве коагулирующих агентов водных растворов перечисленных выше солей, а в качестве подкисляющего агента

– 1.0-2.0 % водного раствора серной кислоты. Выделение каучука из латекса проводили при температуре 20 ± 2 °С и осуществляли на коагуляционной установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически – по массе получаемой крошки каучука. Образующуюся крошку отделяли от серума, промывали теплой водой и после частичного обезвоживания досушивали в сушильном шкафу при температуре 82 ± 2 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты эксперимента показали (табл. 2), что масса выделяемой крошки каучука возрастает с повышением расхода коагулянта. Однако полнота выделения каучука из латекса достигается при разных расходных нормах коагулянтов. В случае применения в качестве коагулирующих агентов солей аммония, содержащих анион кислотного остатка сильной кислоты, (хлорид, нитрат, сульфат аммония, а также тетрафторборат аммония), полнота выделения достигается при расходе соли 60-90 кг/т каучука, что в 2.0-2.5 раза меньше, чем расход хлорида натрия.

Это факт согласуется с известными общими представлениями теории устойчивости и коагуляции лиофобных коллоидов [10], согласно которым коагулирующая способность противоионов при одинаковой валентности возрастает с увеличением их размера и уменьшением степени сольватации (гидратации), что проявляется, в частности в снижении критической концентрации коагуляции (порога быстрой коагуляции – ПБК). Это явление неоднократно наблюдалось различными авторами, в том числе на примере синтетических латексов [11,12,13] и объясняется возрастанием специфического адсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью коллоидных частиц, чему препятствует гидратная оболочка ионов. Как уже отмечалось выше, ионы NH_4^+ отличаются большим размером и меньшей степенью гидратации, чем ионы Na^+ [8, 8¹] и должны обладать более высокой эффективностью коагулирующего действия, что и наблюдается в данном эксперименте.

Расход кремнефтористого аммония примерно соизмерим с расходом хлорида натрия. При использовании в качестве коагулянта молибденово-

кислого аммония полного выделения каучука из латекса не достигали даже при его расходе 170 кг/т каучука. При этом расход серной кислоты для поддержания необходимой кислой среды коагуляции на уровне рН ~ 3,0, требуется увеличивать с 15 до 37 кг/т каучука по мере увеличения расхода молибденовокислого аммония с 10 до 170 кг/т ка-

учука. Такая взаимосвязь между расходом коагулянта и подкисляющего агента связана вероятнее всего с тем, что в кислой среде данная соль подвергается разложению с образованием сульфата аммония и оксида молибдена. Чем больше вводится молибденовокислого аммония в коагулируемую систему, тем выше и расход серной кислоты. Вза-

Таблица 2

Выделение каучука из латекса СКС-30 АРК различными солями аммония Температура 20 °С

Вид коагулянта	хлорид натрия						
Расход хлорида натрия, кг/т каучука	10	30	50	70	100	120	150
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	15	15	15
рН водной фазы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Выход коагулюма, %	34,5	56,3	74,7	80,5	85,6	90,5	97,1
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп
Вид коагулянта	хлорид аммония						
Расход хлорида аммония, кг/т каучука	10	30	50	70	90	-	-
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	15	-	-
рН водной фазы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-
Выход коагулюма, %	39,4	72,4	86,2	89,4	91,7	-	-
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	-	-
Вид коагулянта	нитрат аммония						
Расход хнитрата аммония, кг/т каучука	10	30	50	70	90	-	-
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	15	-	-
рН водной фазы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-
Выход коагулюма, %	33,9	61,4	79,8	87,5	92,3		
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	-	-
Вид коагулянта	сульфат аммония						
Расход сульфат аммония, кг/т каучука	10	30	50	70	90	-	-
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	15	-	-
рН водной фазы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-
Выход коагулюма, %	36,8	71,9	85,4	91,9	93,0	-	-
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп	-	-
Вид коагулянта	тетрафторборат аммония						
Расход тетрафторборат аммония, кг/т каучука	10	20	30	40	50	60	80
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	15	15	15
рН водной фазы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Выход коагулюма, %	42,0	51,5	65,3	76,8	84,0	92,5	97,3
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Вид коагулянта	кремнефтористый аммоний						
Расход кремнефтористого аммония, кг/т каучука	20	40	60	80	100	140	160
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15	15	15	15	15	15	15
рН водной фазы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Выход коагулюма, %	25,2	49,8	64,4	80,0	88,6	91,0	92,0
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп
Вид коагулянта	Молибденовокислый аммоний						
Расход молибденовокислого аммония, кг/т каучука	10	50	90	110	130	150	170
Расход серной кислоты, кг/т каучука	15,0	19,0	24,0	26,5	29,5	33,0	37,0
рН водной фазы	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Выход коагулюма, %	19,1	37,9	42,3	48,8	53,2	55,1	59,9
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп

Примечание: оценка полноты коагуляции - коагуляция неполная (кнп) ; коагуляция полная (кп)

Свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов

Показатели	Нормы по ТУ 38.40355-99	Коагулянт		
		Хлорид натрия	Тетрафторборат аммония	Кремнефтористый аммоний
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С) каучука резиновой смеси	53±5	52	49	51
	-	61	58	62
Массовая доля летучих веществ, %	не более 0.8	0.19	0.18	0.16
Массовая доля золы, %	не более 0.5	0.17	0.13	0.15
Массовая доля связанного стирола, %	23.5±1	22.7	22.7	22.7
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	не менее 13.0	13.7	13.5	13.7
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22.5	24.6	25.5	24.3
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 420	535	520	530
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	-	15	15	13
Твердость по Шору А	-	50	51	52
Сопротивление раздиру, кН/м	-	48	49	47

имосвязь между расходом коагулирующего агента на основе солей аммония образованных сильной кислотой не наблюдалась. Независимо от расхода соли аммония образованной сильной кислотой рН коагулируемой смеси оставался примерно на одном и том же уровне и изменялся в незначительных пределах от 2.9 до 3.2. Стабильность кислой среды коагулируемой системы связана с тем, что соли образованные сильной кислотой и слабым основанием имеют кислую среду, обеспечивающую её на всем процессе выделения каучука из латекса.

На основе каучука, выделенного из латекса солями аммония, приготовлены резиновые смеси по общепринятой методике с использованием необходимых ингредиентов. В табл. 3 представлены результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса тетраборатом аммония и кремнефтористым аммонием.

Представленные в табл. 3 результаты показывают, что вулканизаты, изготовленные на основе каучука, выделенного из латекса солями аммония, обладают комплексом свойств, близким к вулканизатам на основе каучука, выделенного из латекса хлоридом натрия (стандартный образец).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Из исследованных солей аммония наиболее перспективными являются тетрафторборат, сульфат, нитрат и хлорид аммония, расход которых составляет около 60-90 кг/т каучука, что в 2.0-3.0 раза ниже, чем расход хлорида натрия.

2. Расход кремнефтористого аммония на выделение 1 т каучука из латекса и молибденово-

кислого аммония соизмерим с расходом хлорида натрия (а в случае молибденовокислого аммония – существенно превышает его). Применение этих солей аммония в технологии выделения каучука из латекса нецелесообразно.

3. По своим основным показателям вулканизаты на основе экспериментальных образцов соответствуют требованиям, предъявляемым к каучуку СКС-30 АРК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Совершенствование оборудования и технологии выделения бутадиен-(α -метил)стирольных каучуков из латексов / И.В. Распопов [и др.] — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997. — 68 с.
2. Усовершенствование аппаратного оформления и технологии выделения эмульсионных каучуков из латексов / И.В. Распопов [и др.] // Производство и использование эластомеров. — 1997. — N 12. — С. 2–6.
3. Вережников В.Н. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов / В.Н. Вережников, С.С.Никулин // Химическая промышленность сегодня. — 2004. — № 11. — С. 26-37.
4. Свойства неорганических соединений. Справочник / А.И. Ефимов [и др.] — Л.: Химия, 1983. — 392 с.
5. Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора / М. Гудлицкий [и др.]. — М.: Госхимиздат, 1961. — 372 с.
6. Олевский В. М., Ферд М. Л. Развитие производства аммиачной селитры из некондиционной азотной кислоты с применением агрегатов большой единичной мощности / В. М. Олевский,

Никулина Н. С., Булатецкая Т. М., Провоторова М. А., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Вережников В. Н.

М. Л. Ферд // Ж. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1983. — Т. 28. № 4. — С. 27-33.

7. Галогениды аммония — коагулирующие агенты для выделения эмульсионных каучуков из латексов / С.С. Никулин [и др.] // Производство и использование эластомеров. — 1997. — № 4. — С.10–12.

8. Измайлов А.Н. Электрохимия растворов. / А.Н. Измайлов. — М.: Химия 1966. — 576 с.

9. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия / В.В.Скорчеллетти. — Л. : Химия, 1970. — 608 с.

10. Практикум по коллоидной химии латексов / Т.Н. Пояркова [и др.] — М.: Издательский дом Академии Естествознания. — 2011. — 124 с.

11. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. — М. : Наука, 1986. — 206 с.

12. Нейман Р.Э. Коагуляция синтетических латексов / Р.Э. Нейман. — Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та, 1967. — 188 с.

13. Нейман Р.Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р.Э. Нейман. — Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та, 1980. — 236 с.

14. Oncsik T. Specific Ion Effects on Particle Aggregation Induced by Monovalent Salts within the Hofmeister Series / T. Oncsik, G. Trefalt, M. Borkovec, I. Szilagyí // Langmuir. — 2015. — V. 31 (13). — P. 3799–3807.

Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России

Никулина Н. С., кандидат технических наук, преподаватель кафедры пожарной безопасности технологических процессов.

Тел. +7 950 766-15-15

E-mail: nikulina2013@yandex.ru

Voronezh Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia

Nikulina N. S., lecturer

Ph.: +7 950 766-15-15

E-mail: nikulina2013@yandex.ru

Воронежский государственный университет инженерных технологий

Булатецкая Т. М., студентка

Провоторова М. А. аспирант

E-mail: provotorova-ma@yandex.ru

Voronezh State University of Engineering Technologies

Bulatetskaya T. M., Student

Provotorova M.A. - postgraduate-student

E-mail: provotorova-ma@yandex.ru

Никулин С. С., доктор технических наук, профессор

Тел.: +7 (473) 249-60-24

E-mail: nikulin_serгей48@mail.ru

Nikulin S.S. - professor

Ph.: +7 (473) 249-60-24

E-mail: nikulin_serгей48@mail.ru

Пугачева И. Н., доктор технических наук, профессор, декан факультета ЭХТ, кафедры инженерной экологии

Тел.: +7 (473) 249-60-24

E-mail: eco-inna@yandex.ru

Pugacheva I. N., professor

Ph.: +7 (473) 249-60-24

E-mail: eco-inna@yandex.ru

Воронежский государственный университет

Вережников В. Н., доктор химических наук, профессор кафедры ВМС и коллоидов

Тел.: +7 (473) 220-89-56

E-mail: vvn@chem.vsu.ru

Voronezh State University

Verezhnikov V. N., Professor, dept. of chemistry of macromolecules compounds and colloid

Ph.: +7 (473) 220-89-56

E-mail: vvn@chem.vsu.ru