

УДК 678.762.2

Доцент И.Н. Пугачева, доцент Л.Н. Стадник,
профессор С.С. Никулин
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной
безопасности, тел. (473) 249-60-24

Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса в присутствии хлорида олова (VI) с применением полного факторного эксперимента

Рассмотрен процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса в присутствии хлорида олова (VI). Установлены факторы, влияющие на процесс коагуляции с помощью плана полного факторного эксперимента.

Allocation process butadien-styrene rubber from latex presence of chloride of tin (VI) is considered. The factors influencing process of coagulation by means of the plan of full factorial experiment are established.

Ключевые слова: латекс, коагулирующий агент, коагуляция, каучук.

Одно из ведущих мест в мировой промышленности занимают каучуки, получаемые методом эмульсионной сополимеризации. Основными достоинствами данного способа являются: отсутствие пожаро-, взрывоопасных и вредных для здоровья человека органических растворителей. Бутадиен-стирольные каучуки выпускаются в мировой практике в широком ассортименте, что объясняется доступностью исходных мономеров, высокой однородностью свойств и хорошим качеством получаемого полимера. Благодаря этому эмульсионные каучуки получили широкое распространение в шинной и резинотехнической промышленности [1].

Одной из основных стадий технологического процесса производства эмульсионных каучуков является выделение их из латексов с использованием водного раствора хлорида натрия и подкислением коагулируемой системы раствором серной кислоты [2]. Основным недостатком данного коагулирующего агента - высокий расход, составляющий 180-250 кг/т каучука. Это приводит к значительному загрязнению сточных вод, серной кислотой и другими компонентами эмульсионной системы. Очистить сточные воды от хлорида натрия на очистных сооружениях не представляется возможным. Сбрасываемый в природные водоемы водно-солевой раствор с очистных сооружений загрязняет почву и грунтовые воды. Поэтому с момента организации производства эмульсионных каучуков ученые всего мира активно разрабатывают новые технологии выделения каучуков из латексов, включающие поиск новых коагулирующих агентов [3].

В литературных источниках [4,5] описано много коагулирующих агентов как неорганического, так и органического происхождения. Однако возникающие проблемы по применению их в реальных промышленных масштабах являются решающим сдерживающим фактором. Так, водные растворы белковых коагулянтов обладают невысокой стабильностью, особенно при повышенных температурах. Разложение белков протекает с выделением вредного и неприятного запаха, приводящего к загазованности производственных помещений. Другие коагулирующие агенты обладают высокой дефицитностью, стоимостью, что делает их малоперспективными для реально действующего технологического процесса. Поэтому и до настоящего времени в производстве эмульсионных каучуков в качестве основного коагулирующего агента используется хлорид натрия при температурном режиме процесса выделения 50-65 °С.

Анализируя имеющиеся литературные данные, производственно-технический опыт работы цехов выделения можно прийти к выводу, что наиболее перспективными коагулирующими агентами могут служить соли поливалентных металлов. Результаты опубликованных исследований показывают [1], что применение в технологическом процессе выделения каучуков из латексов солей двух- и трехвалентных металлов позволяет резко снизить их расход. Имеющиеся литературные данные относятся к исследованиям, которые были проведены более 20-30 лет тому назад.

Замена вредных и токсичных эмульгаторов на менее токсичные и менее стойкие к биологическому разрушению привела к изменению устойчивости коллоидных систем.

Однако эти изменения не нашли своего отражения в последующих исследованиях по влиянию природы эмульгирующих систем на расход коагулирующих агентов на основе поливалентных металлов.

В настоящее время в промышленных масштабах при производстве эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков в качестве эмульгирующих агентов широко применяются мыла на основе таллового масла, диспропорционированной канифоли и солей жирных кислот при разном их соотношении.

Цель работы - изучить процесс выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса СКС-30 АРК хлоридом олова (VI) с помощью планирования эксперимента.

Процесс выделения каучука из латекса изучали на коагуляционной установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством и помещенную для поддержания заданной температуры в термостат. В емкость загружали 20 мл латекса, термостатировали в течение 15-20 мин, после чего вводили водный раствор коагулирующего агента SnCl_4 (10 % мас.). Среду коагуляции выдерживали во всех случаях постоянной около 2,0 за счет ввода водного раствора серной кислоты (1-2 % мас.).

Полученные экспериментальные данные показали, что катион олова +4 проявляет свою высокую коагулирующую способность лишь при пониженных температурах. При температуре коагуляции 2 °C расход хлорида олова, требуемый для полного выделения каучука из латекса, составляет 6 кг/т каучука (что ниже расхода хлорида алюминия, имеющего заряд катиона +3), т.е. сохраняется правило Шульце-Гарди [6]. Повышение температуры до 20 °C и выше приводит к возрастанию расхода хлорида олова, и практически полностью оно теряет свое преимущество как коагулянт в сравнении с хлоридом алюминия.

Из чего следует, что катион олова +4 проявляет свою высокую коагулирующую способность лишь при пониженных температурах. Важной особенностью хлорида олова (IV) как коагулянта является то, что в случае его применения не требуется дополнительное

подкисление коагулируемой системы серной кислотой. Кислая среда коагуляции создается в данном случае хлоридом олова. Это связано с тем, что в водном растворе хлорид олова подвергается гидролизу.

Установлено, что при применении SnCl_4 в качестве коагулянта наблюдается образование мелкодисперсной крошки каучука, что нельзя считать положительным эффектом в случае применения классической технологии выделения каучука из латекса. Это приводит к значительным ее потерям с промывными водами цехов выделения. Поэтому в случае применения SnCl_4 требуется разработка нового технологического оборудования для выделения бутадиен-стирольного каучука в виде мелкодисперсной крошки. Получению порошкообразных каучуков и каучуков в виде мелкодисперсной крошки в настоящее время уделяется большое внимание [7].

Во многих случаях степень влияния одного фактора зависит от уровня, на котором находится другой фактор. Тогда говорят о наличии эффекта взаимодействия между этими факторами. Полный факторный эксперимент позволяет, кроме линейных коэффициентов регрессии, оценить все возможные эффекты взаимодействия факторов. Поэтому для определения оптимального режима выделения каучука из латекса СКС-30 АРК в присутствии хлорида олова (VI) был проведен многофакторный эксперимент на основе построения полного факторного плана 2^3 [8]. Для этого составлена матрица полного факторного эксперимента 2^3 и выбрана модель для его реализации в виде уравнения:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3.$$

Значения варьируемых факторов представлены в таблице.

Из полученных данных следует, что уравнение регрессии адекватно, т.к. отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости меньше критерия Фишера. Коэффициенты b_{23} , b_{123} незначимы. Тогда уравнение регрессии можно записать в следующем виде:

$$Y = 58,88 + 35,22x_1 + 10,83x_2 - 4,67x_3 - 0,25x_1x_2 + 3,50x_1x_3.$$

С введенными натуральными значениями переменных уравнение регрессии принимает следующий вид:

$$Y = 27,85 + 5,55V_1 + 0,28V_2 - 0,22V_3 - 0,01V_1V_2 + 0,02V_1V_3.$$

Анализ величин и знаков коэффициентов уравнений регрессии позволяет сделать следующие выводы:

- графические зависимости величины V от любого фактора являются линейными;

- основное влияние оказывает расход хлорида олова (VI) и температура коагуляции. Причем взаимодействие между расходом хлорида олова (VI) и температурой является значительным.

Т а б л и ц а

Значения варьируемых факторов

Фактор			Уровни фактора			Интервал варьи́рова- ния
Параметры оптимиза- ции	Обозначение		Верхний	Нижний	Основной	
	Натуральное	Кодированное				
Расход, кг/т каучука: - хлорида олова (VI) - серной кислоты	V_1	x_1	12	3	6,25	5,75
	V_2	x_2	10	2	6	4
Температура коагуляции, °C	V_3	x_3	80	2	41	39

Таким образом, можно сделать вывод, что хлорид олова (VI) является перспективным коагулянтом. К его достоинствам можно отнести невысокий расход и возможность проведения процесса выделения каучука из латекса без подкисления системы, что значительно снижает экологическую нагрузку на окружающую среду. Следует отметить, что его эффективное применение зависит от температурного режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверко-Антонович, Л.А. Химия и технология синтетического каучука [Текст] / Л.А. Аверко-Антонович [и др]. – М. : Химия, КолосС, 2008. -357 с.
2. Никулин, С.С. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков [Текст] / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, О.Н. Черных. - М.: «Академия Естествознания, 2008. -145 с.
3. Татаринев, П.В. Олигохитозаны – высокоэффективные коагулянты полифункционального действия [Текст] / П.В. Татаринев, А.Е. Мочалова, Л.А. Смирнова, И.В. Бодриков // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. -№ 6.- С. 96-98.

4. Вережников, В.Н. Выделение эмульсионного полибутадиена из латекса полиэлектролитом ВПК-402 [Текст] / В.Н. Вережников, С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова В.А. Данковцев // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 5. – С. 1123-1126.

5. Никулин, С.С. Коагуляция бутадиен-стирольного латекса поли-N,N-диметил-2-оксипропиленаммоний хлоридом [Текст] / С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, М.В. Мисин // Журнал прикладной химии. – 2004. Т. 77. Вып. 6. -С. 2-6.

6. Никулин, С.С. Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса при пониженной температуре разными коагулирующими агентами [Текст] / С.С. Никулин, И.Н. Акатова, Н.А. Кондратьева // Прикладная химия, 2003. Т. 76. Вып. 4. – С. 676-679.

7. Пат. 2201422 МПК⁷ C08C1/14, C08C1/15, C08F6/22, C08J3/16. Способ получения эмульсионных порошкообразных каучуков [Текст] / Космодемьянский Л.В., Паутов П.Г., Сальников С.Б., Караков В.В., Беспалов В.П.; - № 2001113880/04; заявл. 21.05.2001; опуб. 27.03.2007.

8. Грачев, Ю.П. Математические методы планирования эксперимента [Текст] / Ю.П. Грачев, Ю.М. Плаксин. - М.: ДеЛиПринт, 2005. -296 с.