

Аспирант М.А. Провоторова, профессор С.С. Никулин
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, тел. (473) 249-60-24

Влияние природы коагулирующих агентов и волокнистой добавки на основе полиакрилонитрила на процесс выделения каучука из латекса

В работе рассмотрены вопросы применения волокнистой добавки на основе полиакрилонитрила в технологии выделения каучука SKS-30 АРК из латекса. Применение данной добавки позволяет на 15-25 % снизить расход коагулирующего агента на основе хлоридов натрия, магния, алюминия.

The paper discusses the issues of application of fiber supplements based on polyacrylonitrile in the technology of isolation rubber SKS-30 ARK from latex. The use of this additive allows a 15-25% reduction in the consumption of coagulating agent based on chlorides of sodium, magnesium, aluminum.

Ключевые слова: коагулирующие агенты, коагуляция, полиакрилонитрильное волокно.

Современный уровень развития промышленности предполагает использование большого количества материалов различного происхождения. К таким предприятиям относятся предприятия текстильной промышленности. В процессе производства образуется большое количество отходов, которые не находят своего применения.

В настоящее время большое внимание уделяется применению в резинотехнических композициях в качестве наполнителей волокон различного происхождения. Сырьевые источники для получения волокнистых наполнителей практически безграничны. Большое количество волокон и волокнистых материалов в качестве отходов образуются на текстильных предприятиях, швейных мастерских и других. Годовой объём отходов, содержащих волокна и нити, достигает десятки тысяч тонн. Однако и до настоящего времени большое количество отходов от производства и использования волокнистых материалов не нашли своего применения. Поэтому поиск наиболее перспективных направлений по их применению является важной и актуальной задачей [1].

В промышленности волокнистые наполнители вводят на вальцах в процессе приготовления резиновых смесей. Однако такой способ ввода не позволяет достичь равномерного распределения волокнистого наполнителя в объеме резиновой смеси, что в свою очередь отражается в дальнейшем на физико-механических показателях вулканизатов.

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, сбрасываемых в канализацию из цехов выделения хлоридом натрия, 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 активно совершенствуют технологии выделения каучуков из латексов, включающие поиск новых коагулирующих агентов [3].

В литературных источниках [1, 4] 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 поме-

щений. 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 [2].

Анализируя имеющиеся литературные данные, производственно-технический опыт работы цехов выделения, пришли к выводу, что наиболее перспективными коагулирующими агентами служат соли поливалентных металлов. Результаты опубликованных исследований показывают [2], 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 20–30 лет тому назад. Замена вредных и токсичных эмульгаторов на менее токсичные и менее стойкие к биологическому разрушению привело и 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.

Представило интерес изучить влияние волокнистого наполнителя на основе полиакрилонитрила на процесс коагуляции в присутствии не только общеизвестного коагулирующего агента (хлорида натрия), но и в присутствии других коагулирующих агентов, таких как хлорид магния, хлорид алюминия.

Цель исследования – изучение влияния волокнистой добавки на основе полиакрилонитрила, вводимого в латекс бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30 АРК в присутствии различных коагулирующих агентов, на процесс выделения и свойства получаемых резиновых смесей и вулканизатов.

Процесс выделения каучука из латекса изучали на установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. В коагулятор загружали 20 мл латекса СКС-30 АРК

(сухой остаток ~ 18 %), термостатировали при заданной температуре 15–20 минут, после чего вводили водный раствор коагулирующего агента. В качестве коагулирующих агентов выбраны хлорид натрия (18 % мас.), хлорид магния (6 % мас.), хлорид алюминия (10 % мас.). Волокнистый наполнитель (полиакрилонитрильное волокно) вводили в латекс на разных стадиях процесса коагуляции. рН коагуляции выдерживалась во всех случаях постоянной около 2,0 за счет ввода водного раствора серной кислоты с концентрацией 1–2 % мас. Волокнистый наполнитель на основе полиакрилонитрильного волокна вводился: без обработки (сухой); смоченный водой; смоченный раствором таллового мыла; раствором коагулирующего агента; раствором подкисляющего агента.

Анализ экспериментальных данных показал, что ввод волокон без какой-либо предварительной обработки (сухими) или смоченными водой не приносит должного эффекта. Обработка раствором таллового мыла оказывает более благоприятное воздействие на процесс выделения каучука из латекса. Однако применение раствора таллового мыла сопровождается дополнительными материальными и экономическими затратами. Обработка волокна коагулирующим агентом приводит к небольшому снижению выхода коагулюма. Это, вероятнее всего, связано с тем, что часть коагулирующего агента захватывает волокно и не принимает участия в процессе коагуляции. Обработка серной кислотой приводит к увеличению выхода коагулюма.

В дальнейшем было изучено влияние содержания полиакрилонитрильного волокна на процесс коагуляции при введении его в латекс перед подачей на коагуляцию. Полиакрилонитрильное волокно вводили с длиной 2, 5, 10 мм при дозировке 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 % мас. на каучук. Анализ полученных данных показал, что при всех рассматриваемых содержаниях волокна наблюдается увеличение выхода крошки каучука. Это может быть связано как с дополнительным введением волокнистого наполнителя, так и со снижением потерь каучука в виде образующейся в процессе выделения мелкодисперсной крошки. Наилучшая дозировка волокнистого наполнителя составляет 0,3–0,7 % мас. на каучук. В случае какой-либо технической необходимости дозировка волокнистого наполнителя может быть увеличена до 1,0 % мас. на каучук и более. Однако при использовании волокнистого наполнителя с дозировкой более 1 % мас. на каучук его целесообразно вводить в процесс коагуляции совместно с серумом.

Влияние расхода коагулирующих агентов на полноту выделения каучука из латекса СКС-30 АРК

Наименование	Расход хлоридов натрия/магния/алюминия, кг/т каучука			
	50	75	100	125
	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>20</u>
	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>7</u>
Выход крошки каучука, % мас.,	<u>56</u>	<u>78</u>	<u>90</u>	<u>93</u>
	<u>40</u>	<u>62</u>	<u>95</u>	<u>97</u>
	<u>72</u>	<u>87</u>	<u>93</u>	<u>97</u>

Примечание: расход полиакрилонитрильного волокна 0,5% мас. на каучук; температура коагуляции 20 °С; расход хлорида натрия без применения полиакрилонитрильного волокна составил 150 кг/т каучука, хлорида магния – 20 кг/т каучука, хлорида алюминия 10 кг/т каучука

Из рассмотренных длин волокнистого наполнителя наилучшими являются 2-5 мм, при длине волокна более 5 мм равномерность его распределения в каучуковой матрице ухудшается.

В дальнейшем на основе полученных образцов каучука СКС-30 АРК, содержащего полиакрилонитрильное волокно (длиной 2 мм, дозировкой 0,5 % мас. на каучук), были приготовлены резиновые смеси, и исследованы физико-механические свойства вулканизатов. Резиновые смеси готовили согласно общепринятым требованиям с использованием ингредиентов стандартной резиновой смеси.

Анализ полученных данных показал, что введение волокнистого наполнителя не оказывает значительного влияния на показатели вулканизатов и они соответствуют предъявляемым требованиям.

Таким образом, можно сделать вывод, что использование волокнистой добавки на основе полиакрилонитрильного волокна при получении бинарного коагулянта позволяет снизить расход солевого компонента и уменьшить нагрузки на очистные сооружения, так как соли металлов не подвергаются очистке и сбрасываются в природные водоемы, нанося непоправимый ущерб экологии нашего региона.

ЛИТЕРАТУРА

1 Никулин, С.С. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков [Текст] / С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, О.Н. Черных. - М.: «Академия Естествознания», 2008.

2 Аверко-Антонович, Л.А. Химия и технология синтетического каучука [Текст] / Л.А. Аверко-Антонович и др. - М.: Химия, КолосС, 2008.

3 Никулин, С.С. Выделение бутадиен-стирольных каучуков из латексов сополимером диметилдиаллиламмоний хлорида с SO₂ [Текст] / С.С. Никулин, В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова // Журнал прикладной химии. - 2001. - Т. 74. - Вып. 7. - С. 25-28.

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

REFERENCES

1 Nikulin, S.S. Composite materials based on styrene-butadiene rubbers [Text] / S.S. Nikulin, I.N. Pugachev, O.N. Chernyh. - M.: "Academiya estestvoznaniya", 2008.

2 Averko-Antonovich, L.A. Chemistry and technology of synthetic rubber [Text] / L.A. Averko-Antonovich et al. - M.: Himiya, ColoSS, 2008.

3 Nikulin, S.S. Isolation of styrene-butadiene copolymer rubber from latex dimethyldiallylammonium with SO₂ [Text] / S.S. Nikulin, V.N. Verezhnikov, T.N. Poyarkova // Journal of Applied Chemistry. - 2001. - V. 74. - №7. - P. 25-28.

4 Nikulin, S.S. Coagulation of styrene-butadiene latex poly-N, N-dimethyl-2-oksipropilenammony chloride [Text] / S.S. Nikulin, T.N. Poyarkova, M.V. Misin // Journal of Applied Chemistry. - 2004. - V. 77. - №6. - P. 2-6.