УДК 678.762.2

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРИДА АММОНИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ ИЗ ЛАТЕКСОВ

Черных О.Н., Никулин С.С.
Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж
Подробная информация об авторах размещена на сайте «Учёные России» - http://www.famous-scientists.ru

Изучена коагулирующая способность фторида аммония при выделении каучука из латекса СКС- 30АРК. Исследовано влияние температуры и концентрации раствора фторида аммония на полноту коагуляции. Проведена оценка свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса фторидом аммония.

В настоящее время в промышленности при выделении бутадиен-стирольных каучуков в качестве коагулирующих агентов применяют неорганические соли (обычно хлорид натрия) с последующим подкислением системы серной кислотой [1]. Традиционные способы коагуляции обладают высокой эффективностью и относительной дешевизной, однако расход широко распространенного коагулянта хлорида натрия при выделении бутадиен-стирольных каучуков из латексов достигает 250 кг/т каучука. Сточные воды, содержащие минеральные соли, попадая в водоемы, наносят непоправимый ущерб окружающей среде. Поэтому в настоящее время актуальной является проблема разработки новых технологий, методов коагуляции латексов и поиску новых коагулирующих агентов, позволяющих работать в области малых расходных норм [2-4]. Одно из перспективных направлений - коагуляция латексов галогенидами аммония, обладающими достаточной распространенностью в химической промышленности и содержащихся в отходах некоторых производств.

В настоящей работе изучена коагулирующая способность фторида аммония при выделении каучука из латекса СКС-30АРК.

Соли аммония представляют интерес в связи с возможностью снижения расхода неорганического коагулянта, т.к. ионы NH4+ больше по размеру и менее гидратированны, чем ионы Na+ [5] (они близки по свойствам к ионам рубидия) должны обладать и более высокой эффективностью коагулирующего действия.

Коагуляцию каучукового латекса СКС-30 АРК проводили согласно общепринятой методике с использованием в качестве коагулирующего агента водный раствор фторида аммония с концентрацией 10, 20, 30 % масс. и подкисляющего агента 1,0-2,0 % масс. водного раствора серной кислоты при температуре от 20 до 95°С. 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 минут при заданной температуре, после чего вводили водные растворы коагулирующих агентов и серной кислоты. Коагуляцию проводили при pH = 2,0 - 2,5. Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически – по массе образующегося коагулюма.

Образующийся коагулюм отделяли от серума, промывали теплой водой и после отжатия крошку каучука высушивали в сушильном шкафу при температуре 75-80°С.

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

Таблица 1. Характеристика бутадиен-стирольного латекса производства каучука СКС-30 АРК

Наименование показателя	Значение
Сухой остаток, %	20,3
Поверхностное натяжение, [σ], мН/м	54-57
pH латекса	7,8-8,5
Размер латексных частиц [r], нм	7,5-8,1
Содержание связанного стирола, %	22,0-23,5
Массовая доля антиоксиданта, %	1,2

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты эксперимента коагуляции латекса СКС-30 АРК фторидом аммония

Температура коагуляции, °С	Концентрация фторида аммония, %	Расход фторида аммо-ния, кг/т каучука	Выход коагулюма (по массе), %	Оценка полноты коагуляции
20	10	50	37-40	Коагуляция неполная
		100	58-60	Коагуляция неполная
		150	78-80	Коагуляция неполная
		190	96-97	Полная коагуляция
	20	50	50-52	Коагуляция неполная
		100	68-70	Коагуляция неполная
		150	85-86	Коагуляция неполная
		180	96-98	Полная коагуляция
	30	50	65-67	Коагуляция неполная
		100	71-73	коагуляция неполная
		150	89-91	Коагуляция неполная
		170	95-96	Полная коагуляция
40	10	50	10-11	Коагуляция неполная
		100	58-59	Коагуляция неполная
		170	95-96	Полная коагуляция
	20	50	10-12	Коагуляция неполная
		100	70-72	Коагуляция неполная
		150	95-96	Полная коагуляция
	30	50	11-13	Коагуляция неполная
		100	71-73	Коагуляция неполная
		130	98-99	Полная коагуляция
60	10	50	15-17	Коагуляция неполная
		100	76-79	Коагуляция неполная
		150	97-98	Полная коагуляция
	20	50	17-19	Коагуляция неполная
		100	82-85	Коагуляция неполная
		130	97-98	Полная коагуляция
	30	50	14-16	Коагуляция неполная
		70	40-42	Коагуляция неполная
		100	94-96	Полная коагуляция
80	10	50	1821	Коагуляция неполная.
		100	85-87	Коагуляция неполная
		120	94-96	Полная коагуляция
	20	50	23-24	Коагуляция неполная.
		70	51-53	Коагуляция неполная
		100	98-99	Полная коагуляция
	30	10	5-7	Коагуляция неполная.
		50	20-22	Коагуляция неполная
		80	97-98	Полная коагуляция
95	10	50	17-19	Коагуляция неполная.
		100	78-80	Коагуляция неполная
		130	98-99	Полная коагуляция
	20	50	21-24	Коагуляция неполная.
		100	83-85	Коагуляция неполная
		120	96-98	Полная коагуляция
	30	50	24-26	Коагуляция неполная.
		70	59-61	Коагуляция неполная
		100	99-99,5	Полная коагуляция

Анализ результатов эксперимента показал, что увеличение температуры процесса выделения каучука из латекса до 80°С существенно снижает расход коагулянта (от 170 до 80 кг/т каучука). Как известно из коллоидной химии [6] повышение температуры влечет за собой уменьшение агрегативной устойчивости и, следовательно, разрушение дисперсной системы, в частности латекса на дисперсионную среду (серум) и дисперсную фазу (коагулюм).

Увеличение температуры с 20 до 80°С приводит к снижению расхода фторида аммония. Однако дальнейшее повышение температуры коагуляции до 95°С приводит к увеличению расхода фторида аммония, что, по-видимому, связано с усилением процесса гидролиза. Фторид аммония можно рассматривать как соль, образованную слабой кислотой и слабым основанием. Данный вид соли может подвергаться полностью гидролизу:

$$NH_4F + H_2O \rightarrow NH_3\ \ HOH + HF.$$

Как известно из неорганической химии, влияние температуры на степень гидролиза вытекает из принципа Ле Шателье. Все реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты, а гидролиз – с поглощением теплоты. Поскольку выход эндотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то и степень гидролиза растет с повышением температуры [7].

Существенное влияние на полноту коагуляции оказывает и концентрация фторида аммония. Следует отметить, что применение разбавленных растворов фторида аммония (1-5 % масс.) приводит к снижению их активности. Это может быть связано вероятнее всего с существенным уменьшением концентрации дисперсной фазы после введения в латекс коагулирующего агента, что в свою очередь отражается на достижении полноты коагуляции [8]. Высококонцентрированные растворы фторида аммония при введении в латекс значительного влияния на уменьшение концентрации дисперсной фазы. Это стабилизирует процесс и оказывает минимальное влияние на процесс коагуляции.

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что при использовании в качестве коагулирующего агента фторид аммония целесообразно вести процесс при температурах 60-80°С и использовать высококонцентрированные растворы (20-30 % масс.).

На основе каучука выделенного из латекса фторидом аммония были приготовлены резиновые смеси с использованием общепринятых ингредиентов.

В таблице 3 представлены результаты испытаний каучука СКС-30 АРК и вулканизатов на его основе, выделенного из латекса фторидом аммония.

Таблица 3. Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса фторидом аммония

Показатели	Вид коагулирующего агента	
	NH4F	NaCI
Вязкость по Муни	44,0	44,0
Массовая доля свободных органических кислот, %	5,8	5,7
Массовая доля мыл органических кислот, %	0,09	0,09
Потеря массы при сушке, %	0,18	0,17
Массовая доля золы, %	0,21	0,24
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	8,3 / 10,4	7,8 / 9,0
Условная прочность при растяжении, МПа	26,7 / 27,7	29,2 / 29,0
Относительное удлинение при разрыве, %	635 / 550	640 / 610
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	18 / 14	16 / 13

Примечание: продолжительность вулканизации: числитель - 60 мин; знаменатель - 80 мин.

Анализ представленных результатов показал, что вулканизаты, полученные на основе каучука выделенного из латекса фторидом аммония, обладают комплексом свойств, близким к вулканизатам на основе каучука, выделенного из латекса хлоридом натрия (стандартные образцы).

Таким образом, по результатам проведенного эксперимента фторид аммония может служить альтернативной заменой традиционному коагулянту – хлориду натрия, так как существенно снижается его расход (80-100 кг/т каучука), а полученные вулканизаты обладают комплексом свойств не уступающим стандартным образцам. В свою очередь снижение расхода коагулянта приведет к уменьшению образования количества сточных вод, сбрасываемых в водоемы и наносящих непоправимый ущерб окружающей среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: Химия. 1987. 424 с.

2. Распопов И.В., Никулин С.С., Гаршин А.П. и др. Совершенствование оборудования и технологии выделения бутадиен-(α-метил)стирольных каучуков из латексов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1997. 68 с.

3. Распопов И.В., Никулин С.С., Рыльков А.А., Шаповалова Н.Н. // Производство и использование эластомеров. – 1997. N 12. С. 2-6.

4. Моисеев В.В., Попова О.К., Косовцев В.В., Евдокимова О.В. Применение белков при получении эластомеров. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1985. 53 с.

5. Измайлов А.Н. Электрохимия растворов. – М.: Химия. 1966. 576 с.

6. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для ВУЗов. Под ред. А.И. Ермакова изд. 30-е испр. – М.: Интеграл-Пресс, 2005. 728 с.

7. Зимон, А.Д., Лещенко, Н.Ф. Коллоидная химия [Текст] / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Химия, 1995. 336 с.

8. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. // ЖПХ. Т. 73. вып. 10., 2000. С. 1720-1724.

THE PERSPECTIVE OF APPLICATION FTORIDA AMMONIA FOR SEPARATION SYNTHETICAL RUBBER

Chernyh O.N., Nikulin S.S.
Voronezh state technological academy,
Voronezh

The coagulation capability possibility ftorida ammonia for separation synthetical rubber from latex is studied. The influence of temperature and concentration solution ftorida ammonia on completeness coagulation is investigated. It has been estimated properties of reception rubbers and rubbers mixture separated from latex this ftorida ammonia.