

каучука. М.: «КолосС», 2008. – 357 с.

2. Пугачева И. Н, Никулин С. С Композиционные материалы на основе эмульсионных каучуков. Deutschland. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 219 с.

3. Вострикова, Г. Ю. Катионные полиэлектролиты в технологии выделения каучуков из латекса // Г. Ю. Вострикова, С. С. Никулин. – Изд-ль: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2020. 104 с.

4. Никулин, С. С. Применение сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с малеиновой кислотой для выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / С. С. Никулин, Т. Н. Пояркова, В. М. Мисин // Журн. прикл. хим. 2008. Т.81. Вып. 8. С.1382-1388.

5. Крючкова, Н. В. Исследование процесса выделения эмульсионных бутадиен-(а-метил)стирольных каучуков с применением катионного полиэлектролита поли-N,N'-диметил-N-2-гидроксипропилам-монийхлорида // Н. В. Крючкова, Ю. Н. Орлов, С. В. Леванова // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 11. С. 1893–1897.

УДК 678.762.9

Н.С. Никулина, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.
(ВИПКС ГПС МЧС России, г. Воронеж);

С.С. Никулин, д-р. техн. наук, проф.;

Л.А. Власова, канд. техн. наук, доц.;

В.Н. Вережников, д-р. хим. наук, проф.

(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

СОЛИ АКРИДИНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Эмульсионные каучуки широко используются в различных отраслях промышленности [1]. Стадия выделения каучуков несет значительную экологическую нагрузку на природные объекты.

Это связано с использованием и в настоящее время солевых коагулирующих агентов, а именно хлорида натрия, расход которого составляет более 200 кг/т каучука. Поэтому задача разработки новых технологий, снижающих расход солей или полностью исключаящий их применение в производстве эмульсионных каучуков [2, 3].

Промышленные процессы выделения каучука из латекса протекают в кислой коррозионной среде. Применение коагулянта, обладающего антикоррозионными свойствами, будет способствовать продлению срока службы технологического оборудования [4].

Интерес в этом плане представляет акридин, обладающий комплексом свойств, представляющих интерес для промышленности син-

тетического каучука. Способность акридина образовывать соли создает хорошие предпосылки к использованию его для снижения агрегативной устойчивости дисперсных систем.

В представленной работе оценена эффективность использования соли акридиния для снижения агрегативной устойчивости латексных дисперсий эмульсионных каучуков.

Процесса коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК проводили с использованием соли акридиния, получаемой смешением акридина с водным раствором соляной кислоты с массовой долей 0,3–0,35 ед. Мольное соотношение акридин : хлористый водород составляло 1 : 1,1. Латекс имел следующие характеристики: сухой остаток 22,3 % мас., рН латекса – 9,5, Содержание связанного стирола, 22,7 % мас.

Процесс коагуляции проводили по методике, описанной в работе [5], при 20°C. В качестве коагулирующих агентов использовали водные растворы следующих солей: акридина гидрохлорида с массовой долей 0,016 ед., хлорида натрия с массовой долей 0,2 ед. Подкисляющий агент - водный раствор серной кислоты с массовой долей 0,02 ед. Образующуюся каучук отделяли от серума, промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 80–85°C.

Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически. Проведенными исследованиями установлено, что количество выделяемой крошки каучука закономерно возрастает с увеличением расхода, как хлорида натрия, так и соли акридиния. Расход акридина гидрохлорида на 2 порядка ниже расхода хлорида натрия.

Таблица – Влияние природы коагулянта и температуры коагуляции на эффективность выделения каучука из латекса СКС-30 АРК

Вид коагулянта	Хлорид натрия						
Температура, °С	20						
Расход хлорида натрия, кг/т каучука	10	30	50	70	100	120	150
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

Продолжение таблицы

Вид коагулянта	Гидрохлорид акридина						
Температура, °С	20						
Расход гидрохлорид акридина, кг/т каучука	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	-	-
Выход коагулюма, %	74,6	85,3	90,8	98,2	98,6	-	-
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп	-	-

Примечание. Расход серной кислоты 15 кг/т каучука; рН водной фазы (серума) 2,8-3,1; кнп – коагуляция не полная; кп – коагуляция полная.

Теоретически можно предположить следующий механизм процесса дестабилизации латексной дисперсии в присутствии акридина гидрохлорида. На первом этапе при введении в латексную дисперсию соли акридиния будет протекать быстрое снижение её содержания в коагулируемой системе и возрастание концентрации ионно-солевого комплекса, образующегося за счет взаимодействия акридина гидрохлорида с анионным ПАВ – эмульгатором в адсорбционных слоях на поверхности латексных глобул. Образующаяся соль щелочного металла будет усиливать процесс коагуляции по концентрационному механизму, основанному сжатии диффузионного электрического слоя и снижению электрического потенциала, но не устраняющий его полностью [6]. Образующийся слабо диссоциирующий ионно-солевой комплекс обладает малой устойчивостью, легко гидролизуеться как соль слабой кислоты и слабого основания с выделением высшей карбоновой кислоты и гидроксида акридиния. Образующееся основание – гидроксид акридиния неустойчиво и разлагается с выделением акридина и воды.

Данный процесс будет протекать на начальной стадии – при введении соли акридиния в латекс бутадиен-стирольного каучука.

На втором этапе процесса выделения каучука система подкисляется водным раствором серной кислоты до pH 2,5-3,5. При этом образовавшийся ионно-солевой комплекс (а также «чистый» акридин) будут взаимодействовать с серной кислотой с образованием соли акридиния (сульфата акридиния) и выделением высшей карбоновой кислоты.

Таким образом, процесс выделения каучука из латекса сопровождается рядом последовательных и параллельно-последовательных превращений. Данные превращения будут протекать до полного исчерпания анионного ПАВ – эмульгатора. В коагулируемой системе будет протекать постоянное возобновление соли акридиния (в форме $(C_{13}H_9N^+H)HSO_4$), которая будет вновь взаимодействовать с анионными ПАВ до полного их перевода в высшие карбоновые кислоты и полной потери агрегативной устойчивости системы. Сохранение постоянства содержания соли акридиния в коагулируемой системе позволяет обеспечить протекание процесса выделения каучука из латекса при малых расходах коагулирующего агента. Кроме того, в кислой среде будет протекать реакция взаимодействия анионного ПАВ с серной кислотой, сопровождающаяся образованием высшей карбоновой кислоты и соли щелочного металла. Частичный захват акридина крошкой каучука не окажет отрицательного влияния на свойства полимера и показатели резиновых смесей и вулканизатов на его основе.

Акридин в данном случае будет выполнять функцию антиоксиданта. Акридин и его соединения с жирными и смоляными кислотами эмульгатора, образующиеся при коагуляции, относятся к полярным веществам плохо растворимым в неполярной матрице вулканизата бутадиен-стирольного каучука. Следовательно, в процессе вулканизации и эксплуатации эти соединения мигрируют на поверхность образцов изделий и выполняют функцию физического антиоксиданта – барьера, защищающего каучуковую матрицу вулканизата от воздействия атмосферного кислорода и озона.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности применения акридина и его солей в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков.

Акридина гидрохлорид может быть использован для выделения каучука из латекса. Расход данной соли меньше расхода хлорида натрия. Это объясняется тем, что соль акридина регенерируется в процессе выделения каучука из латекса. Частичная потеря акридина и его производных за счет захвата их образующейся крошкой каучука компенсируется за счет дополнительной подпитки коагулируемой системы солью акридиния. Вулканизаты полученные на основе каучука выделенного гидрохлоридом акридина, соответствуют требованиям ТУ, а по устойчивости к старению превосходят их.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А. А. Берлина. СПб : Профессия, 2009. – 560 с.

2. Папков, В. Н., Ривин, Э. М., Блинов, Е. В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства / В. Н. Папков, Э. М. Ревин, Е. В. Блинов. – Воронеж. ВГУИТ, 2015. – 315 с.

3. Никулин, С. С. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов / С. С. Никулин, В. Н. вержников // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 4. – С. 26–37.

4. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 446 с.

5. Практикум по коллоидной химии латексов / Т. Н. Пояркова, С. С. Никулин, И. Н. Пугачева и др. – М.: Издательский Дом «Академия Естествознания», 2011. – 124 с.

6. Нейман, Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 1980. – 236 с.