

С. С. Никулин, д-р техн. наук, проф.,
Е. В. Чурилина, канд. хим. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

Н. С. Никулина, канд. техн. наук, доц.
(ФКОУ ВО Воронежский институт ФСИН России, Российская Федерация)

КАТИОННЫЕ ТЕНЗИДЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Синтетические каучуки, изготавливаемые эмульсионной полимеризацией, обладают комплексом требуемых для промышленности свойств и широко используются в шинной и резинотехнической промышленности [1].

Стадия выделения эмульсионных каучуков является наиболее проблематичной из-за противоречий с экологией. Использование в данном процессе солевых коагулирующих агентов, расход которых составляет десятки или сотни кг/т каучука приводит к загрязнению природных водоемов. Поэтому важной и актуальной остается задача, направленная на разработку новых технологий и технических решений, позволяющих или полностью исключить или снизить расход неорганических солей. Катионные низко- или высокомолекулярные коагулянты на основе аминных соединений представляют интерес в данном направлении.

Однако некоторые коагулянты данного типа способствуют получению каучука, обладающего повышенной липкостью. Применение полимерного ВПК-402 или Катамина АБ, относящегося к катионным поверхностно-активным веществам (КПАВ) позволяет предотвратить слипание полимерных частиц [2].

Однако в литературе вопросу применения КПАВ в технологии выделения каучуков из латексов не уделено особого внимания, несмотря на то, что они относятся к доступным реагентам и отличаются более низкой стоимостью по сравнению с ВПК-402.

Целью данного исследования является изучение возможности применения катионных тензидов, различающихся длиной радикалов – децилпиридинийхлорида $[C_{10}H_{21}N^+C_5H_5]Cl^-$ (ДПХ), цетилпиридинийбромид $[C_{16}H_{33}N^+C_5H_5]Br^-$ (ЦПБ) и цетилтриметил-аммонийбромид $[CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3]Br^-$ (ЦТМАБ) в производстве бутадиен-стирольных каучуков.

Объектом исследования выбран промышленный образец (АО «Воронежсинтезкаучук») бутадиен-стирольного латекса марки СКС–30АРК. В качестве коагулирующих агентов использовали водные растворы катионных тензидов с концентрациями ~ 2,0 мас. %.

В качестве подкисляющего агента – водный раствор серной кислоты с концентрацией ~ 2,0 мас. %. Образующуюся крошку каучука отделяли от водной фазы (серума), промывали водой и обезвоживали в сушильном шкафу при 80–85°C. Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически – по массе образующейся крошки каучука.

Проведенными исследованиями установлено (таблица), что количество выделяемой крошки каучука закономерно возрастает с увеличением расхода всех изучаемых коагулирующих агентов. Однако при этом отмечен и ряд особенностей в поведении катионных тензидов при коагуляции бутадиен-стирольного латекса. Это не отмечалось ранее при использовании других коагулирующих агентов катионного вида.

Таблица – Влияние расхода коагулянтов на полноту выделения бутадиен-стирольного каучука СКС–30АРК из латекса

Вид коагулянта	Децилпиридиний хлорид (ДПХ)						
Расход ДПХ, кг·т ⁻¹ каучука	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50
Выход коагулюма, мас%	27,3	37,8	59,9	85,0	91,4	92,1	94,4
Оценка полноты протекания процесса	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп	кп
Вид коагулянта	Цетилпиридиний бромид (ЦПБ)						
Расход ЦПБ, кг·т ⁻¹ каучука	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50
Выход коагулюма, мас%	17,5	50,2	50,8	75,0	90,2	93,2	95,2
Оценка полноты протекания процесса	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Вид коагулянта	Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ)						
Расход ЦТМАБ, кг·т ⁻¹ каучука	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50
Выход коагулюма, мас%	28,8	50,2	66,4	75,0	85,6	93,2	94,2
Оценка полноты протекания процесса	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп

Примечание. рН водной фазы (серума) – 3,0; температура – 20°C; расход серной кислоты – 15кг·т⁻¹каучука; кнп – коагуляция неполная; кп – коагуляция полная.

Полученные результаты указывают на резкое отличие в эффективности коагулирующего действия низкомолекулярных катионных реагентов, различающихся по своим коллоидным характеристикам: расход мицеллообразующих ДПХ, ЦПБ, ЦТМАБ на порядок меньше, чем расход сходного по химической структуре N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида, который не обладает способностью к мицеллообразованию (1,5–2,0 и 20–25 кг/т [3] соответственно). Мицеллообразующие низкомолекулярные катионные тензиды по эффектив-

ности действия при выделении каучука близки к действию высокомолекулярного аналога – ВПК-402 (расход ~ 2,0 кг/т каучука) (иногда и превышают его). Высокая коагулирующая способность полимерного катионита связана с совокупным действием двух астабилизирующих механизмов – нейтрализационного и мостикообразования.

Отмеченная особенность в поведении катионного тензида связана, по-видимому, с их мицеллообразующей способностью [4].

В данном случае процесс коагуляции базируется на взаимодействии латексных глобул, несущих на поверхности адсорбционные слои анионных ПАВ, не с отдельными молекулами катионного электролита, а с мицеллами катионного тензида.

Однако коагуляция латекса в присутствии КПАВ происходит не только за счет уменьшения сил электростатического отталкивания, но и за счет гидрофобных взаимодействий молекул тензида с неполярными участками поверхности латексных частиц. Поэтому, чем длиннее углеводородный радикал в КПАВ, тем сильнее гидрофобные взаимодействия и тем требуется больший избыток реагента для дестабилизации системы, что находит отражение в расходе ПАВ (1,5 кг/т – для реагентов содержащими 10 атомов углерода (ДПХ) и ≥ 2.0 кг/т при содержании C_{16}).

Свойства каучуков и вулканизатов на их основе, выделенных с применением выпускаемых в промышленности мицеллообразующих тензидов, по всем основным показателям соответствуют требованиям ГОСТ на каучук СКС–30АРК и сопоставимы с результатами тестирования образцов каучуков, полученных с использованием промышленного препарата ВПК-402.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков В. Н., Ривин Э. М., Блинов Е. В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж : ВГУИТ, 2015. – С. 175–180.
2. Один А. П., Рачинский А. В. Усовершенствованный метод выделения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков с использованием органических коагулянтов // Каучук и резина. – 2009. – № 3. – С. 2–4.
3. Корнехо Т. Х. В., Никулина Н. С., Никулин С. С. Влияние концентрации дисперсной фазы, катионного электролита и серума на процесс выделения каучука из латекса с применением четвертичных солей аммония // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2013. – № 1 (55). – С. 119–121.
4. Русанов А. И., Щёкин А. К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: монография. СПб: Лань, 2016. – С. 82–84.