

УДК 678.762.2

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЙОДИДА АММОНИЯ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ ИЗ ЛАТЕКСОВ

Черных О.Н., Никулин С.С.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж*

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Ученые России» - <http://www.famous-scientists.ru>

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

**Ключевые слова:** йодид аммония, выделение, каучук.

В настоящее время в промышленности при выделении бутадиен-стирольных каучуков из латексов 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 актуальными являются разработки новых технологий, методов коагуляции латексов и коагулирующих агентов, позволяющих уменьшить или полностью исключить применение минеральных солей для выделения каучуков [2-4].

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

Соли аммония представляют интерес в связи с возможностью снижения расхода неорганического коагулянта, т. к. ионы  $\text{NH}_4^+$  больше по размеру и менее гидратированны, чем ионы  $\text{Na}^+$  должны обладать и

более высокой эффективностью коагулирующего действия [5].

Коагуляцию каучукового латекса СКС-30 АРК проводили согласно общепринятой методике с использованием в качестве коагулирующего агента водных растворов йодида аммония с концентрациями 5, 10, 20, 30, 50 % масс., подкисляющего агента 1,0-2,0 % масс. водного раствора серной кислоты при температуре от 0 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, после чего вводили водные растворы коагулирующих агентов и серной кислоты. Коагуляцию проводили при  $\text{pH} = 2,0 - 2,5$ . 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
Поверхностное натяжение, $[\sigma]$ , мН/м	54-57
рН 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 йодидом аммония

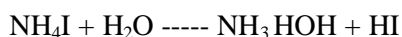
Температура коагуляции, $^{\circ}\text{C}$	Концентрация фторида аммония, %	Расход фторида аммония, кг/т каучука	Выход коагулюма (по массе), %	Оценка полноты коагуляции
0	5	50	2,1	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Коагуляция неполная Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
		150 -250	41,6-69,3	
		300-450	74,5-83,6	
	10	50	55,3	
		150 -250	74-85,9	
20	50	55,9		
	150 -250	80,0-95,2		
20	5	300	96,6	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция
		50	61,9	
		150-200	80,4-87,3	
	10	250	99,1	
		50	68,9	
20	5	100-150	80,2-84,9	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция
		200-250	94,7-99,2	
		50	1,2	
20	5	150 -250	15,6-36,9	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Коагуляция неполная Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
		300-450	51,6-64,3	
		50	2,4	
	10	150 -250	68,1-74,2	
		300-450	86-86,5	
20	5	50	3,9	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Коагуляция неполная
		150 -250	36,6-67,1	
		300-450	74,6-87,2	

				Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
	30	50 100-200 250-300 400-450	4,9 11,3-68,3 68,6-74,7 93,1-93,4	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция
	50	50 150 -250 300-450	5,3 51,6-61,9 74,3-87,4	Коагуляция неполная коагуляция неполная Коагуляция неполная Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
40	5	50 150 -250 300-450	2,9 6,96-26,4 32,4-55,4	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Коагуляция неполная Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
	10	50 150-300 400	4,9 48,5-87,4 95,6-96,6	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция
	20	50 100-200 250-300	6,1 50,4-83,4 95,8-98,1	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция
	30	50 100-200 300-350	10,7 28-86,5 94,5-95,9	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция
	50	50 150-250 300-450	8 12,1-49,6 80,6-87,4	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Коагуляция неполная Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
60	5	50 150 -250 300-450	3,5 4,2-38,6 42,2-65,5	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Коагуляция неполная Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
	10	50 100-200 250-300	4,9 14,7-88 94,3-96,3	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция.
	20	50 100-200 250-300	8,7 21,7-86 94,8-95,4	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция
	30	50 100-150 200-250	13,2 23,8-88,3 94,1-97,4	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция
	50	50 150-400 450	5,9 12,1-74,5 95,9	Коагуляция неполная Коагуляция неполная Полная коагуляция

80	5	50 150 -250 300-450	3,9 35,2-65,1 66,3-74,5	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Коагуляция неполная Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
	10	50 100-250 300	5,6 27,8-85,3 98,1	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Полная коагуляция
	20	50 100-200 250-300	5,8 24,3-88,8 95,4-95,9	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Полная коагуляция
	30	50 100-150 200-250	5,9 31,1-67,7 93,3-96,6	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Полная коагуляция
	50	50 150-400 450	11,8 43,1-87,1 97,9	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Полная коагуляция
95	5	50 150 -250 300-450	6,5 64,6-78,1 79,8-85,3	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Коагуляция неполная Дальнейшее увеличение расхода коагулянта нецелесообразно
	10	50 100-250 300-350	4,6 77,3-91,1 93,1-94,6	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Полная коагуляция
	20	50 100-250 300	14,7 73,4-88,3 94,9	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Полная коагуляция
	30	50 100-150 200-250	18 81,8-84,3 94,6-96,2	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Полная коагуляция
	50	50 150-400 450	31,3 76,3-89,6 94,8	Коагуляция неполная. Коагуляция неполная Полная коагуляция

Анализ полученных результатов эксперимента показал, что влияние температуры в диапазоне от 0 до 95 °С на процесс коагуляции неоднозначно. Наименьший расход коагулянта (200-250 кг/т каучука) наблюдается при температурах 0, 60, 80 и

95 °С. Это можно объяснить протекающими одновременно конкурирующими процессами. С одной стороны йодид аммония – это соль сильной кислоты и слабого основания, подвергающаяся гидролизу по катиону:



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 эн-

дотермических реакций с ростом температуры увеличивается, то и степень гидролиза растет с повышением температуры [6].

С другой стороны латекс представляет собой водную коллоидную дисперсию полимера. Агрегативную и кинетиче-

скую устойчивость латекса, учитываемую на всех стадиях технологического процесса их получения и переработки, определяет наличие на его поверхности частиц адсорбционного слоя из молекул гидратированного эмульгатора. Свойства межфазной поверхности - адсорбированного слоя гидратированных молекул ПАВ со структурой, близкой к мицеллярной, - определяют устойчивость латекса в процессе полимеризации, при отгонке незаполимеризовавшихся мономеров, при транспортировке насосами, при хранении, при выделении каучука из латекса. Специфичность воздействия отдельных факторов привела к делению агрегативной устойчивости латексов на отдельные виды: к тепловому воздействию, к механическому воздействию, к действию растворителей, к электролитам, к замораживанию, но во всех случаях при нарушении устойчивости происходит "снятие или преодоление одного и того же по своей природе стабилизирующего барьера (электростатического или структурно-механического)" [7].

Как известно из коллоидной химии повышение температуры влечет за собой уменьшение агрегативной устойчивости и, следовательно, разрушение дисперсной системы, в частности латекса на дисперсионную среду (серум) и дисперсную фазу (коагулюм).

При повышении температуры коагуляции преобладает процесс дестабилизации латексной системы (непосредственно коагуляции), что приводит к уменьшению расхода коагулянта йодида аммония. Но проведение процесса коагуляции при очень высоких температурах (80-95 °С) связано со сложностью аппаратного оформления и большими энергозатратами.

Проанализируем влияние концентрации на процесс коагуляции латекса.

При введении в латекс разбавленных растворов йодида аммония с концентрацией 2-5 % масс. полной коагуляции не достигалось во всем диапазоне температурного режима несмотря на увеличение расхода коагулянта до 450 кг/т каучука. Это может быть связано вероятнее всего с существенным уменьшением концентрации дисперсной фазы после введения в латекс коагулирующего агента, что в свою оче-

редь отражается на достижении полноты коагуляции [8]. Наилучшей коагулирующей способностью (200-250 кг/т каучука) обладают растворы с диапазоном концентраций 10-30 % масс. При использовании высококонцентрированных растворов йодида аммония (50 % масс) не только не происходит снижение его расхода (450 кг/т каучука), но и наблюдается отсутствие полной коагуляции при температурах 20-40 °С включительно. Данное явление можно объяснить захватом коагулирующего агента образующейся крошкой каучука, вследствие чего он не принимает дальнейшего участия в процессе коагуляции.

Таким образом, по результатам эксперимента можно сделать вывод, что при использовании в качестве коагулирующего агента иодид аммония целесообразно вести процесс при температуре 60 °С и использовать растворы с концентрациями от 10 % масс и не превышающей 30 % масс.

Следует отметить, что сопоставив ранее полученные экспериментальные данные по коагуляции латекса фторидом и хлоридом аммония [9, 10] при коагуляции в равных условиях наблюдается снижение коагулирующей активности галогенидов аммония в ряду  $\text{NH}_4\text{F} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{NH}_4\text{I}$ , т.е. с увеличением размера сопутствующего (галогенид-) иона. От  $\text{F}^-$  к  $\text{I}^-$  растет ионный радиус и снижается гидратация, что по видимому способствует усилению межмолекулярного взаимодействия с катионом, снижая его адсорбцию и коагуляционную способность.

На основе каучука СКС-30АРК выделенного из латекса иодидом аммония были приготовлены резиновые смеси с использованием ингредиентов стандартной резиновой смеси.

Результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса иодидом аммония представлены в таблице 3.

Анализ представленных результатов показал, что вулканизаты, изготовленные на основе каучука выделенного из латекса иодидом аммония, обладают характеристиками, близкими к вулканизатам на основе каучука, где для коагуляции использовали хлорид натрия (таблица 3).

**Таблица 3.** Свойства резиновых смесей и вулканизаторов на основе каучука СКС-30 АРК

Показатели	Вид коагулирующего агента	
	NH <sub>4</sub> I	NaCl
Вязкость по Муни	42,0	44,0
Массовая доля свободных органических кислот, %	5,5	5,7
Массовая доля мыл органических кислот, %	0,09	0,09
Потеря массы при сушке, %	0,19	0,18
Массовая доля золы, %	0,22	0,24
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	<u>7,9</u>	<u>7,8</u>
	9,0	9,0
Условная прочность при растяжении, МПа	<u>25,4</u>	<u>25,8</u>
	26,5	26,4
Относительное удлинение при разрыве, %	<u>620</u>	<u>640</u>
	600	610
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	<u>16</u>	<u>16</u>
	14	13

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

В результате проведенной работы можно делать вывод, что иодид аммония может служить эффективным коагулянтом для выделения бутадиен-( $\alpha$ -метил)стирольных каучуков из латексов, однако наблюдается снижение его коагулирующей способности в ряду галогенидов NH<sub>4</sub>F>NH<sub>4</sub>Cl>NH<sub>4</sub>I. Необходимо отметить, что по своей коагулирующей способности NH<sub>4</sub>I приближается к NaCl.

#### 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-( $\alpha$ -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. М. : Химия, 1995. 336 с.
8. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н. // ЖПХ. Т. 73. вып. 10., 2000. С. 1720-1724.
9. Черных О.Н., Никулин С.С. // Успехи современного естествознания № 8, 2008. С. 10-14.
10. Черных О.Н., Никулин С.С. // Производство и использование эластомеров № 2, 2008. С. 17-22.

**THE STUDY OF POSSIBILITY APPLICATION IODIDA AMMONIA FOR  
SEPARATION SYNTHETICAL RUBBER**

Chernykh O.N., Nikulin S.S.

*Voronezh state technological academy, Voronezh*

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

Keywords: iodide ammonia, separation, rubber.