

СОЛЯНОКИСЛЫЙ ФЕНАЗИН В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Н.С. Никулина, В.Н. Вережников, Л.А. Власова, С.С. Никулин

Надежда Сергеевна Никулина (ORCID 0000-0003-2586-7738)

Кафедра специальной подготовки, Воронежский институт повышения квалификации сотрудников ГПС МЧС России, ул. Краснознаменная, 231, Воронеж, Российская Федерация, 394052
E-mail: nikulin.nikuli@yandex.ru

Виктор Николаевич Вережников (ORCID 0000-0001-8785-7178), Лариса Анатольевна Власова (ORCID 0000-0003-1515-8321)*, Сергей Саввович Никулин (ORCID 0000-0002-8141-8008)

Кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, просп. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394036
E-mail: vvn@chem.vsu.ru, vllar65@yandex.ru*, nikulin.nikuli@yandex.ru

Предлагаемая работа посвящена совершенствованию стадии образования крошки эмульсионного бутадиен-стирольного синтетического полимера. Впервые для выделения каучука из латекса было использовано органическое соединение, содержащее в своем составе два атома азота – солянокислый феназин. Проведено сравнение действия данной соли с такими, ранее изученными флокулянтами, как хлорид натрия, N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид и полимера на его основе. Исследованием установлено, что расход солянокислого феназина на выделение 1 т каучука составил 2,5 кг, что приближается к количеству полимерных катионных флокулянтов, вводимых в технологический процесс выделения каучука из латекса. В предыдущих исследованиях было отмечено, что расход органических соединений, содержащих один атом азота в своей структуре, имеет расход практически в 10 раз выше, чем расход полимерных катионных электролитов. Исследование данного продукта имеет и теоретическое значение, так как позволяет расширить сведения об устойчивости дисперсных систем к электролитам разной природы. Температурный режим выделения каучука из латекса поддерживался на заданном уровне – 20 °С. Расход серной кислоты во всех рассмотренных случаях выдерживался постоянным – 15 кг/т каучука. Небольшие расходы коагулирующего агента могут обеспечить в промышленных масштабах создание замкнутого технологического цикла. Это уменьшит водопотребление цехов, производящих каучуки эмульсионным методом, снизит экологические риски их производства. Результаты испытания каучуков и вулканизатов на их основе показали, что основные физико-механические показатели соответствуют нормативным требованиям ГОСТ и ТУ.

Ключевые слова: солянокислый феназин, латекс, выделение каучука, коагулюм

HYDROCHLORIC ACID PHENAZINE IN THE TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF EMULSION RUBBERS

N.S. Nikulina, V.N. Verezhnikov, L.A. Vlasova, S.S. Nikulin

Nadezhda S. Nikulina (ORCID 0000-0003-2586-7738)

Department of Special Training, Voronezh Institute for Advanced Training of Employees of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Krasnoznamonnaya st., 231, Voronezh, 394052, Russia
E-mail: nikulin.nikuli@yandex.ru

Viktor N. Verezchnikov (ORCID 0000-0001-8785-7178), Larisa A. Vlasova (ORCID 0000-0003-1515-8321)*, Sergei S. Nikulin (ORCID 0000-0002-8141-8008)

Department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Technosphere Safety, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution ave., 19, Voronezh, 394036, Russia

E-mail: vvn@chem.vsu.ru, vllar65@yandex.ru*, nikulin.nikuli@yandex.ru

The proposed work is devoted to improving the stage of formation of crumbs of emulsion butadiene-styrene synthetic polymer. For the first time, an organic compound containing two nitrogen atoms – phenazine hydrochloride – was used to isolate rubber from latex. The effect of this salt was compared with previously studied flocculants such as sodium chloride, N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride and a polymer based on it. The study found that the consumption of phenazine hydrochloride to separate 1 ton of rubber was 2.5 kg, which is close to the amount of polymer cationic flocculants introduced into the technological process of extracting rubber from latex. In previous studies, it was noted that the consumption of organic compounds containing one nitrogen atom in their structure is almost 10 times higher than the consumption of polymer cationic electrolytes. The use of this product is of more theoretical importance, as it allows one to expand information on the stability of dispersed systems to electrolytes of different natures. The temperature regime for the release of rubber from latex was maintained at a given level - 20 °C. The consumption of sulfuric acid in all considered cases was kept constant - 15 kg/t of rubber. Low costs of a coagulating agent can ensure the creation of a closed technological cycle on an industrial scale. This will reduce water consumption by workshops producing emulsion polymerization rubbers and reduce the environmental risks of their production. The results of testing rubbers and vulcanizates based on them showed that the main physical and mechanical indicators comply with the regulatory requirements of GOST and TU.

Key words: phenazine hydrochloride, latex, rubber release, coagulum

Для цитирования:

Никулина Н.С., Вережников В.Н., Власова Л.А., Никулин С.С. Солянокислый феназин в технологии производства эмульсионных каучуков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 83–88. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6865.

For citation:

Nikulina N.S., Verezchnikov V.N., Vlasova L.A., Nikulin S.S. Hydrochloric acid phenazine in the technology of production of emulsion rubbers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 1. P. 83–88. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6865.

ВВЕДЕНИЕ

Спрос на продукцию химической и нефтехимической промышленности непрерывно возрастает во всем мире. Повышенное внимание отводится производству продуктов, имеющих высокую молекулярную массу, активно используемых для создания композиционных материалов различного профиля [1-6]. При этом и сегодня наблюдается повышенный интерес к синтетическим каучукам общего назначения. Совершенствование данных производств достигается вводом в эксплуатацию более современных способов их изготовления, высокотехнологичного оборудования, каталитических и иницирующих систем и др. [7-10]. Это повышает их эффективность, позволяет более экономично использовать природные ресурсы и в достаточной мере обеспечивает экологическую безопасность.

Важно отметить, что использование новых разработок не позволяет в полной мере решить все возникающие проблемы существующих производств. Так, например, на сегодняшний день не удалось эффективно решить задачу удаления компонентов, присутствующих в сточных водах эмульсионного метода выпуска синтетических каучуков. В литературных источниках изложено много рекомендаций и предложений по совершенствованию данной технологии. Диспергирование в латексе низко- и высокомолекулярных органических соединений, содержащих азот, способствует устранению из технологии выделения каучуков из латексов неорганических солевых коагулянтов (хлорид натрия и др.) [11-16].

Однако применение высокомолекулярных катионных электролитов, используемых в подобных технологиях, имеет ряд своих особенностей.

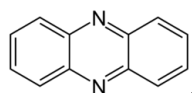
Они обладают высокой стоимостью, малой доступностью и не могут быть использованы в некоторых действующих технологиях.

Поэтому разработка новых технологических решений имеет важное как научное, так и практическое значение.

Интерес может представлять соль феназина, например, гидрохлорид.

Нужно учитывать, что агрегирующей способностью обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого совпадает по знаку с зарядом противоиона мицеллы лиофобного золя. Такой ион называется ион-коагулянт, и чем больше его заряд, тем выше коагулирующая способность. Согласно правилу Шульце – Гарди, коагулирующая сила иона возрастает с увеличением его валентности. Таким образом, положительно заряженные ионы азота в соединении феназина способны проявлять высшую валентность, которая равна четырем, что увеличивает их коагуляционную способность к коллоидным системам [17, 18].

Феназин, относящийся к гетероциклическим конденсированным соединениям, имеет формулу:



Он плохо растворим в воде, является слабым основанием ($pK_b = 1,23$), дающим в концентрированных растворах кислот окрашенные феназиниевые соли. Феназин и его производные применяются в качестве индикаторов, красителей, в медицине (антибиотики), в сельском хозяйстве и других областях [19, 20].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выделения крошки полимера из латекса использовали водный раствор гидрохлорида феназина. Синтез данной соли проводили путем смешения феназина с раствором соляной кислоты (концентрация 30-35% мас.) при постоянном перемешивании и температуре 20-25 °С. Расход соляной кислоты составлял 10-15% мас. исходя из мольного соотношения феназин : хлористый водород. Водородный показатель полученного флокулирующего раствора был ~ 1. Сравнительный анализ эффективности действия данного коагулирующего продукта проводили с такими общеизвестными флокулянтами, как хлорид натрия, а также с водными растворами катионных электролитов : N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ДМДААХ) и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ПДМДААХ).

Выделение крошки каучука из латекса СКС-30 АРК проводили по методике [21] с использованием солянокислого раствора феназина гидрохлорида (ФГХ) с концентрацией 1,5% мас. В качестве подкисляющего агента применяли 2,0% мас. водный раствор серной кислоты. Процесс осуществляли на коагуляционной установке, основным узлом которой была емкость с перемешивающим устройством. Процесс проводили при 20 °С, для чего использовали термостат. Оценку эффективности коагулирующих агентов проводили по прозрачности серума и гравиметрически. Выделившийся полимер отделяли от водной фазы, промывали и обезвоживали в сушильной камере.

Основные показатели товарного бутадиенстирольного латекса марки СКС-30 АРК следующие: сухой остаток 21,3% мас., поверхностное натяжение, 57,1 мН/м, рН латекса – 9,5, содержание связанного стирола 22,7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения флокуляционной способности были проведены исследования по использованию ФГХ для выделения каучука СКС-30 АРК из латекса. Полученные результаты представлены в таблице.

Отмечено, что гидрохлорид феназина обладает более высокой эффективностью коагулирующего действия в сравнении с исследованными. Полноту выделения полимера при использовании N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида достигали при расходе 25 кг/т каучука, поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида – 2,0 кг/т каучука и ФГХ – 2,5 кг/т каучука. Отмечается интересная особенность в поведении низкомолекулярного катионного электролита ФГХ как коагулирующего агента, которая заключается в том, что его расход приближается к расходу катионного полимерного электролита. Действие низкомолекулярных катионных электролитов на дисперсные системы основано на нейтрализационном механизме. Расход катионного низкомолекулярного электролита выше, чем у высокомолекулярного, почти в десять раз. Это объясняется совокупным действием двух коагулирующих механизмов – нейтрализационного и мостичного. Присутствие двух аминных групп в молекуле феназина приближает его по свойствам к действию полимерного катионного флокулянта. Гипотетически можно предположить, что в данном случае протекает реакция, основанная на взаимодействии латексных глобул, несущих на поверхности анионные поверхностно-активные вещества, с низкомолекулярным катионным электролитом, со-

Таблица

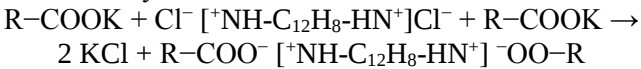
Коагулирующая способность ФГХ в процессе выделения бутадиен-стирольного каучука в сравнении с другими флокулянтами

Table. Coagulating ability of FHC during isolation styrene butadiene rubber in comparison with other flocculants

Вид коагулянта	Параметр		
	Расход коагулянта, кг/т каучука	Выход крошки каучука, %	Оценка полноты выделения каучука
Хлористый натрий (20% мас. раствор)	10	22,7	кнп
	30	50,9	кнп
	50	72,2	кнп
	70	80,2	кнп
	100	83,6	кнп
	120	89,9	кнп
	150	95,6	кп
N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (2% мас. раствор)	1	34,7	кнп
	3	58,9	кнп
	5	67,2	кнп
	10	78,2	кнп
	15	87,6	кнп
	20	90,9	кнп
	25	96,3	кп
Поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ВПК-402), (2% мас. раствор)	0,25	13,3	кнп
	0,50	25,8	кнп
	0,75	44,7	кп
	1,00	69,8	кнп
	1,50	86,8	кнп
	2,00	92,9	кп
	2,50	95,5	кп
Феназин гидрохлорид (1,5% мас. раствор)	0,5	78,7	кнп
	0,75	80,1	кнп
	1,0	83,8	кнп
	1,50	89,1	кнп
	2,50	93,8	кп

Примечание: кп – коагуляция полная; кнп – коагуляция неполная
Note: kp - complete coagulation; knp - incomplete coagulation

держащим две положительно заряженные аммонийные группы. Данное взаимодействие можно представить в следующем виде:



Данный процесс можно рассматривать как нейтрализационно-конденсационный. Он может осуществляться как на поверхности одной глобулы, так и на межглобулярном уровне. Процесс на межглобулярном уровне может протекать с образованием би-, три- и тетра лучевых структур. Это приближает действие низкомолекулярного катионного электролита, содержащего две, три и более заряженных аминных групп, к действию полимерных катионных электролитов, что и позволяет снизить его расход до уровня катионного полиэлектролита. Взаимодействие в данном случае протекает на глобулярно-молекулярном уровне.

Таким образом, прослеживается перспектива применения соли феназина в технологическом процессе выделения каучука из латекса.

ВЫВОДЫ

Феназин гидрохлорид может быть использован в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков.

Гипотетически предложен механизм действия соли феназина на снижение агрегативной устойчивости дисперсных систем.

Расход соли феназина (2,5 кг/т каучука) приближается к расходу полимерных катионных флокулянтов (2,5 кг/т каучука).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин В.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2018. 640 с.
2. Рудольф Н., Кизель Р., Аумнате Ш. Рециклинг пластмасс. Экономика, экология и технологии переработки пластмассовых отходов. СПб.: Профессия. 2018. 176 с.
3. Узденский В.Б. Модификация полимерных материалов. Практическое руководство для технолога. СПб.: Профессия. 2020. 200 с.
4. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: МППА «Истек». 2009. 504 с.
5. Каблов В.Ф., Гамлицкий Ю.А., Тышкевич В.Н. Механика армированных пластиков и резинокордных композитов. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. 2014. 341 с.
6. Pugacheva I., Nikulin S. Composite materials based on emulsion rubbers. Deutschland: LAP LAMBERT Acad. Publ. 2017. 219 p.
7. Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука. М.: Химия, КолосС. 2008. 357 с.
8. Насыров И.Ш., Фаизова В.Ю., Капанова В.А., Никулина Н.С., Никулин С.С. Применение в производстве эмульсионных каучуков комбинированного коагулянта хлорид натрия – катионный электролит. *Промышл. произв. и использ. эластомеров*. 2020. № 1. С. 14-19. DOI: 10.24411/2071-8268-2020-10103
9. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж: ВГУИТ. 2015. 315 с.
10. Распопов И.В., Никулин С.С., Гаршин А.П. Совершенствование оборудования и технологии выделения бутадиен-(α -метил) стирольных каучуков из латексов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1997. 68 с.
11. Распопов И.В., Никулин С.С., Рыльков А.А., Шаповалова Н.Н. Усовершенствование аппаратного оформления и технологии выделения эмульсионных каучуков из латексов. *Промышл. произв. и использ. эластомеров*. 1997. № 12. С. 2-6.
12. Вережников В.Н., Никулин С.Н., Пояркова Т.Н., Гаршин А.П. Перспективы выделения синтетических каучуков из латексов органическими коагулянтами. *Вестн. Тамбов. ун-та*. 1997. Т. 2. Вып. 1. С. 47-52.
13. Никулин С.С., Вережников В.Н. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов. *Хим. промышлен. сегодня*. 2004. № 4. С. 26-37.
14. Никулина Н.С., Булатецкая Т.М., Вережников В.Н., Никулин С.С. Особенности поведения органических солей аммония при выделении каучука из латекса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 75-81. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6088.
15. Никулина Н.С., Вережников В.Н., Никулин С.С., Провоторова М.А., Пугачева И.Н. Перспектива применения отхода свеклосахарного производства – мелассы в технологии выделения каучука из латекса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 109 -115. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.5757.
1. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin V.S. Polymer composite materials: structure, properties, technology. SPb.: Professiya. 2018. 640 p. (in Russian).
2. Rudolf N., Kizel R., Aumnate S. Recycling of plastics. Economics, ecology and plastic waste processing technologies. SPb.: Professiya. 2018. 176 p. (in Russian).
3. Uzdensky V.B. Modification of polymeric materials. A practical guide for the technologist. SPb.: Professiya. 2020. 200 p. (in Russian).
4. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. Technology of elastomeric materials. M.: MPPA «Istek». 2009. 504 p. (in Russian).
5. Kablov V.F., Gamlitsky Yu.A., Tyshkevich V.N. Mechanics of reinforced plastics and rubber-cord composites. Volgograd: IUNL VolgGTU. 2014. 341 p. (in Russian).
6. Pugacheva I., Nikulin S. Composite materials based on emulsion rubbers. Deutschland: LAP LAMBERT Acad. Publ. 2017. 219 p.
7. Averko-Antonovich L.A., Averko-Antonovich Yu.O., Davletbaeva I.M., Kirpichnikov P.A. Chemistry and technology of synthetic rubber. M.: Khimiya, KolosS. 2008. 357 p. (in Russian).
8. Nasyrov I.Sh., Faizova V.Yu., Kapanova V.A., Nikulina N.S., Nikulin S.S. Application in the production of emulsion rubbers of the combined coagulant sodium chloride - cationic electrolyte. *Promyshl. Proizv. Ispol'z. Elastomerov*. 2020. N 1. P. 14-19 (in Russian). DOI: 10.24411/2071-8268-2020-10103.
9. Papkov V.N., Rivin E.M., Blinov E.V. Butadiene-styrene rubbers. Synthesis and properties. Voronezh: VGUIT. 2015. 315 p. (in Russian).
10. Raspopov I.V., Nikulin S.S., Garshin A.P. Improvement of equipment and technology for the extraction of butadiene-(α -methyl) styrene rubbers from latexes. M.: CNIITEneftekhim. 1997. 68 p. (in Russian).
11. Raspopov I.V., Nikulin S.S., Rylkov A.A., Shapovalova N.N. Improvement of hardware design and technology for the extraction of emulsion rubbers from latexes. *Promyshl. Proizv. Ispol'z. Elastomerov*. 1997. N 12. P. 2-6 (in Russian).
12. Verezhnikov V.N., Nikulin S.N., Poyarkova T.N., Garshin A.P. Prospects for the isolation of synthetic rubbers from latexes by organic coagulants. *Vestn. Tambov. Univ*. 1997. V. 2. N 1. P. 47-52 (in Russian).
13. Nikulin S.S., Verezhnikov V.N. The use of nitrogen-containing compounds for the extraction of synthetic rubbers from latexes. *Khim. Promyshl. Segodnya*. 2004. N 4. P. 26-37 (in Russian).
14. Nikulina N.S., Bulatetskaya T.M., Verezhnikov V.N., Nikulin S.S. Features of the behavior of organic ammonium salts during the isolation of rubber from latex. Proceedings of universities. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 3. P. 75-81 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6088.
15. Nikulina N.S., Verezhnikov V.N., Nikulin S.S., Provotorova M.A., Pugacheva I.N. The prospect of using waste beet sugar production - molasses in the technology of rubber extraction from latex. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 11. P. 109-115 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.5757.

16. Черных В.Н., Патрушева Н.А., Никулина Н.С., Пугачева И.Н., Никулин С.С. Перспектива применения в производстве синтетических каучуков триэтаноламина. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 100-106. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6303
17. Вережников В.Н., Гермашева И.И., Крысин М.Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ. СПб.: Лань. 2015. 304 с.
18. Кошевар В.Д., Кажуро И.П. Коллоидно-химические свойства латексов и их применение. Минск: Беларуская навука. 2019. 272 с.
19. Веремеенко Е.Г., Максимова Н.П. Активация антиоксидантного комплекса у бактерий *Pseudomonas aurantiaca* - продуцентов феназиновых антибиотиков. *Микробиология*. 2010. Т. 79. № 4. С. 463-469. DOI: 10.1134/S0026261710040041.
20. Pierson L.S. Metabolism and function of phenazines in bacteria: impacts on the behavior of bacteria in the environment and biotechnological processes. *Appl. Microbiol. Biotech.* 2010. V. 86. N 6. P. 1659-1670. DOI: 10.1007/s00253-010-2509-3.
21. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Изд. дом Академии Естествознания. 2011. 124 с.
16. Chernykh V.N., Patrusheva N.A., Nikulina N.S., Pugacheva I.N., Nikulin S.S. Prospects for the use of triethanolamine in the production of synthetic rubbers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 3. P. 100-106 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6303.
17. Verezhnikov V.N., Germasheva I.I., Krysin M.Yu. Colloid chemistry of surfactants. SPb.: Lan'. 2015. 304 p. (in Russian).
18. Koshevar V.D., Kazhuro I.P. Colloid-chemical properties of latexes and their application. Minsk: Belaruskaya navuka. 2019. 272 p. (in Russian).
19. Veremeenko E.G., Maksimova N.P. Activation of the anti-oxidant complex in bacteria *Pseudomonas aurantiaca* - producers of phenazine antibiotics. *Mikrobiologiya*. 2010. V. 79. N 4. P. 463-469 (in Russian). DOI: 10.1134/S0026261710040041.
20. Pierson L.S. Metabolism and function of phenazines in bacteria: impacts on the behavior of bacteria in the environment and biotechnological processes. *Appl. Microbiol. Biotech.* 2010. V. 86. N 6. P. 1659-1670. DOI: 10.1007/s00253-010-2509-3.
21. Poyarkova T.N., Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Kudrina G.V., Filimonova O.N. Workshop on colloidal chemistry of latexes. M.: Izd. dom Akademii Estestvoznaniya. 2011. 124 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 11.04.2023
Принята к опубликованию 26.06.2023

Received 11.04.2023
Accepted 26.06.2023