

УДК 678.762.2

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2022 г. Ю. Е. Грядунова^а, *, С. С. Никулин^б, Л. Н. Стадник^б

^аВоенный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, Россия

^бВоронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

*e-mail: prostoyulianna@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

В работе представлено исследование процесса выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса с применением метода математического планирования по полному факторному эксперименту 2³. Получены регрессионные уравнения, описывающие влияние расхода коагулянта, а также напряженности и продолжительности воздействия магнитного поля на процесс получения каучука из латекса. Физико-механические показатели вулканизатов соответствуют нормативным требованиям.

Ключевые слова: латекс, математическое планирование, выделение, каучук, вулканизаты, показатели

DOI: 10.31857/S0040357122020087

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодный спрос на полимерную продукцию продолжает непрерывно возрастать. Это связано с расширением ассортимента выпускаемых в настоящее время шинных и резинотехнических изделий. Увеличение производственных мощностей сопровождается образованием и накоплением побочных продуктов и отходов, многие из которых и до настоящего времени не нашли своего применения или переработки. Поэтому разработка новых технологий, позволяющих более рационально использовать ценное углеводородное сырье является важной и актуальной задачей.

Так, например, при производстве каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией, одной из проблематичных, материал- и энергоемких стадий является стадия его выделения из латекса [1]. В промышленных масштабах и до настоящего времени используются солевые коагулянты, в частности раствор хлорида натрия, являющийся доступным и дешевым продуктом. Однако его расход достигает 200 кг на 1 т каучука, и попадание соли в природные водоемы наносит непоправимый ущерб окружающей среде [2]. Поэтому в настоящее время проводятся поисковые исследования по замене хлорида натрия на другие коагулирующие агенты. Однако не на всех промышленных предприятиях, выпускающих синтетические каучуки, могут быть использованы одни и те же коагу-

лирующие агенты. Поэтому при выборе нового коагулирующего агента для выделения каучука необходимо учитывать технологические особенности производства эмульсионных каучуков.

Используемые в настоящее время в ряде технологических процессов полимерные четвертичные соли аммония (ПЧСА) ВПК-402, суперфлок и др., обладают высокой коагулирующей способностью, малым расходом, но при этом имеют высокую стоимость, что в свою очередь отражается на стоимости получаемых каучуков [3]. Поэтому изучение возможности снижения расхода ПЧСА является важной и актуальной задачей. Одним из перспективных методов, позволяющих снизить расход ПЧСА, является обработка латекса в магнитном поле перед введением коагулирующего агента. В работах [4, 5] была подтверждена перспективность применения магнитного поля в данном направлении. В работе [6] представлены результаты исследований процесса коагуляции субмикронных частиц (размером менее 1–2.5 мкм) при различных условиях ультразвукового воздействия. Авторами выявлено повышение эффективности коагуляции. Показано, что причиной ускорения процесса являются нелинейные эффекты, возникающие при ударно-волновом воздействии и влияющие на скорость коагуляции частиц.

Важно при этом отметить, что магнитные поля используются в ряде технологических процессов [3].

Однако, в проведенных исследованиях не были использованы методы математического планирования эксперимента с получением регрессионных уравнений, позволяющих спрогнозировать вклад каждого фактора в процесс выделения каучука из латекса.

С возрастанием многообразия и сложности процессов в химической технологии возникает необходимость рационального использования сырьевых и энергетических ресурсов, обеспечения охраны окружающей среды [7]. Это способствует широкому использованию, на всех этапах цикла промышленного предприятия, моделирующих программ, способных решать задачи оптимизации и управления процессами в химической промышленности [8]. Проблемой математического моделирования в химической технологии занимались многие отечественные ученые [9]. Основное внимание уделяется процессам массообмена, кристаллизации и растворения.

Цель данной работы – изучение процесса выделения каучука из латекса с использованием математического планирования по полному факторному эксперименту с применением в качестве коагулирующего агента сополимера диметилдиаллиламмонийхлорида с оксидом серы (ВПК-10) и магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса выделения каучука из латекса проводили по известной методике, описанной в работе [3].

В стеклянную тонкостенную кювету вводили 10–20 мл бутадиев-стирольного латекса СКС-30 АРК. После чего кювету с латексом помещали в термостат для поддержания температуры 20–23°C и выдерживали 10–15 мин. Затем кювету с латексом вносили в установку, где проводили обработку латекса магнитным полем в течение 1–25 мин. В кювету с обработанным латексом при постоянном перемешивании приливали расчетное количество водного раствора ВПК-10, перемешивали ~1 мин и осуществляли подкисление путем ввода 1.0–2.0% водного раствора серной кислоты. Образовавшуюся крошку каучука отделяли от водной фазы (серума), промывали и сушили при температуре 80–85°C.

Схема магнитной установки описана в работах [4, 5]. Напряженность магнитного поля изменяли в пределах от 80 до 220 кА/м.

Эффективность коагулирующего действия катионного электролита оценивали визуально (по прозрачности серума) и гравиметрически (по относительному количеству образующейся крошки каучука).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общеизвестно, что на процесс выделения каучука из латекса оказывают влияние следующие факторы: расход коагулирующего агента; расход подкисляющего агента; температура коагуляции; концентрация дисперсной фазы; концентрация коагулирующего агента; продолжительность обработки магнитным полем, и др.

Анализируя результаты ранее опубликованных работ, можно сделать вывод, что из выше перечисленных факторов наиболее существенное влияние на процесс выделения каучука оказывают: расход ВПК-10, кг/т каучука (V_1); напряженность магнитного поля (V_2); продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин, (V_3) [3]. Функцией отклика является выход образующейся крошки каучука, %.

Исследование влияния этих факторов на полноту выделения каучука осуществляли методом полного факторного эксперимента [10].

Опыты проводили на верхнем и нижнем уровне варьирования факторов. Выполняли 8 опытов ($N = 2^3$), которые включали все возможные комбинации этих уровней (табл. 1). Для определения дисперсии воспроизводимости опыты дублировали и выполняли в случайном порядке. Дисперсия воспроизводимости $S_y^2 = 0.228$.

Математическая модель, полученная при выполнении полного факторного эксперимента, имеет вид линейного уравнения.

После вычисления коэффициентов регрессии и определения их значимости с помощью критерия Стьюдента уравнение приобретает вид:

$$y = 71.76 + 25.6x_1 + 0.9x_2 + 2.14x_3 - 0.64x_1x_2 - 0.92x_1x_3. \quad (1)$$

Пригодность математической модели для описания изучаемого объекта проверяли с помощью критерия Фишера.

Дисперсия адекватности $S_{ад}^2 = 0.965$. Отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости равно 4.23, что меньше критерия Фишера (4.50). Следовательно, полученная модель адекватна.

В натуральных значениях факторов уравнение имеет вид:

$$y = 31.55 + 15.98V_1 + 0.02V_2 + 0.28V_3 - 0.005V_1V_2 - 0.044V_1V_3. \quad (2)$$

Величина выхода крошки каучука, равная 71.76%, достигается при условии, когда все факторы зафиксированы на основном уровне (расход коагулянта ВПК-10 – 2.25 кг/т каучука, напряженность магнитного поля 150 кА/м, продол-

Таблица 1. Матрица планирования полного факторного эксперимента

| № | x_1 | V_1 | x_2 | V_2 | x_3 | V_3 | y_1 | y_2 | y_{cp} |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 1 | -1 | 0.5 | -1 | 80 | -1 | 1 | 41.5 | 42.9 | 42.2 |
| 2 | +1 | 4 | -1 | 80 | -1 | 1 | 94.2 | 96.0 | 95.6 |
| 3 | -1 | 0.5 | +1 | 220 | -1 | 1 | 44.2 | 43.8 | 44.0 |
| 4 | +1 | 4 | +1 | 220 | -1 | 1 | 96.6 | 96.8 | 96.7 |
| 5 | -1 | 0.5 | -1 | 80 | +1 | 25 | 47.2 | 46.9 | 47.0 |
| 6 | +1 | 4 | -1 | 80 | +1 | 25 | 98.7 | 98.5 | 98.6 |
| 7 | -1 | 0.5 | +1 | 220 | +1 | 25 | 51.6 | 51.2 | 51.4 |
| 8 | +1 | 4 | +1 | 220 | +1 | 25 | 99.0 | 98.2 | 98.6 |

Примечание. x_i – кодированные значения факторов; V_i – натуральные значения факторов; x_1, V_1 – расход ВПК-10, кг/т каучука; x_2, V_2 – напряженность магнитного поля, кА/м; x_3, V_3 – продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин; y_{cp} – функция отклика, выход крошки каучука, %.

жительность обработки латекса магнитным полем 13 мин).

Из исследуемых факторов доминирующим является расход коагулирующего агента V_1 , в меньшей степени оказывает влияние продолжительность обработки магнитным полем V_3 , а напряженность магнитного поля V_2 оказывает минимальное влияние на процесс выделения каучука из латекса. При этом необходимо отметить, что действие всех факторов на процесс коагуляции латекса является положительным. Парные взаимодействия факторов оказывают незначительные влияния.

Продолжительность обработки и напряженность магнитного, хотя и способствуют ускорению десорбции стабилизатора с поверхности латексных глобул, однако данное влияние значительно меньше, чем расход коагулирующего агента.

Проведенные экспериментальные исследования по выделению каучука из латекса на среднем уровне варьирования $V_1 = 2.25$ кг/т каучука, $V_2 = 150$ кА/м, $V_3 = 13$ мин показали хорошую сходимость с расчетным значением (расчетное – 71.8%, экспериментальное – 66.4%). Погрешность между экспериментальным и расчетным значениями не превышает 10%.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что изучение процесса выделения каучука из латекса с применением планирования эксперимента показало, что доминирующим фактором являются расход коагулирующего агента, а напряженность магнитного поля и продолжительность его воздействия оказывают несколько меньшее влияние.

Одним из важнейших показателей полимерных материалов является их молекулярная масса. Учитывая, что латексные глобулы, содержащие макромолекулы каучука, подвергаются магнитному воздействию, целесообразно оценить, оказывает ли данная обработка воздействие на изменение молекулярно-массовых показателей выде-

ляемых каучуков. Этот вопрос интересен потому, что если в процессе воздействия магнитного поля будут протекать деструктивные процессы, то они могут отразиться на молекулярной массе получаемого каучука (снижение молекулярной массы и увеличение полидисперсности могут привести к снижению показателей получаемых вулканизатов).

Исследованием было установлено, что обработка латекса магнитным полем, в исследуемых интервалах продолжительности и напряженности ее воздействия, не оказывает существенного влияния на молекулярную массу получаемых каучуков (табл. 2).

На завершающем этапе исследований проведена оценка показателей резиновых смесей и вулканизатов, приготовленных на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса с применением ВПК-10 и воздействия магнитного поля. Сравнение экспериментального образца проводили с каучуком, выделенным из латекса без применения магнитного поля. Анализ экспериментальных данных показал, что вулканизаты, полученные на основе каучука, подвергнутого магнитной обработкой обладают более высокими прочностными показателями и устойчивостью к старению (табл. 3).

С чем могут быть связаны отмеченные выше положительные результаты физико-механических испытаний вулканизатов, полученных на основе кау-

Таблица 2. Молекулярно-массовая характеристика бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК

| Показатель | \bar{M}_v |
|-----------------|-------------|
| Без обработки | 163 500 |
| После обработки | 159 600 |

Примечание. \bar{M}_v – молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом.

Таблица 3. Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК

| Наименование показателей | Результаты испытаний | | | |
|--|----------------------|------|--|------|
| | Контрольный образец | | Опытный образец с магнитной обработкой | |
| Каучук: | | | | |
| Вязкость по Муни | 54 | | 53 | |
| Резиновая смесь: | | | | |
| Вязкость по Муни | 68.0 | | 67.0 | |
| Пластичность | 0.39 | | 0.36 | |
| Вулканизат: | | | | |
| Оптimum вулканизации, мин | 25 | 35 | 25 | 35 |
| Напряжение при 300% удлинения, МПа | 17.8 | 18.5 | 18.0 | 20.8 |
| Условная прочность при разрыве, МПа | 22.0 | 24.5 | 26.9 | 28.7 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 460 | 440 | 470 | 420 |
| Относительная остаточная деформация после разрыва, % | 12 | 12 | 11 | 10 |
| Эластичность по отскоку; при н.у./при 100°С, % | 40/54 | | 39/55 | |
| Твердость по Шору | 52 | | 57 | |
| Раздир, кН/м | 54 | | 53 | |
| Коэффициент устойчивости к старению (100°С, 72 ч): | | | | |
| – по прочности | 0.61 | | 0.73 | |
| – по относительному удлинению | 0.39 | | 0.44 | |

чука, выделенного из латекса с применением магнитного поля?

Анализ опубликованных данных показал, что в литературе изложены теории, описывающие упорядочение макромолекул в растворах и расплавах полимеров при наложении внешних физических воздействий [11, 12]. Одна из теорий предложена Онсагером Л. [11], в которой рассмотрен случай атермического раствора, где упорядочение системы происходит по стерическим причинам. В своих работах Флори П. [12] развил другой подход упорядочения в растворе жестких стержней. Теория основана на предположении, что размер полимера определяется уравниванием таких двух факторов, как энтропия упругости полимера и расталкивание мономеров, т.е. определяется минерализацией свободной энергии.

В работе [13] рассмотрено влияние внешнего поля на упорядочение расплавов гибкоцепных полимеров в рамках решеточной модели. Исследования указывают на то, что внешнее поле индуцирует в расплаве фазовый переход в сильно упорядоченное состояние с развернутыми цепями. Система становится ориентированной более однородно, что приводит к повышению плотности упаковки молекулярных фрагментов в этих областях, и способствует увеличению их прочности.

В латексных глобулах происходят аналогичные процессы, связанные с возникновением упорядоченного состояния с развернутыми макромолекулярными цепями полимера. Увеличение плотности упаковки полимерных цепей приводит к повышению прочностных показателей вулканизатов и устойчивости к старению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель для описания процесса выделения каучука из латекса и установлены основные факторы, оказывающие влияние на полноту выделения каучука из латекса и свойства получаемых вулканизатов.

ИНДЕКСЫ

| | |
|-------------|--|
| \bar{M}_v | молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом |
| V_i | натуральные значения факторов |
| V_1 | расход ВПК-10, кг/т каучука |
| V_2 | напряженность магнитного поля, кА/м |
| V_3 | продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин |

| | |
|----------|--|
| x_i | кодированные значения факторов |
| x_1 | расход ВПК-10, кг/т каучука |
| x_2 | напряженность магнитного поля, кА/м |
| x_1 | продолжительность обработки латекса магнитным полем, мин |
| U_{cp} | функция отклика, выход крошки каучука, % |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства: монография. Воронеж, 2015.
2. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М. и др. Бутадиен-нитрильные каучуки, синтез и свойства: монография. Воронеж, 2014.
3. Грядунова Ю.Е., Никулин С.С., Попов В.М. и др. Влияние физических и акустических воздействий на показатели полимерных композиционных материалов: монография. Варшава, Польша: Издательство iScience, 2018. 232 с.
4. Nikulin S.S., Shul'Gina Y.E., Poyarkova T.N. et al. Specific features of rubber recovery from a latex with N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride under the action of magnetic field // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 7. P. 972–976. [Никулин С.С., Шульгина Ю.Е., Пояркова Т.Н., и др. Особенности выделения каучука из латекса N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом при воздействии магнитным полем // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 7. С. 974.]
5. Nikulin S.S., Shul'Gina Y.E., Poyarkova T.N. et al. Effect of magnetic field on coagulation of SKS-30 ARK butadiene-styrene latex in the presence of poly-N,N-Dimethyl-N,N-diallylammonium chloride // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 11. P. 1777–1780. [Никулин С.С., Шульгина Ю.Е., Пояркова Т.Н., и др. Влияние воздействия магнитного поля на процесс коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК в присутствии поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 11. С. 89.]
6. Хмелёв В.Н., Шалунов А.В., Голых Р.Н. Повышение эффективности коагуляции субмикронных частиц при ультразвуковом воздействии // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 4. С. 409–420.
7. Ziyatdinov N.N. Computer simulation and optimization in chemical technology // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 539–540. [Зиятдинов Н.Н. Компьютерное моделирование и оптимизация в химической технологии // Теорет. основы хим. Технологии. 2014. Т. 48. № 5. С. 483.]
8. Kulov N.N., Slin'ko M.G. The state of the art in chemical engineering science and education // Theor. Found. Chem. Eng. 2004. V. 38. № 2. P. 105–111. [Кулов Н.Н., Слинко М.Г. Современное состояние науки и образования в области теоретических основ химической технологии // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 2. С. 115.]
9. Kulov N.N., Gordeev L.S. Mathematical modeling in chemical engineering and biotechnology // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 3. P. 225–229. [Кулов Н.Н., Гордеев Л.С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 3. С. 243.]
10. Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования эксперимента. М.: ДеЛиПринт, 2005.
11. Onsager L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles // N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
12. Flory P.J. Phase equilibria in solutions of rod-like particles // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. P. 73.
13. Малкин А.Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкин, С.П. Папков. М.: Химия, 1980. 280 с.