

УДК 678.762.2

Доцент И.Н. Пугачева, профессор С.С. Никулин,
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности, тел. (473) 249-60-24

доцент Т.Н. Пояркова
(Воронеж. гос. ун-т) кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, тел. (473) 220-89-56

Влияние дозировки коагулянта на молекулярную массу выделяемых каучуковых фракций и физико-механические показатели вулканизатов

Рассмотрено влияние дозировки и природы коагулирующих агентов на молекулярную массу выделяемого бутадиен-стирольного каучука. Установлено, что увеличение расхода коагулянта сопровождается повышением молекулярной массы, что отражается на показателях получаемых вулканизатов.

The influence of dosage and nature of coagulation agents on molecular weight secreted butadiene-styrene rubber is considered. It is established that the increase of coagulant expense is accompanied by increase of molecular weight that is reflected in indicators received vulcanizates.

Ключевые слова: коагуляция, молекулярная масса полимера, коагулянты, вулканизаты, физико-механические показатели.

Полимеризация и сополимеризация диеновых углеводородов в водных дисперсиях является одним из крупных достижений в промышленности синтетических каучуков и продолжает активно развиваться в настоящее время. К достоинствам полимеризации в эмульсии можно отнести сравнительно низкое тепловыделение на единицу объема реакционной массы, улучшающее условия теплоотвода и текучесть получаемого продукта, достаточную легкость в управлении процессом с точки зрения получения каучука желаемого качества и получения стандартного продукта [1,2]. Важным преимуществом эмульсионной полимеризации перед растворной является меньшая чувствительность к присутствию различных микропримесей в ингредиентах и, как следствие, менее жесткие требования, предъявляемые к чистоте исходных мономеров. Поэтому затраты на сырье, применяемое при эмульсионных процессах, меньше, чем при растворной полимеризации.

Промышленный синтез эмульсионных каучуков осуществляют в условиях низкотемпературной («холодной») полимеризации при температуре 5-10 °С, что позволяет существенно улучшить качество полимера за счет

снижения разветвленности макромолекул. Для этого применяют высокоэффективные окислительно-восстановительные иницирующие системы. Так, например, при синтезе каучуков общего назначения (бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных) используется обратимая окислительно-восстановительная железо - трилон - ронгалитовая иницирующая система.

Эмульсионная полимеризация чрезвычайно сложный химический процесс, механизмы, закономерности которого определяются совокупностью многих факторов. Это, прежде всего, природа мономеров, природа и концентрация эмульгатора и инициатора, температура, pH среды и т.д. В зависимости от этих факторов могут различаться механизмы зарождения частиц, место протекания элементарных реакций и кинетические закономерности процесса. В связи с этим не существует единой теории эмульсионной полимеризации, описывающей все многообразные случаи различного сочетания перечисленных факторов [2].

Известно, что латексные частицы, образующиеся при эмульсионной полимеризации, полидисперсны [1], поэтому можно предположить, что они содержат в своем составе макромолекулы, различающиеся значениями своих молекулярных масс. Следовательно, в одних латексных частицах могут содержаться

преимущественно макромолекулы с невысокими значениями средних молекулярных масс, в то время как в других – с более высокими. В связи с этим вполне вероятно, что разные латексные глобулы будут обладать различной устойчивостью к действию коагулирующих агентов, т.е. их агрегативная устойчивость может быть различной. Следовательно, для их коагуляции может требоваться различное количество солевых коагулирующих агентов, необходимых для полного выделения каучука из латекса.

Как известно [3], молекулярная масса полимера и его молекулярно-массовое распределение (ММР) являются одними из важнейших показателей, характеризующих полимерные материалы. В настоящих исследованиях оценивали молекулярную массу полимера, полученного при коагуляции бутадиен-стирольного латекса в присутствии следующих коагулирующих агентов: NaCl, MgCl₂, AlCl₃ при их различных расходах, что имеет важное научно-практическое значение, тем более, что в литературе аналогичные исследования не описаны.

Процесс коагуляции промышленного латекса проводили согласно методике, описанной в работе [4]. В емкость, помещенную в термостат, загружали латекс бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК (сухой остаток 20,5 % мас.), термостатировали при температуре 40-60 °С в течение 10-15 минут и совмещали при постоянном перемешивании с определенными количествами водных растворов электролитов. В качестве коагулянтов были использованы водные растворы хлоридов натрия (20,0 % мас.), магния (10,0 % мас.) и алюминия (10,0 % мас.).

После введения коагулянта смесь перемешивали ~1 минуту и добавляли подкисляющий агент (~2,0 % мас. водный раствор серной кислоты) в количестве ~12 кг/т каучука, после чего образовавшуюся крошку каучука отделяли от серума, промывали водой и сушили при 75-80 °С.

Средний размер частиц изучаемого латекса, определенный с помощью метода динамического светорассеяния на приборе Photocog Complex, составлял 32,3 нм.

Среднюю молекулярную массу полимера определяли вискозиметрическим методом [4], а также методом гель-проникающей хроматографии на приборе ВЭЖХ системы Knauer серии Smartline (детектор – рефрактометр).

На рисунке 1 (а, б, в) показано влияние расхода и природы коагулянта на молекуляр-

ную массу каучука, выделяемого из бутадиен-стирольного латекса. Проведенными исследованиями установлено, что при малых расходах коагулирующих агентов (коагуляция не полная) в первую очередь происходит выделение каучука из латексных частиц, содержащих макромолекулы с невысокой средней молекулярной массой. Следовательно, они обладают меньшей агрегативной устойчивостью.

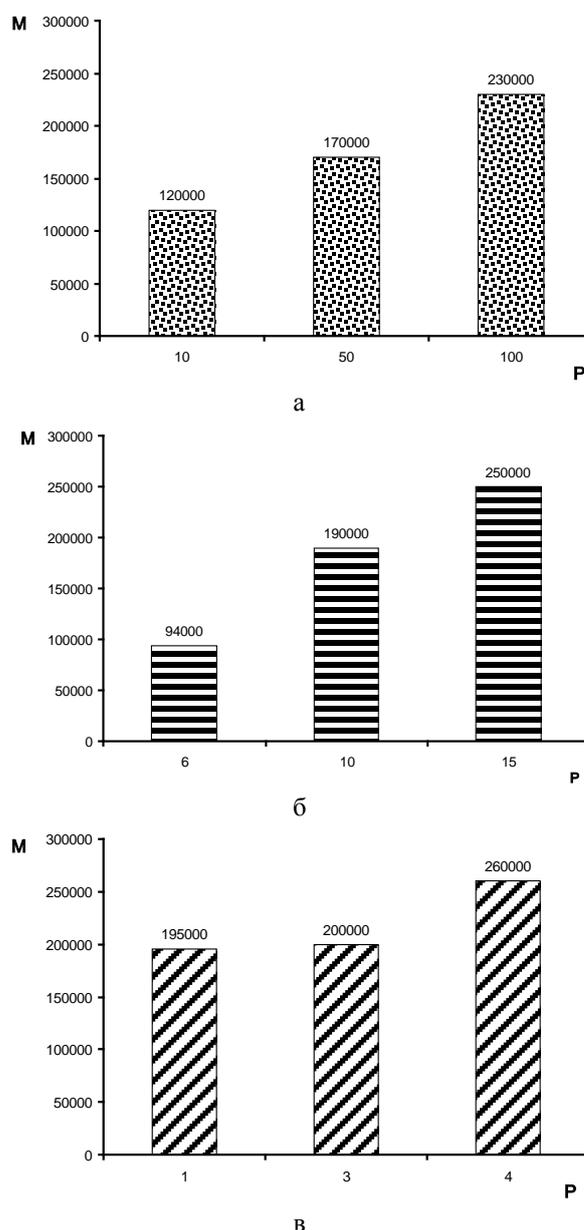


Рисунок 1 – Влияние расхода (P, кг/т каучука) хлорида натрия (а), магния (б), алюминия (в) на молекулярную массу (M) каучука, выделяемого из бутадиен-стирольного латекса

Дальнейшее повышение расхода хлоридов натрия, магния, алюминия приводит к выделению латексных частиц, содержащих макромолекулы с более высокой молекулярной

массой. При расходе солевого коагулянта, обеспечивающего полное выделение каучука из латекса, достигается возможность коагуляции всех латексных частиц, с различными значениями молекулярных масс. Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно заключить, что агрегативная устойчивость латексных частиц зависит от набора в них макромолекул, обладающих различными значениями молекулярных масс. Как известно [1], в ходе процесса полимеризации одновременно может происходить образование латексных частиц, содержащих макромолекулы, имеющие различные значения молекулярных масс. Одной из причин такого рода явления может служить наличие различных микропримесей в исходных мономерах при промышленном производстве латексов, способных, наряду с возникновением в системе второго радикала, обрывать процесс полимеризации. Образовавшаяся неактивная полимерно-мономерная частица с невысокой степенью превращения мономеров способна вступать во вторичный полимеризационный процесс. Таким образом, чем больше циклов «активная – неактивная» полимерно-мономерная частица будет наблюдаться, тем больше в образующейся латексной частице будет содержаться макромолекул с невысокой молекулярной массой. И, соответственно, чем меньше таких циклов будет происходить, тем больше в образующейся латексной частице будет содержаться макромолекул с более высокой молекулярной массой.

Изучаемый латекс СКС-30 АРК, согласно данным метода динамического светорассеяния, является полидисперсным. Обнаруженная различная агрегативная устойчивость, проявившаяся в процессах коагуляции, может объясняться полидисперсностью латексных частиц. Как известно [1, 4], при увеличении количества вводимого в латекс электролита величина энергетического барьера отталкивания снижается. Латексные частицы, содержащие макромолекулы с более низкой молекулярной массой, должны обладать меньшим собственным зарядом, вследствие чего усиливается вероятность их слипания при столкновении. При введении коагулирующего агента в количестве, близком к максимальному (необходимому для полной коагуляции латекса), молекулярная масса выделенного каучука приобретает максимальное значение.

В данной работе были проведены исследования прочностных показателей вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса. Анализ экспериментально полученных данных (таблица 1) показывает, что при малых расходных нормах коагулирующего агента (6 кг/т каучука) каучуки обладают невысокими прочностными показателями. Эти параметры возрастают с увеличением дозировки коагулирующего агента и достигают своего максимального значения при полном выделении каучука из латекса (20 кг коагулянта на тонну каучука), приближаясь по своим показателям к требуемым.

Т а б л и ц а 1

Влияние расхода хлорида магния на свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на основе СКС-30 АРК

Показатели	Расход хлорида магния, кг/т каучука:			
	6	10	15	20
Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С):				
- каучука	50	52	54	55
- резиновой смеси	54	55	58	59
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	8,5	8,8	9,0	9,2
Условная прочность при растяжении, МПа	23,8	25,4	26,2	27,2
Относительное удлинение при разрыве, %	670	630	600	590
Твердость по Шору А, усл. ед.	52	54	56	57
Сопротивление раздиру, кН/м	47	49	51	53

Экспериментальные данные по физико-механическим испытаниям согласуются с результатами, полученными при изучении влияния величины добавки коагулирующего агента на полноту выделения каучука из латекса.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- при неполной коагуляции полидисперсного латекса СКС-30 АРК в первую очередь агрегации подвергаются латексные частицы, содержащие в своем составе макромолекулы с невысокой молекулярной массой;

- повышение расхода электролита независимо от его типа приводит к агломерации латексных частиц, содержащих макромолекулы с более высокими значениями молекулярных масс;

- увеличение расхода электролита (на примере хлорида магния) приводит к повышению физико-химических свойств каучуков, резиновых смесей и вулканизатов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Аверко-Антонович, Л. А. Химия и технология синтетического каучука [Текст] / Л. А. Аверко-Антонович, Ю. О. Аверко-Антонович, И. М. Давлетбаева. - М.: Химия, КолоСС, 2008.

2 Вережников В. Н. Синтез латексов [Текст] / В. Н. Вережников, Е. А. Гринфельд. – Воронеж: Издательство ВГУ, 2006.

3 Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения [Текст] / Ю. Д. Семчиков. - М.: Академия, 2003.

4 Пояркова, Т. Н. Практикум по коллоидной химии латексов [Текст] / Т. Н. Пояркова, С. С. Никулин, И. Н. Пугачева и др. – М.: Академия Естествознания, 2011

REFERENCES

1 Averko-Antonovich, L. A. Chemistry and technology of synthetic rubber [Text] / L. A. Averko-Antonovich, Y. O. Averko-Antonovich, I. M. Davletbaeva. - M.: Himiya, Koloss, 2008.

2 Verezhnikov, V. N. Synthesis of latexes [Text] / V. N. Verezhnikov, E. A. Greenfield. - Voronezh: Publishing house of VSU, 2006.

3 Semchikov, Y. D. Polymer [Text] / Y. D. Semchikov. – M.: Academia, 2003.

4 Poyarkova, T. N. Workshop on latex colloid chemistry [Text] / T. N. Poyarkova, S. S. Nikulin, I. N. Pugacheva et al. – M.: Academia Estestvoznaniya, 2011.