

Аспирант С.В. Жданова, профессор С.С. Никулин

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений, тел. (473) 249-60-24

Н.С. Никулина

(Воронежский институт ГПС МЧС России) кафедра пожарной безопасности технологических процессов

Влияние дозировки сополимеров на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида на молекулярную массу каучуков в выделяемых фракциях

В работе рассмотрено влияние расхода сополимеров на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида на молекулярную массу выделяемых каучуковых фракций и показано, что она мало зависит от расхода коагулирующих агентов.

The influence of flow of copolymers based on N, N-dimethyl-N, N-diallilammony chloride on the molecular weight of allocated rubber fractions is considered in the article. The article demonstrates that the molecular weight is only slightly dependent on the flow of coagulating agents.

Ключевые слова: сополимеры четвертичных солей аммония, коагуляция, расход коагулирующих агентов, молекулярная масса.

Изготовление каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией, в настоящее время продолжает совершенствоваться. Внедряются новые эмульгаторы, радикальные инициаторы, технологии. Важным достоинством данного технологического процесса является отсутствие пожаро- и взрывоопасных органических растворителей. Важно при этом отметить и то, что процесс полимеризации сопровождается низким тепловыделением на единицу объема реакционной массы. Это улучшает условия теплосъема и способствует увеличению текучести получаемого латекса, что в свою очередь создает хорошие условия для управления процессом и получения каучука с требуемым комплексом свойств [1]. Полимеризация в эмульсии чрезвычайно сложный процесс, механизм и закономерности которого определяются совокупностью многих факторов и до настоящего времени полностью не установлены. На протекание данного процесса влияние оказывают природа мономеров, концентрация эмульгатора, инициатора, температура, рН среды и т.д. От этих факторов зависят зарождения частиц, место протекания элементарных реакций и кинетические закономерности процесса. В связи с этим отсутствует единая теории эмульсионной полимеризации, описывающая все многообразные случаи различного сочетания перечисленных выше факторов.

Образующиеся при эмульсионной полимеризации латексные частицы полидисперсны [1]. То есть они содержат в своем составе макромолекулы, обладающие различными значениями молекулярных масс. В одних латексных частицах доминирует присутствие преимущественно макромолекул с невысокими значениями средних молекулярных масс, а в других - с более высокими. Исходя из этого, можно предположить, что процесс коагуляции (флокуляции) данных латексных частиц будет протекать по-разному, то есть их агрегативная устойчивость должна быть различной. Расход коагулирующих агентов для агломерации латексных частиц будет определяться доминирующим содержанием в латексных глобулах макромолекул с высоким или низким значением молекулярных масс.

Молекулярная масса полимера и его молекулярно-массовое распределение (ММР) являются одними из важнейших показателей, характеризующих свойства полимерных материалов [2]. В представленных исследованиях проведена оценка молекулярной массы бутадиенстирольного каучука, содержащегося в выделяемых фракциях, полученных при различных расходах коагулирующего агента. Выделение каучука из латекса проводили в присутствии следующих коагулирующих агентов: сополимеры N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой (ЧАСМК), аллиловым спиртом (ЧАСАС) и акриламидом (ЧАСАА) при их раз-

личных расходах. Рассмотрение данного вопроса имеет важное научное и практическое значение. Анализ литературных данных указал на отсутствие сведений по данному вопросу как в России, так и за рубежом.

Развитие и совершенствование современных технологий синтеза полимеров приводит к появлению новых проблем, изучение которых необходимо для дальнейшего совершенствования действующего производства [3]. В частности, к ним относятся влияние удельного расхода коагулирующего агента на молекулярную массу полимера в выделяемых каучуковых фракциях.

Цель работы – изучение влияния дозировки сополимеров на основе четвертичных солей аммония на молекулярную массу каучуков, содержащихся в выделяемых фракциях.

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 19,4 % мас.), термостатировали при температуре 60 °С в течение 10-15 минут и совмещали при постоянном перемешивании с определенными количествами водных растворов катионных электролитов. В качестве коагулянтов использованы водные растворы ЧАСМК (сухой остаток 1,7 % мас.), ЧАСАС (сухой остаток 2,1 % мас.) и ЧАСАА (сухой остаток 1,8 % мас.).

После введения коагулянта смесь перемешивали в течение одной минуты, после чего вводили подкисляющий агент (~ 2,0 % мас. водный раствор серной кислоты) в расчете ~ 12 кг/т каучука. Образовавшуюся крошку каучука отделяли от серума, промывали водой и сушили при ~ 80 °С.

Среднюю молекулярную массу полимера определяли вискозиметрическим методом.

Результаты экспериментальных данных, приведенные в таблице 1, показывают, что полнота выделения каучука из латекса достигается в случае применения ЧАСМК при расходе ~ 2,0, ЧАСАА – ~ 3,0, а ЧАСАС – ~ 6,0 кг/т каучука.

Т а б л и ц а 1

Влияние расхода ЧАСМК, ЧАСАА, ЧАСАС на полноту выделения каучука из латекса СКС-30 АРК

Расход ЧАСМК / ЧАСАА / ЧАСАС, кг/т каучука	0,5	1,0	1,5	2,0	-
	0,5	1,0	2,0	2,5	3,0
	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0
Выход крошки каучука, %	67,1	88,6	92,7	97,7	-
	50,0	70,5	88,6	89,5	93,2
	20,3	34,5	55,6	81,8	94,2

Примечание: температура коагуляции 60 °С

Оценка молекулярной массы каучука в выделяемых фракциях показала (таблица 2), что она мало зависит от расхода коагулирующих агентов. Отклонения в значениях средних молекулярных масс находятся в пределах ошибки опыта и не превышает 10 % мас. Однако при этом можно отметить тенденцию к небольшому её возрастанию с увеличением расхода коагулирующих агентов. Следовательно, в коагуляционном процессе равнозначно принимают участие все латексные глобулы, независимо от присутствия в них макромолекул каучука с различными значениями молекулярных масс.

Т а б л и ц а 2

Влияние расхода ЧАСМК / ЧАСАА / ЧАСАС на молекулярную массу каучука в выделяемых фракциях

Молекулярная масса каучука в выделяемых фракциях каучука	Расход ЧАСМК / ЧАСАА / ЧАСАС, кг/т каучук			
	0,5	1,0	1,5	2,0
	0,5	1,0	2,0	3,0
	1,0	3,0	5,0	6,0
$\overline{M}_v$	144000	145500	147009	147700
	133000	137000	138500	137000
	141000	145000	146000	145000

В ионизированном состоянии полимерные соли аммония взаимодействуют с анионактивными поверхностно-активными веществами (ПАВ), выполняющими роль эмульгаторов латекса с образованием нерастворимых комплексов [5]. Это приводит к нарушению агрегативной устойчивости латекса как по нейтрализационному механизму, так и за счет проявления мостикобразования между частицами.

Таким образом, показано, что при проведении коагуляции латекса СКС-30 АРК сополимерами на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида расход не оказывает существенного влияния на молекулярную массу каучуков в выделяемых фракциях.

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

3 Распопов, И.В. Совершенствование оборудования и технологии выделения бутадиен-(α -метил) стирольных каучуков из латексов [Текст] / И.В. Распопов, С.С. Никулин, А.П. Гаршин, А.А. Рыльков и др. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997.

4 Пояркова, Т.Н. Практикум по коллоидной химии латексов [Текст] / Т.Н. Пояркова, С.С. Никулин, И.Н. Пугачева, Г.В. Кудрина и др. – М.: Изд. дом «Академия Естествознания», 2011.

5 Вережников, В.Н. Выделение эмульсионного полибутадиена из латекса полиэлектролитом ВПК-402 [Текст] / В.Н. Вережников, С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, В.А. Данковцев // ЖПХ. - 2000. - Т. 73. - Вып. 5. - С. 565-569.

REFERENCES

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

2 Semchikov, Yu.D. High molecular weight compounds [Text] / Yu.D. Semchikov. – M.: Academia, 2003.

3. Raspopov, I.V. Improved equipment and technology selection butadiene-(α -methyl) styrene rubber from latex [Text] / I.V. Raspopov, S.S. Nikulin, A.P. Garschin, A.A. Rylkov et al. - M.: TsNIITEneftehim, 1997.

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

5 Verezhnikov, V.N. Isolation of polybutadiene latex emulsion polyelectrolyte MIC-402 [Text] / V.N. Verezhnikov, S.S. Nikulin, T.N. Poyarkova // Journal of Applied Chemistry. - 2000. – V. 73. - № 5. - P. 565-569.