

УДК 678.762.2

Аспирант Х.В. КорнехоТузрос, профессор С.С. Никулин
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной безопасности, тел. (473) 249-60-24

Н.С. Никулина

(Воронеж. инст. ГПС МЧС России) кафедра пожарной безопасности технологических процессов

доцент Т.Н. Пояркова

(Воронеж. гос. ун-т.) кафедра ВМС и коллоидов

Влияние дозировки четвертичных солей аммония на молекулярную массу каучуков в выделяемых фракциях

В работе рассмотрено влияние расхода четвертичных солей аммония на молекулярную массу выделяемых каучуковых фракций и показано, что она не зависит от расхода коагулирующих агентов.

The influence of flow of quaternary ammonium salts on the molecular weight fractions allocated rubber is considered and it is shown that molecular weight does not depend on the flow of coagulating agents.

Ключевые слова: четвертичные соли аммония, коагуляция, молекулярная масса, расход коагулирующих агентов.

Производство полимеров, получаемых в эмульсии, продолжает активно развиваться. Интерес к данному способу производства базируется в первую очередь на отсутствии пожаро- и взрывоопасных органических растворителей, используемых при растворной полимеризации и сополимеризации диеновых углеводородов. К достоинствам полимеризации в эмульсии можно также отнести сравнительно низкое тепловыделение на единицу объема реакционной массы, улучшающее условия теплосъема и способствующее увеличению текучести получаемого продукта. Кроме того, обеспечивается достаточная легкость в управлении процессом для получения каучука с требуемым комплексом свойств и изготовления стандартного продукта [1]. Эмульсионная полимеризация чрезвычайно сложный химический процесс, механизм и закономерности которого определяются совокупностью многих факторов. Это, прежде всего, природа мономеров, природа и концентрация эмульгатора и 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 теория эмульсионной полимеризации, описывающая все многообразные случаи различного сочетания перечисленных факторов.

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. Таким образом, в одних латексных частицах могут содержаться преимущественно макромолекулы с невысокими значениями средних молекулярных масс, в то время как в других – с более высокими. Следовательно, можно предположить, что разные латексные глобулы будут обладать различной устойчивостью к действию коагулирующих агентов, т.е. их агрегативная устойчивость может быть различной. Поэтому для их коагуляции может требоваться различное количество солевых коагулирующих агентов, необходимых для полного выделения каучука из латекса.

Как известно [2], молекулярная масса полимера и его молекулярно-массовое распределение (ММР) являются одними из важнейших показателей, характеризующих свойства полимерных материалов. В настоящих исследованиях была проведена оценка молекулярной массы полимера, полученного при коагуляции бутадиен-стирольного латекса в присутствии следующих коагулирующих агентов: N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ДМДААХ) и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид (ПДМДААХ) при их различных расходах. Рас-

смотрение данного вопроса имеет важное научное и прикладное значение. Анализ литературных данных указывает на отсутствие описания аналогичных исследований как в России, так и за рубежом.

Известно [1], что в современных технологиях имеются аспекты, которые до настоящего времени изучены недостаточно хорошо. К ним относится влияние удельного расхода коагулирующего агента на молекулярную массу каучука в выделяемых каучуковых фракциях, свойства которых заметно меняются в зависимости от этого параметра. Это связано с использованием новых технологий и коагулирующих агентов при производстве полимеров, получаемых эмульсионным способом [3]. Тогда как влияние удельного расхода различных видов коагулирующих агентов на процесс выделения каучука из латекса хорошо описан в ряде источников, вопрос о влиянии дозировки коагулирующего агента на молекулярную массу каучуков, содержащихся в выделяемой фракции, остается открытым.

Цель работы – изучение влияния дозировки 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 бутадиенстирольного каучука СКС-30 АРК (сухой остаток 18.7 % масс.), 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 ДМДААХ (сухой остаток 2,7 % масс.) и ПДМДААХ (сухой остаток 1,7 % масс.).

После введения коагулянта смесь перемешивали в течение одной минуты, после чего вводили подкисляющий агент (~ 2,0 % масс.) – 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 методом гель-проникающей хроматографии на приборе ВЭЖХ.

Анализ экспериментальных данных показал, во-первых, что полнота выделения каучука из латекса достигается в случае применения ДМДААХ при расходе ~25 кг/т каучука, а ПДМДААХ – 3,0-3,5 кг/т каучука (таблица 1).

Т а б л и ц а 1

Влияние расхода четвертичной соли аммония на полноту выделения каучука из латекса СКС-30 АРК

Наименование	Расход ДМДААХ / ПДМ-ДААХ, кг/т каучука			
	15,0 1,0	20,0 2,0	25,0 2,5	30,0 3,0
Выход крошки каучука, % мас., при температуре коагуляции, °С :				
20	<u>33,6</u> 59,1	<u>67,4</u> 82,9	<u>91,1</u> 90,5	<u>94,0</u> 93,4
60	<u>32,1</u> 57,7	<u>52,5</u> 83,3	<u>87,3</u> 88,2	<u>93,1</u> 95,0

Т а б л и ц а 2

Влияние расхода четвертичной соли аммония на молекулярно-массовые характеристики каучука в выделяемых фракциях

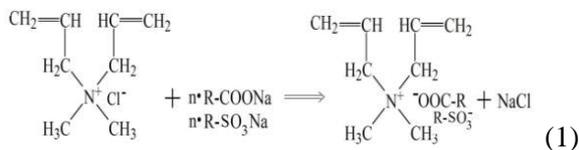
Молекулярно-массовые характеристики каучука в выделяемых фракциях	Расход ПДМДААХ / ДМДААХ, кг/т каучук			
	0,5 5,0	1,0 15,0	2,0 20,0	3,0 30,0
M _n	<u>62900</u> 61200	<u>64400</u> 65200	<u>67 100</u> 68100	<u>67300</u> 69600
M _w	<u>241900</u> 226500	<u>254500</u> 263100	<u>253300</u> 137700	<u>154200</u> 253800
M _w / M _n	<u>3,85</u> 3,70	<u>3,95</u> 4,03	<u>3,77</u> 2,02	<u>2,29</u> 3,65

Во-вторых, проведенными исследованиями установлено (таблица 2), что молекулярная масса каучуков в выделяемых

фракциях мало зависит от расхода коагулирующих агентов. Хотя при этом можно отметить тенденцию к небольшому её возрастанию с увеличением расхода коагулирующих агентов. Однако это увеличение незначительно (не более 10 %) и находится в пределах ошибки опыта. Следовательно, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что не оказывает доминирующего влияния использование в качестве коагулирующих агентов как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных четвертичных солей аммония на агрегативную устойчивость латексных частиц.

В ионизированном состоянии соли аммония взаимодействуют с анионактивными

поверхностно-активными веществами (ПАВ), выполняющими роль эмульгаторов латекса с образованием нерастворимых комплексов [5], что приводит к нарушению агрегативной устойчивости латекса согласно механизму нейтрализационной коагуляции:



В случае применения полимерного катионного электролита эффективность коагулирующего действия дополнительно повышается за счет проявления мостикообразования между частицами, что подтверждается данными таблицы 1.

Таким образом делаем вывод, что при проведении коагуляции латекса СКС-30 АРК четвертичными солями аммония их 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 и др. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1997.

4 Пояркова, Т.Н. Практикум по коллоидной химии латексов [Текст] / Т.Н. Пояркова, С.С. Никулин, И.Н. Пугачева и др. – М.: Издательский 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 и др. // Журнал прикладной химии. - 2000. – Т. 73. - № 5. - С. 565-569.

REFERENCES

- 1 Averko-Antonovich, L.A. Chemistry and technology of synthetic rubber [Text] / L.A. AverkoAntonovich, Y.O. Averko-Antonovich, I.M. Davletbaeva. - M.: Himiya, ColoSS, 2008.
- 2 Semchikov, Y.D. High molecular weight compounds [Text] / Y.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 et al. - M.: CSRITEneftehim, 1997.
- 4 Poyarkova, T.N. Workshop on latex colloid chemistry [Text] / T.N. Poyarkova, S.S. Nikulin, I.N. Pugacheva et al. - M.: Publishing house "Academiya estestvoznaniya", 2011.
- 5 Verezhnikov, V.N. Isolation of polybutadiene latex emulsion polyelectrolyte MIC-402 [Text] / V.N. Verezhnikov, S.S. Nikulin, T.N.Poyarkova et al // Journal of applied chemistry. - 2000. – V. 73. - № 5. - P. 565-569.