

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СОПОЛИМЕРА N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА

© 2008 Т. Н. Пояркова¹, С. С. Никулин², Ю. С. Бологова¹, В. М. Мисин³

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

² Воронежская государственная лесотехническая академия, ул. Тимирязева 8, 394613 Воронеж, Россия

³ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина 4, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 05.12.08 г.

Аннотация. Изучена эффективность флокулирующего действия катионного полиэлектролита на основе сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой в процессах выделения каучука из бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК при разных температурах, концентрациях дисперсной фазы и H₂SO₄. Было показано наличие нескольких максимумов на кривых зависимости минутной мутности (τ_1) от Сдоб сополимера.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, сополимер, малеиновая кислота, эффективность флокуляции, выделение каучука, бутадиен-стирольный латекс, максимум, N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид

Выделение каучуков из латексов является одной из сложнейших технологических операций и требует больших материальных и энергетических затрат. Цехами выделения каучуков из латексов сбрасываются десятки тысяч тонн минеральных солей и других соединений, которые не удаляются на очистных сооружениях и, попадая в природные водоемы, загрязняют их. Следовательно, поиск новых коагулирующих агентов, способных снизить их расход, водопотребление и водосброс цехами играет важную роль при получении каучука [1—2]. В последние годы отмечается значительный интерес к возможности использования полимерных флокулянтов для выделения каучуков из синтетических латексов, как на основе продуктов естественного происхождения, так и синтетических. Применение подобных соединений позволяет резко снизить расход коагулянтов, улучшить некоторые свойства каучука, утилизировать отходы отдельных производств, улучшить экологические показатели производства эмульсионных каучуков.

В предлагаемой работе рассмотрена возможность применения для выделения каучуков из латексов сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с малеиновой кислотой. Интерес к

использованию данного сополимера базируется на том, что введение дополнительного сомономера (малеиновой кислоты) может привести к уменьшению стоимости коагулянта и сделать его более конкурентоспособным, так как малеиновая кислота является побочным продуктом при производстве фталевого и малеинового ангидридов [3]. Это открывает возможности в использовании отходов химической промышленности, что способствует снижению загрязнения окружающей среды. Кроме того, введение в состав полимерной цепи звеньев, содержащих различные функциональные группы, позволяет варьировать их химический состав, пространственную структуру, заряд и, следовательно, их флокулирующую способность.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

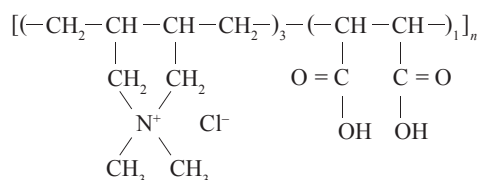
В работе использовался бутадиен-стирольный латекс СКС-30 АРК (ОАО «Воронежсинтезкаучук»), синтезированный низкотемпературной сополимеризацией бутадиена со стиролом, где в качестве эмульгаторов использовались мыла на основе диспропорционированной канифоли и смоляных кислот таллового масла. Степень адсорбционной насыщенности бутадиен-стирольных латексов составляла около 80 %. Средневязкостная мо-

Таблица 1. Коллоидно-химические характеристики исходного латекса СКС-30 АРК

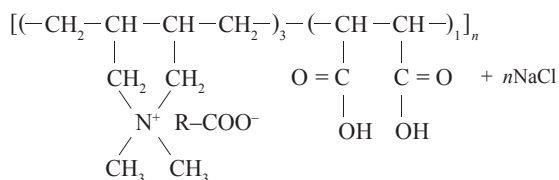
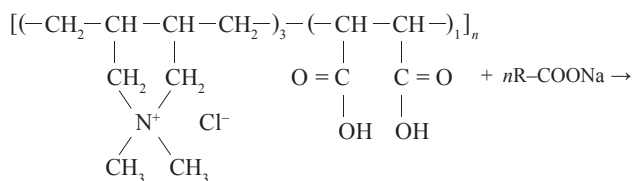
с.о., г·л ⁻¹	pH	σ, мН/м	r, нм
190.5	9.01	63.7	33.05

лекулярная масса товарных каучуков находится в пределах от $1.5 \cdot 10^5$ до $4.0 \cdot 10^5$. Они относятся к аморфным полимерам, не способным к кристаллизации.

Сополимер N,N-диметил-N,N'-диаллиламмонийхлорида с малеиновой кислотой (ДМДА-АХМК) хорошо растворим в воде, и смешивается с ней во всех отношениях. Концентрация исходного водного раствора ~ 51 мас. %; pH ~ 2; средняя молекулярная масса $5-8 \cdot 10^3$. Строение и состав используемого сополимера имеет следующий вид:



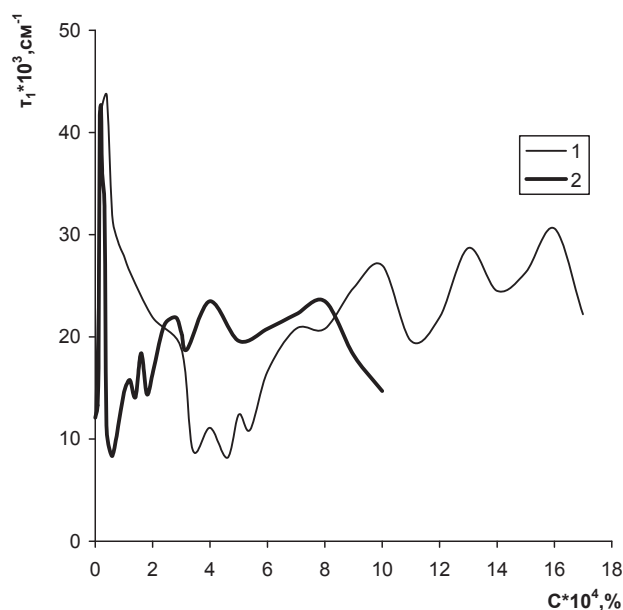
В процессе коагуляции латекса СКС-30 АРК, согласно литературным данным [4], происходит нейтрализация заряда частиц в результате химического взаимодействия катиона коагулянта с анионами поверхностно активных веществ, находящихся на поверхности латексных глобул и входящих в состав адсорбционного слоя. При этом образуется нерастворимый и недиссоциирующий комплекс:



К положительным особенностям данного коагулянта относится также и то, что получающийся в результате данной обменной реакции хлорид натрия, может принимать участие в процессе коагуляции в качестве солевого коагулирующего агента.

Для количественной оценки эффективности коагулирующего действия полиэлектролита ДМДААХМК использовали начальную скорость коагуляции, оцениваемую величиной «минутной» мутности (τ_1). В разбавленный в 10000 раз латекс вводили возрастающие добавки коагулянта при pH = 3 и 7. Изменение pH регулировали добавлением водного раствора серной кислоты, а измерения мутности проводили на нефелометре НФМ через 1 минуту после введения коагулянта в латекс СКС-30 АРК.

Возрастание минутной мутности (рис. 1) происходит за счет связывания анионов эмульгатора в нерастворимый и практически недиссоциирующий комплекс. В точке оптимума должна происходить полная нейтрализация поверхностного электрического заряда частиц. Дальнейшее снижение минутной мутности характеризует повышение устойчивости коагулируемой системы, которое может являться результатом перезарядки латексных глобул. Обращает на себя внимание факт, что подкисление системы до pH = 3 приводит к значительному увеличению флокулирующего действия катионного полиэлектролита. Оптимум флокуляции при pH=3 наблюдается при концентрации катионного полиэлектролита в ~2 раза меньшей, чем при pH=7. Причиной подобного явления может служить ярко выраженное коагулирующее действие добавляемой серной кислоты, являющейся эффективным электролитом-коагулянтом, вызывающим сжатие


Рис. 1. Влияние концентрации ДМДААХМК C (1, 2) на минутную мутность τ_1 латекса СКС-30 АРК при pH = 7 (1) и pH = 3 (2).

двойного электрического слоя на поверхности латексных глобул [5].

Характерной отличительной особенностью кривых зависимости τ_1 от $C_{\text{доб}}$ является наличие 4-х — 5-ти максимумов. Это, впервые обнаруженное для полимерных коагулянтов явление, может иметь два объяснения.

Во-первых, состав эмульгаторов латекса СКС-30 АРК сложен, он включает в себя парафинаты, дрезинаты, лейканол. Кроме того, эти эмульгаторы не индивидуальны (например, лейканол состоит из 9 фракций, отличающихся молекулярной массой [6]), поэтому может происходить поочередное оттитровывание анионных ПАВ при введении катионных флокулянтов.

Во-вторых, появление нескольких пиков можно связать с наличием в сополимере макромолекул с разным количеством катионных групп.

Другой количественной характеристикой коагулирующего действия ДМДААХМК является значение длительности первой стадии коагуляции разбавленного латекса — (t_1). Это время, за которое кривая зависимости $\tau = f(t)$ выходит на «плато», и численная величина которой ответственна за устойчивость латекса к действию коагулянта. Кроме того, из кинетических данных может быть найдена величина максимальной мутности (τ_∞), характеризующая размер образовавшихся агрегатов, не распадающихся при хранении. Влияние добавок ДМДААХМК на t_1 , τ_1 и τ_∞ представлено на рис. 2. Анализ кривых показывает, что при малых добавках катионного полиэлектролита наблюдается возрастание τ_∞ , т.е. увеличение среднего размера флоккул. Дальнейшее увеличение добавки, во-первых, приводит к снижению τ_∞ , что является подтверждением обнаруженного ранее увеличения устойчивости системы при передозировке флокулянта, во-вторых, к увеличению скорости коагуляции (снижение t_1), что также характеризует повышение устойчивости системы [7].

Влияние температуры, кислотности среды и концентрации дисперсной фазы на эффективность флокулирующего действия сополимера ДМДААХМК в процессе коагуляции латекса количественно оценивали гравиметрическим способом, по относительному количеству образующегося коагулюма, а также визуально — по прозрачности серума.

Из рис. 3 видно, что оптимальной температурой (при прочих равных условиях) является 40–60° С, количество коагулянта при этом составляет 1,0 кг · т⁻¹ каучука. Это можно объяснить тем, что, во-первых, при этих температурах не так

велика растворимость и вымываемость из крошки каучука коагулирующего агента, а также продуктов его взаимодействия с ПАВ. Во-вторых, при повышении температуры выше 60° С в серуме накапливается некоторое количество мелкодисперсной крошки каучука. С одной стороны наличие рыхлого коагулюма и мелкодисперсной крошки каучука способствует более качественной его отмывке от примесей, но с другой — увели-

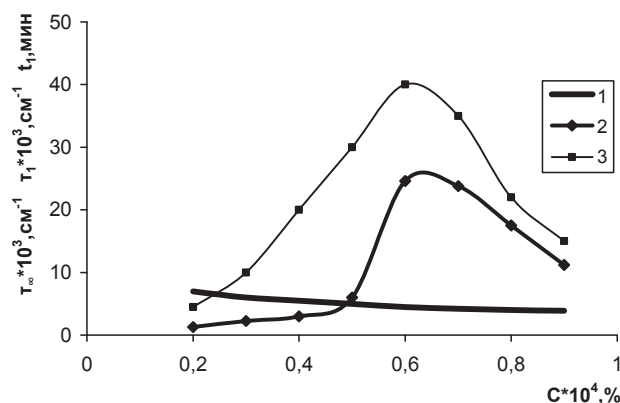


Рис. 2. Влияние добавок ДМДААХМК С на длительность первой стадии коагуляции (1) t_1 (мин), минутную мутность τ_1 (2) и максимальную мутности (3) τ_∞ латекса СКС-30АРК.

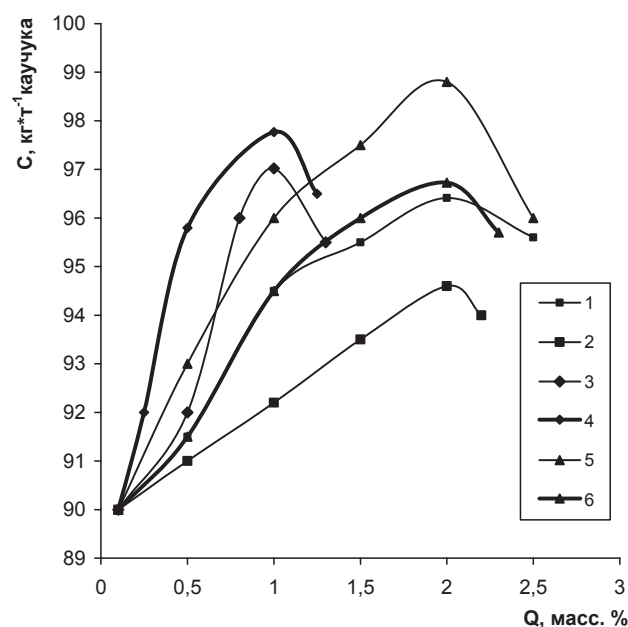


Рис. 3. Зависимость доли выделенного полимера Q (масс.%) из латекса СКС-30 АРК от концентрации ДМДААХМК С (кг · т⁻¹ каучука) при различных температурах. Концентрация дисперсной фазы $c_{\text{л.ф.}} = 115 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, расход H_2SO_4 15 кг · т⁻¹ каучука. T (°C): 1 — 5, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80, 6 — 95; то же для рис. 4.

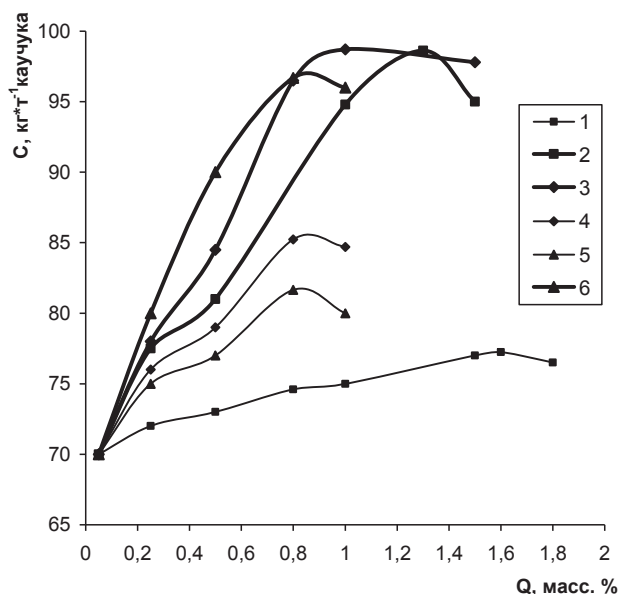


Рис. 4. Зависимость полноты коагуляции Q (масс.%) из латекса СКС-30 АРК от концентрации ДМДААХМ C (кг × т⁻¹ каучука). Концентрация дисперсной фазы $c_{\text{л.ф.}} = 50 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, расход H_2SO_4 $15 \text{ кг} \times \text{т}^{-1}$ каучука. T (°C): 1 — 2, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80, 6 — 95.

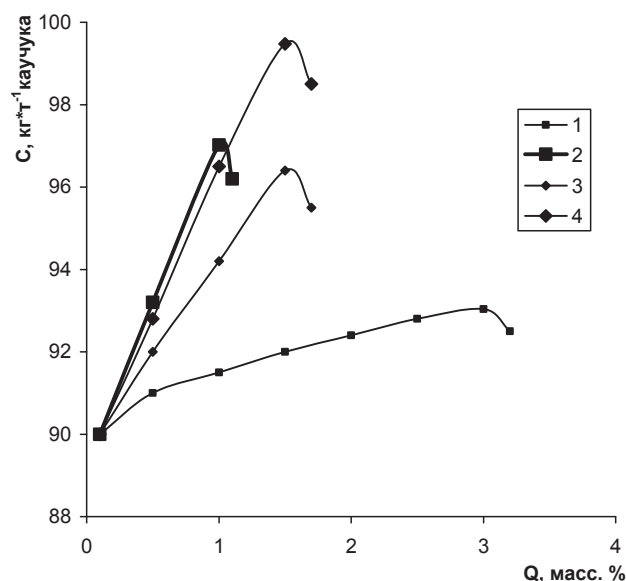


Рис. 5. Зависимость выхода коагулюма Q (масс.%) латекса СКС-30 АРК от концентрации ДМДААХМ C (кг × т⁻¹ каучука) при 40°С. Концентрация дисперсной фазы $c_{\text{л.ф.}} = 115 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, расход H_2SO_4 : 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 30 кг × т⁻¹ каучука.

чивает потери каучука с промывными водами, что отрицательно сказывается на производительности процесса и приводит к загрязнению окружающей среды.

Разбавление системы при низких температурах не приводило к снижению количества добавки ПЭ (рис. 4), и лишь с ростом температуры это снижение становилось заметным, одновременно с этим снижался процент выхода каучука.

Увеличение кислотности в основном (рис. 5) приводит к повышению относительного количества образующегося коагулюма. Это можно объяснить тем, что, серная кислота, являясь эффективным коагулянтом, вызывает сжатие двойного электрического слоя на поверхности латексных глобул, что приводит к значительной потере агрегативной устойчивости латекса.

ВЫВОДЫ

1. Кривые зависимости минутной и максимальной мутности в разбавленном латексе в зависимости от добавки СДМДААХМК проходят через максимум, что свидетельствует о росте эффективности флокулирующего действия ПЭ при малых его добавках и увеличении устойчивости латекса при его передозировке.

2. Снижение концентрации дисперсной фазы с 115 до $50 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ приводит к снижению расхода коа-

гулирующего агента до 0,8 кг/т каучука.

3. Повышение расхода подкисляющего агента с 10 до 30 кг/т каучука позволяет достичь полного выделения полимера при 1,5 кг/т каучука ДМДААХМК, поэтому сополимер на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с maleиновой кислотой может быть использован в технологии выделения каучуков из латексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 424 с.
2. Моисеев В. В., Попова О. К., Косовцев В. В., Евдокимова О. В. Применение белков при получении эластомеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. 53 с.
3. Молдавский Б. Л., Кернос Ю. Д. Maleиновый ангидрид и maleиновая кислота Л.: Химия, 1976. 189 с.
4. Гаршин А. П., Никулин С. С., Рельков А. А. и др. // Производство и использование эластомеров. 1996. № 5. С. 8—10.
5. Никулин С. С., Пояркова Т. Н., Мисин В. М. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 6. С. 996—1000.
6. Вережников В. Н., Вострикова Г. Ю., Пояркова Т. Н. // Вестн. ВГУ. Воронеж. Сер. Химия, биология. 2001. Т. 2. № 1. С. 24—28.
7. Вережников В. Н., Никулин С. С., Крутиков М. Ю., Пояркова Т. Н. // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 1. С. 37—40.

Пояркова Татьяна Николаевна — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208956; e-mail: tpoyar@yandex.ru

Никулин Сергей Саввович — доктор технических наук, профессор кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии; тел.: (4732) 537659; e-mail: chem@vglta.vrn.ru

Бологова Юлия Сергеевна — студентка 6 курса вечернего отделения химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Мисин Вячеслав Михайлович — доктор химических наук, зав. лабораторией Института биохимической физики РАН; тел.: (495) 939-7418; e-mail: misin@sky.chph.ras.ru

Poyarkova Tatiana N. — candidate of chemical sciences, associate professor of chair of High molecule compound, Voronesh State Yniversity; e-mail: tpoyar@yandex.ru

Nikulin Sergei S. — doctor of technical science, professor of chair of Chemistry of Voronesh State Wood-Technical Academy; e-mail: chem@vglta.vrn.ru

Bologova Uliy S. — student of Voronesh State University; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Misin Viacheslav M. — doctor of chemical science, professor of Moscow Biochemistry Physicist Institute; e-mail: misin@sky.chph.ras.ru