

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНО ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ ФЛОКУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

© 2005 В.Н. Вережников, Т.В. Минькова, Т.Н. Пояркова

Воронежский государственный университет
Поступила в редакцию 11.10.04

Проведена оценка эффективности флокулирующего действия катионных полиэлектролитов на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата в процессе выделения каучука из бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК. Показано, что оптимальная флокулирующая концентрация (ОФК) практически не зависит от природы кислоты, способа получения и характеристической вязкости полиэлектролитов. ОФК снижается при уменьшении кислотности среды, что связано с уменьшением вклада нейтрализационного фактора дестабилизации латекса. Результаты турбидиметрического титрования гидрохлоридом полидиметиламиноэтилметакрилата водных растворов додецилсульфата натрия (ДСН), лейканола, а также коагуляционное титрование латексов полистирола и полибутадиена, содержащих различные количества этих ПАВ показали, что полное связывание лейканола в нерастворимый полимер-коллоидный комплекс, в отличие от ДСН, требует избытка катионного полиэлектролита.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных аспектов совершенствования производства эмульсионных каучуков является повышение его экологической безопасности. Существующая технология сопряжена со сбросом в сточные воды огромных количеств неорганических солей (хлорида натрия и др.) [1]. Один из перспективных методов бессолевого выделения каучуков из латексов - действие катионными полиэлектролитами. Поэтому актуальны исследования закономерностей флокуляции латексов полимерами и изыскание новых эффективных полимерных флокулянтов. Значительный интерес в этом отношении представляют полимеры на основе аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты и их производных. Исходные мономеры отличаются высокой реакционной способностью и относительной доступностью, что открывает широкие возможности варьирования структуры и состава полимеров.

В работе представлены результаты исследования флокулирующей способности по-

лимеров, синтезированных на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМ), при взаимодействии с промышленным латексом бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На основе ДМ были синтезированы полидиметиламиноэтилметакрилат (ПДМ), полимерные аммониевые соли ДМ и некоторых минеральных кислот (ПАСДМ), ПДМ, кватернизованный пропилбромидом, а также сополимеры ДМ с метакриламидом [2]. Флокулирующую способность полиэлектролитов (ПЭ) оценивали весовым методом, флокуляцию проводили в кислой среде [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении флокулирующего действия различных образцов ПЭ были получены серии кривых выделения каучука (рис.1). Для характеристики эффективности флокулирующего действия ПЭ была выбрана величина оптимальной флокулирующей концентрации (ОФК). ОФК - это минимальная концентрация флокулянта, которая отвечает

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНО ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ ФЛОКУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

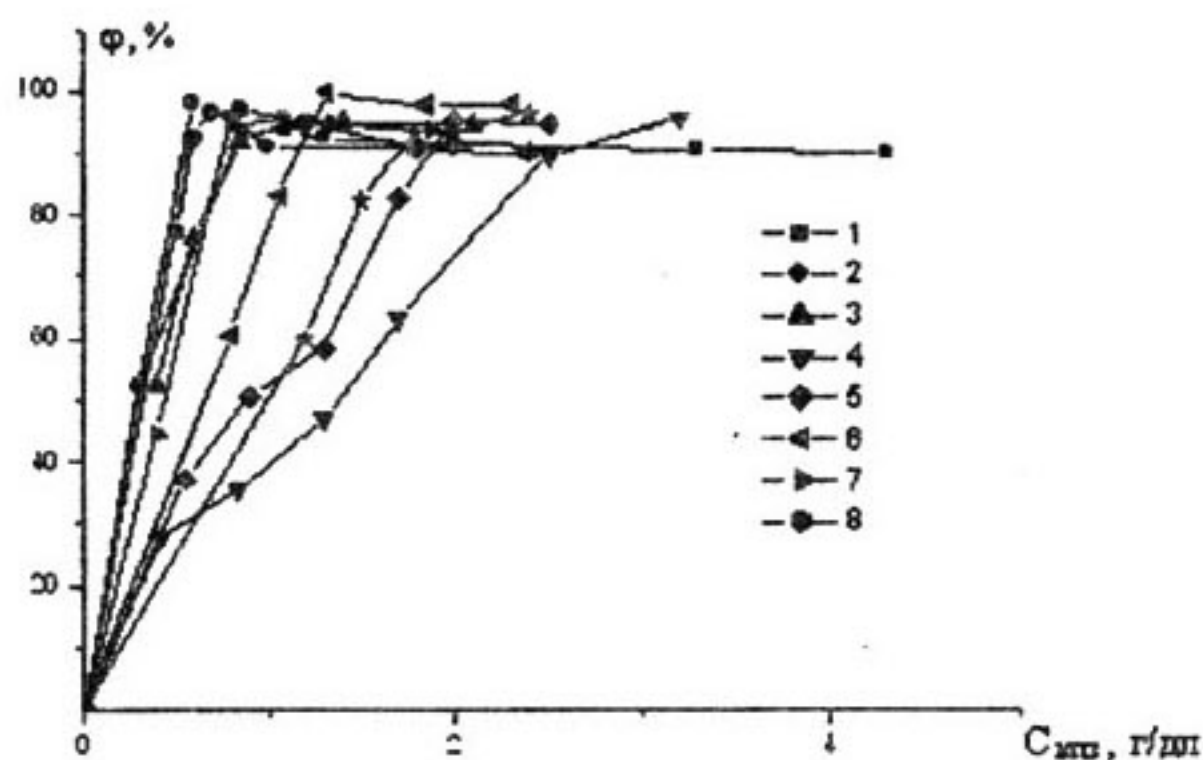


Рис. 1. Зависимость массовой доли выделенного полимера (ϕ , мас. %) от концентрации ПЭ ($C_{ПЭ}$, г·дл⁻¹): 1 - ПДМ, 2 - ПДМ · HCl, 3 - ПДМ · HNO₃, 4 - ПДМ · H₂SO₄, 5 - ПДМ · H₃PO₄, 6 - ПДМ · МАА, 7 - ПДМ · PBr, 8 - ПДМ · МАА · PBr. Концентрация дисперсной фазы в латексе 120 г·л⁻¹.

максимально полному выделению каучука в процессе флокуляции латекса. Найдено, что полученные на основе ДМ полимеры различного молекулярного строения весьма близки по эффективности флокулирующего действия в кислой среде. ОФК находится в интервале от 0,6 до 3 г/л, что соответствует расходу флокулянта от 5...до 29 кг на тонну каучука (табл.1). Эти данные указывают на то, что в случае катионных полиэлектролитов с высокой плотностью заряда макромолекулы флокуляция происходит по нейтрализационному механизму [4], а поэтому природа аниона кислоты (Cl⁻, SO₄⁻, NO₃⁻), способ получения ПАСДМ, величина характеристической вязкости не оказывают значительного влияния на ОФК.

Для подтверждения преимущественной роли нейтрализационного механизма при флокуляции латексов полимерами, производными ПДМ, была изучена зависимость начальной скорости флокуляции (НСФ) от pH среды (рис. 2). Установлено, что с уменьшением кислотности среды, эффективность флокулирующего действия снижается. Это обусловлено уменьшением заряда макромолекул вследствие гидролиза. Дополнительно нефелометрическим методом изучили влияние pH на взаимодействие ПАСДМ с анионным стабилизатором латекса, в качестве которого использовали лейканол (смесь олигомерных натриевых солей продукта конден-

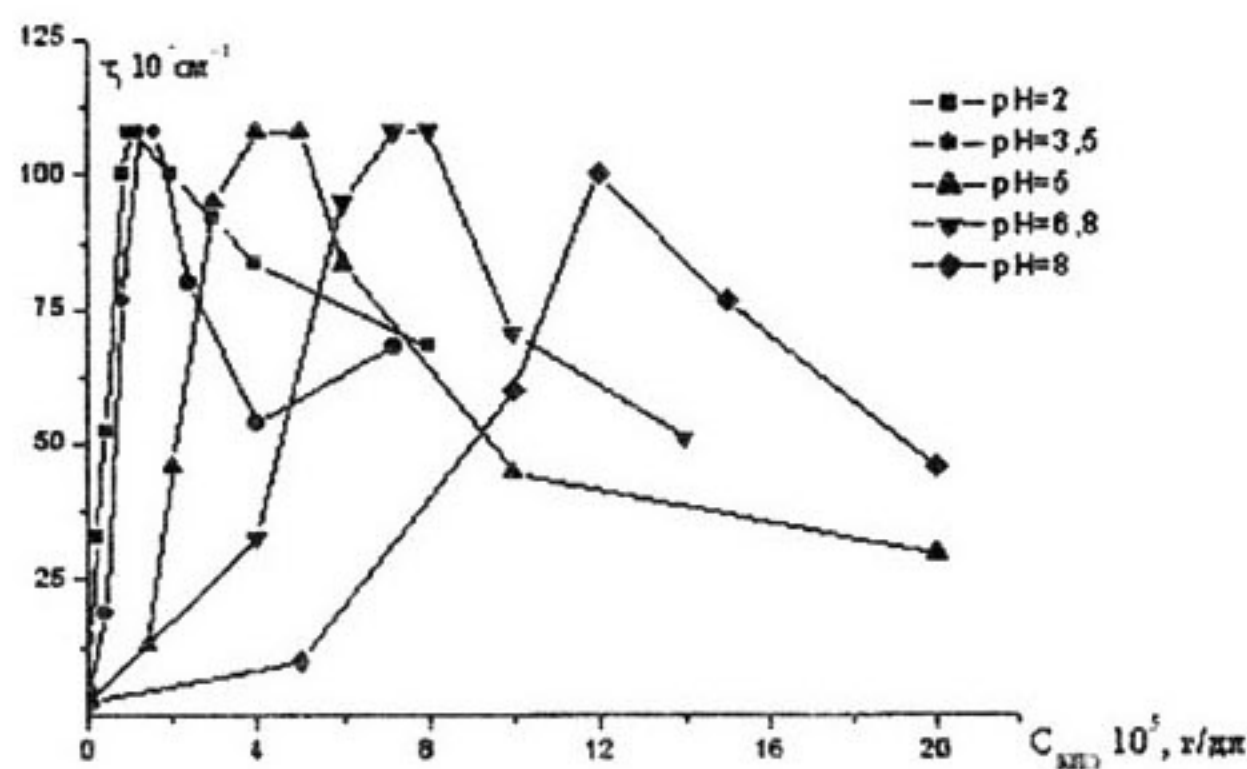


Рис. 2. Зависимость начальной скорости флокуляции (τ_1 , см⁻¹) от концентрации ПАСДМ · H₂SO₄ (C, г·дл⁻¹) при различных значениях pH. Разбавление латекса 1:5000

сации β-нафталинсульфокислоты и формальдегида). Лейканол (Л) обычно содержится в бутадиен-стирольных латексах (около 0.4 мас. % на полимер) наряду со щелочными солями жирных и смоляных карбоновых кислот. При коагуляции с применением минеральных кислот карбоксилсодержащие эмульгаторы вследствие гидролиза утрачивают стабилизирующую способность, тогда как Л сохраняет ее и в кислой среде.

При введении ПАСДМ в раствор Л возникает помутнение вследствие образования дисперсии нерастворимого недиссоциирующего олигомер-полимерного ионного комплекса. Кривая τ_1 -pH (рис. 3) показывает, что в общем количество образующегося нера-

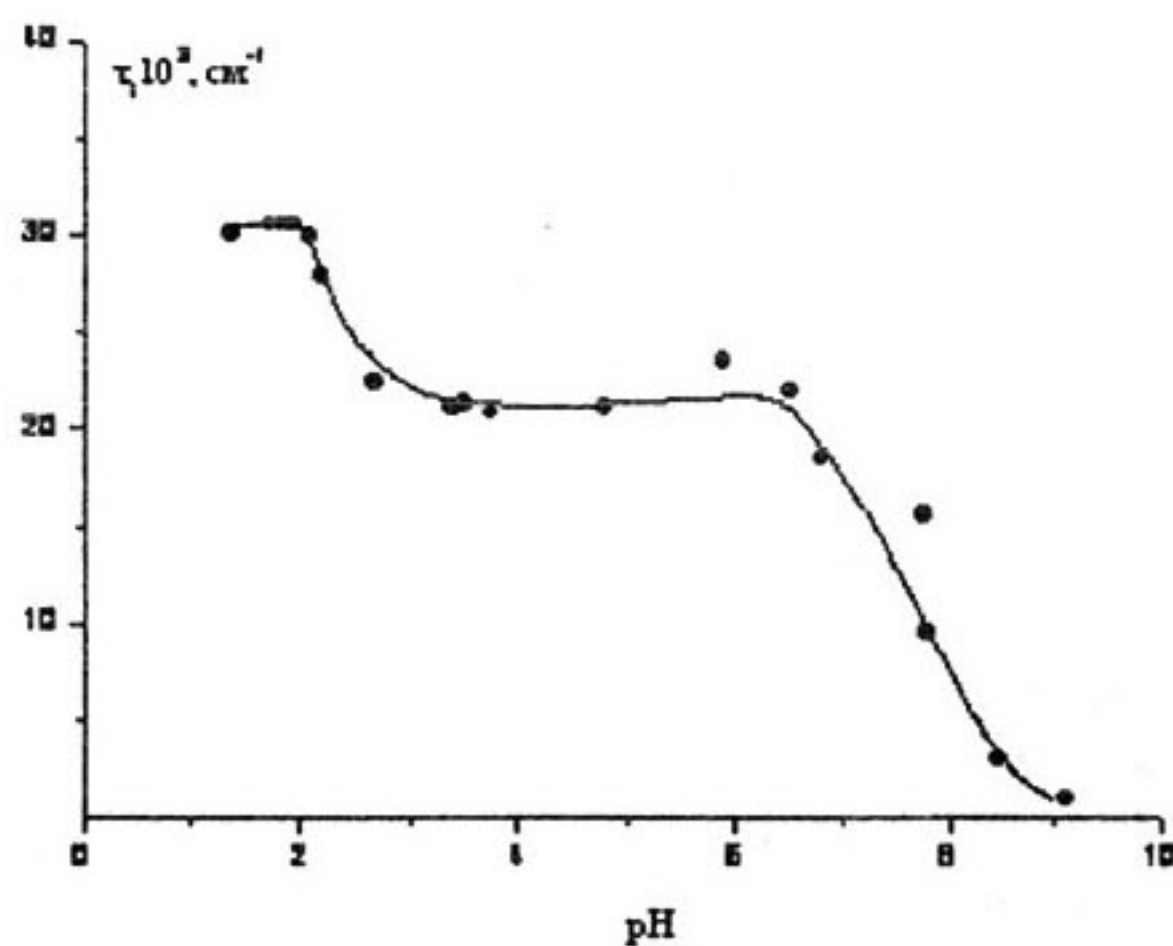


Рис. 3. Зависимость минутной мутности (τ_1 , см⁻¹) системы ПАСДМ · H₂SO₄ + Л от pH.

Характеристика и флокулирующая способность полиэлектролитов

Обозначение образца	$[\eta]$, эл·г ⁻¹	ОФК, г·л ⁻¹	ОФК, кг·т ⁻¹	Φ_{\max} , %
ПДМ (I)	0.16*	2.4	20	96.5
ПДМ (II)	0.16*	0.64	5,8	97
ПДМ (II б)	0.33*	0.6	5,4	97
ПДМ(III)	-	0.85	7	98
ПДМ HCl (A)	2.4	0.9	7	93
ПДМ HCl (B5)	1.0	0.6	5,4	98
ПДМ HNO ₃ (B5)	1.5	1.1	8,8	95
ПДМ HNO ₃ (B25)	4.0	1.6	13,3	98
ПДМ H ₂ SO ₄ (A)	3.3	1.3	11	99.7
ПДМ H ₂ SO ₄ (B5)	5.2	1.1	9	95.2
ПДМ H ₂ SO ₄ (B25)	4.7	3.5	29	95.8
ПДМ H ₃ PO ₄ (A)	1.8	2.0	17	95.4
ПДМ(I) PBr	-	1.5	8	98
ПДМ(II) PBr	-	0.8	6,7	98
ПДМ(II б) PBr	-	0.85	7	97
ПДМ МАА	-	1.8	15	95.6
ПДМ МАА PBr	-	1.5	13	98

* В 1н. водном растворе NaCl при $20 \pm 0,1$ °C, в остальных случаях – в формамиде при $30 \pm 0,1$ °C.

створимого комплекса уменьшается при повышении pH, причем обнаруживаются две области, где комплексообразование резко зависит от pH. В кислой области ($\text{pH} < 3$) усиление комплексообразования с уменьшением pH можно объяснить подавлением гидролиза полимерной соли слабого органическо-

го основания, что увеличивает количество катионных групп на полимерных цепях и способствует связыванию Л. С переходом в щелочную область ($\text{pH} > \sim 6,5$) начинается депротонизация атомов азота аминогрупп. При этом увеличивается доля нейтральных звеньев в полимерной цепи, что снижает эф-

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНО ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ ФЛОКУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

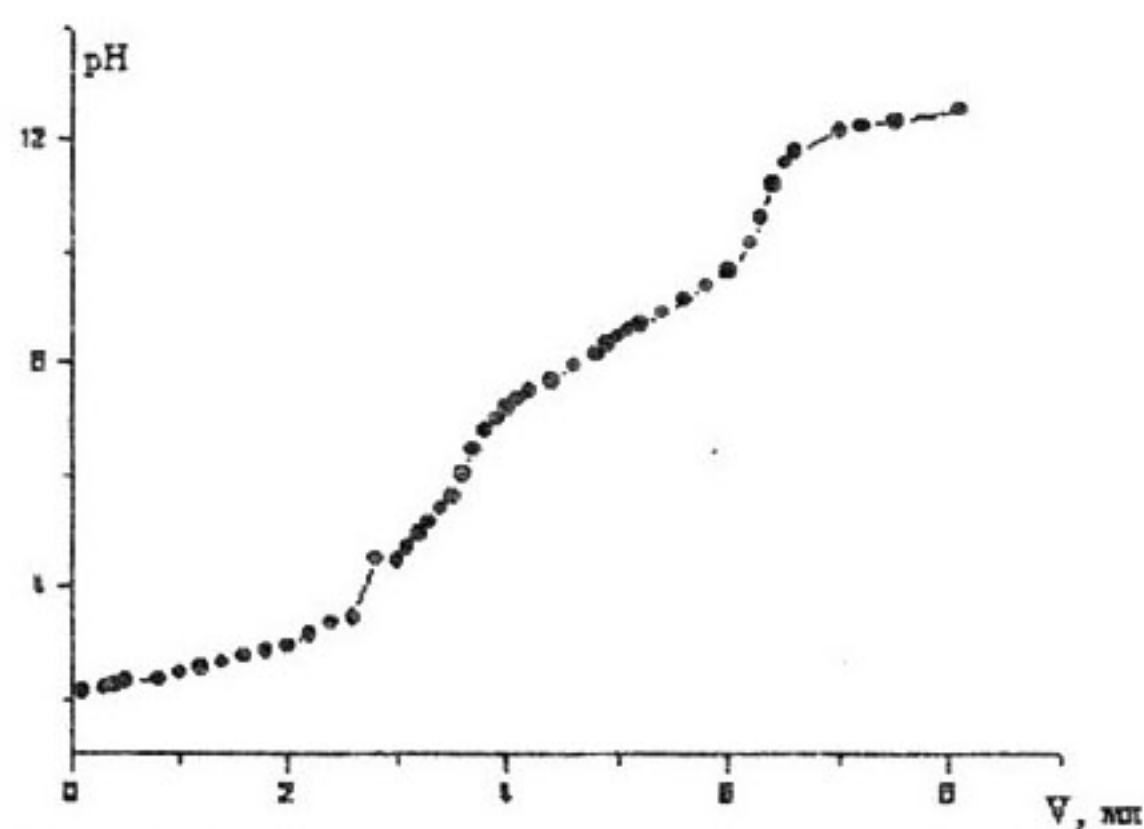


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования ПАСДМ·Н₂SO₄. V - объем 0.5 н. раствора КОН (см³).

эффективность комплексообразования вплоть до его полного прекращения при рН=8.5. Это значение рН соответствует точке полунейтрализации полимера на кривой потенциометрического титрования (рис. 4)

Средняя область (плато) на кривой τ₁-рН, в пределах которой интенсивность комплексообразования остается постоянной, соответствует области скачка на потенциометрической кривой (рН от 3 до ~6.5), где степень заряженности макромолекул существенно не изменяется.

Полученные данные, характеризующие связывание анионного стабилизатора катионным флокулянтom, интересно сопоставить с характером влияния рН на полноту

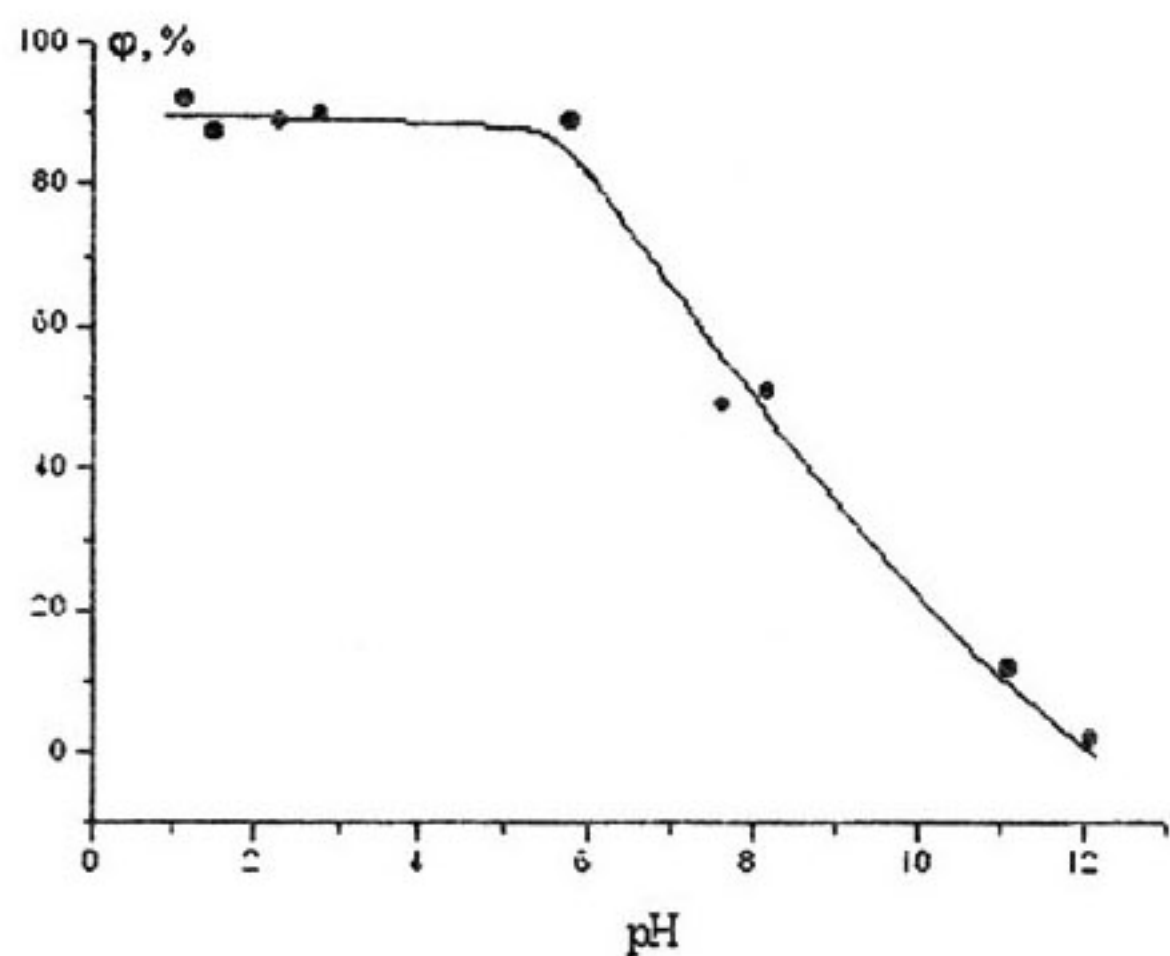


Рис. 5. Влияние рН на массовую долю выделенного каучука (φ, мас. %) флокулянтom ПАСДМ·Н₂SO₄. Концентрация дисперсной фазы в латексе 50 г·л⁻¹; удельный расход флокулянта 15 кг·т⁻¹каучука.

выделения каучука при флокуляции латекса (рис. 5). Кривая φ - рН показывает, что в кислой области (ниже рН=6) полнота выделения каучука не зависит от величины рН, а затем уменьшается в щелочной области, достигая практически нуля при рН ≅ 12. Постоянство φ на начальном участке (при рН < 6) можно объяснить наличием значительного избытка ПЭ в условиях опыта (соотношение [ПЭ]:[Л] было равным 3:1). Поэтому, несмотря на возможное снижение плотности положительных зарядов, в этой области происходит полное связывание Л. При значениях рН>6 происходит прогрессирующая депротонизация звеньев ПЭ и наряду с этим - превращение карбоксилсодержащих эмульгаторов латекса в солевую форму. Это создает все больший дефицит катионных групп, необходимых для связывания анионов стабилизаторов (Л и мыл), что приводит к снижению выхода коагулюма.

Принято считать, что оптимум флокулирующего действия полимера соответствует полной нейтрализации всех отрицательных зарядов на поверхности частиц [5, 6, 7], а введение избытка полиэлектролита вызывает перезарядку и рестабиллизацию системы, чем объясняется наличие максимума на кривых зависимости флокулирующей способности ПЭ от его концентрации. Подобная простая трактовка может ослож-

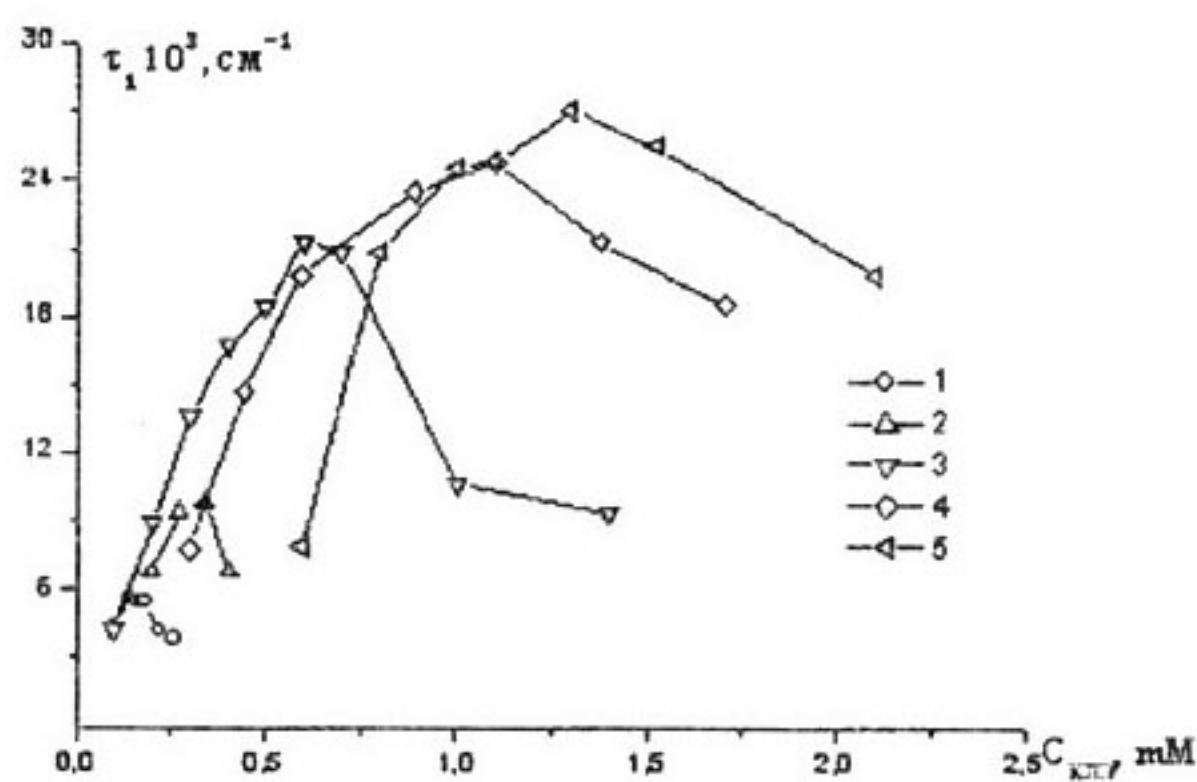


Рис. 6. Кривые турбидиметрического титрования водных растворов ДСН и Л растворами ПДМ·НСl. Концентрация ПАВ (моль·л⁻¹):
а) 1 - 0,28; 2 - 0,34; 3 - 0,5; 4 - 0,74; 5 - 1.
б) 1 - 0,2; 2 - 0,3; 3 - 0,5.

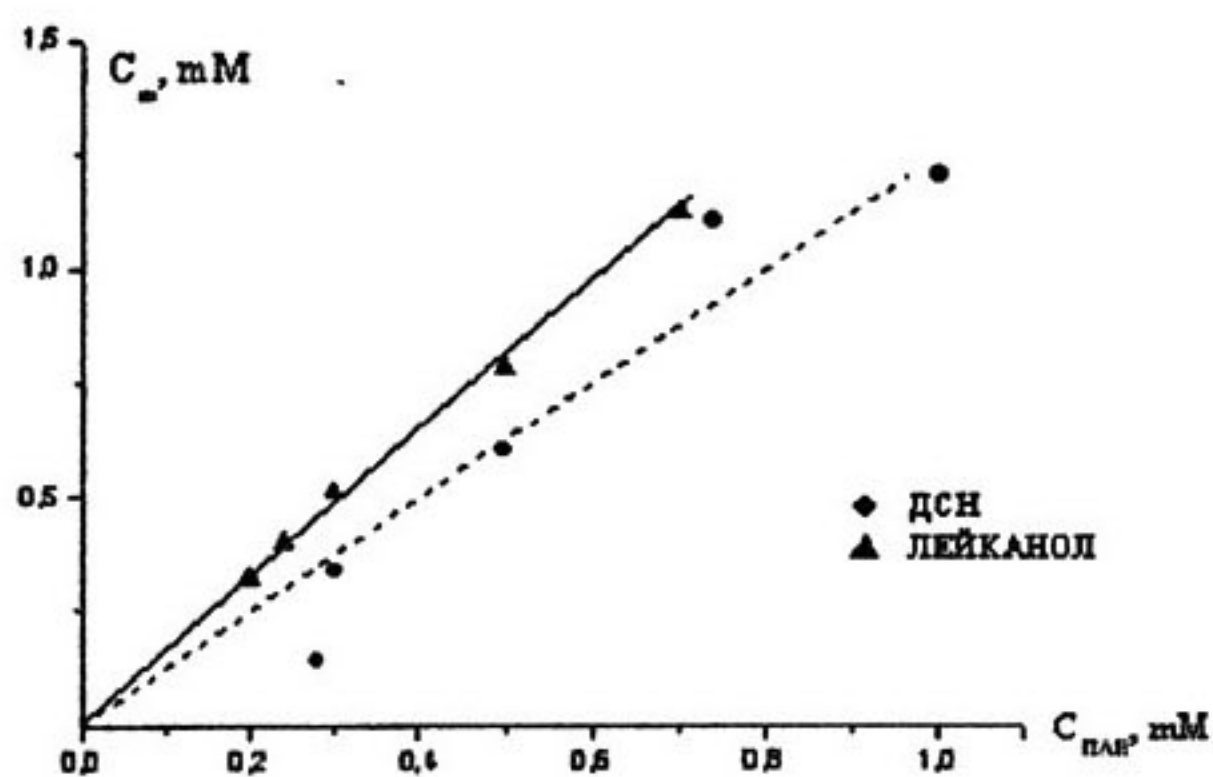


Рис. 7. Зависимость C_m от концентрации ПАВ при турбидиметрическом титровании водных растворов ДСН и Л растворами ПДМ·НСI.

няться особенностями взаимодействия анионов ПАВ с макромолекулами КПЭ.

Нами была поставлена задача выяснить, как соотносится оптимум флокуляции и полнота связывания анионных групп эмульгаторов катионными группами ПЭ. Для этого было проведено турбидиметрическое титрование водных растворов Л и додецилсульфата натрия (ДСН) растворами ПДМ·НСI (рис. 6). В качестве характеристики полноты связывания АПАВ КПЭ выбрана концентрация ПЭ в максимуме кривой титрования (C_m). Обнаружены определенные различия в характере связывания низкомолекулярного и олигомерного ПАВ (рис. 7). Зависимость C_m от концентрации ДСН в растворе отвечает эквивалентному связыванию анионных и катионных групп.

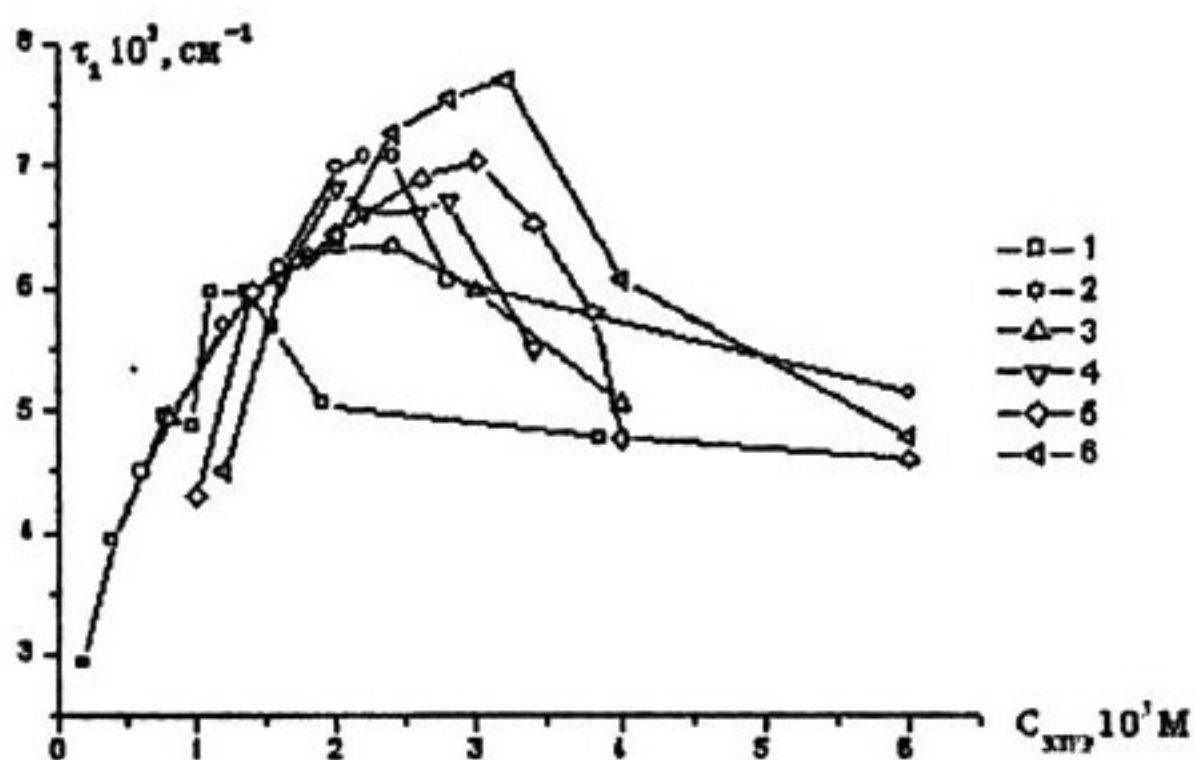


Рис. 8. Зависимость начальной скорости флокуляции полистирольного латекса от концентрации ПДМ·НСI при различном содержании ДСН в латексе ($C \cdot 10^5$, моль·л⁻¹): 1 - 0,96; 2 - 2,6; 3 - 4; 4 - 5,4; 5 - 8; 6 - 13.

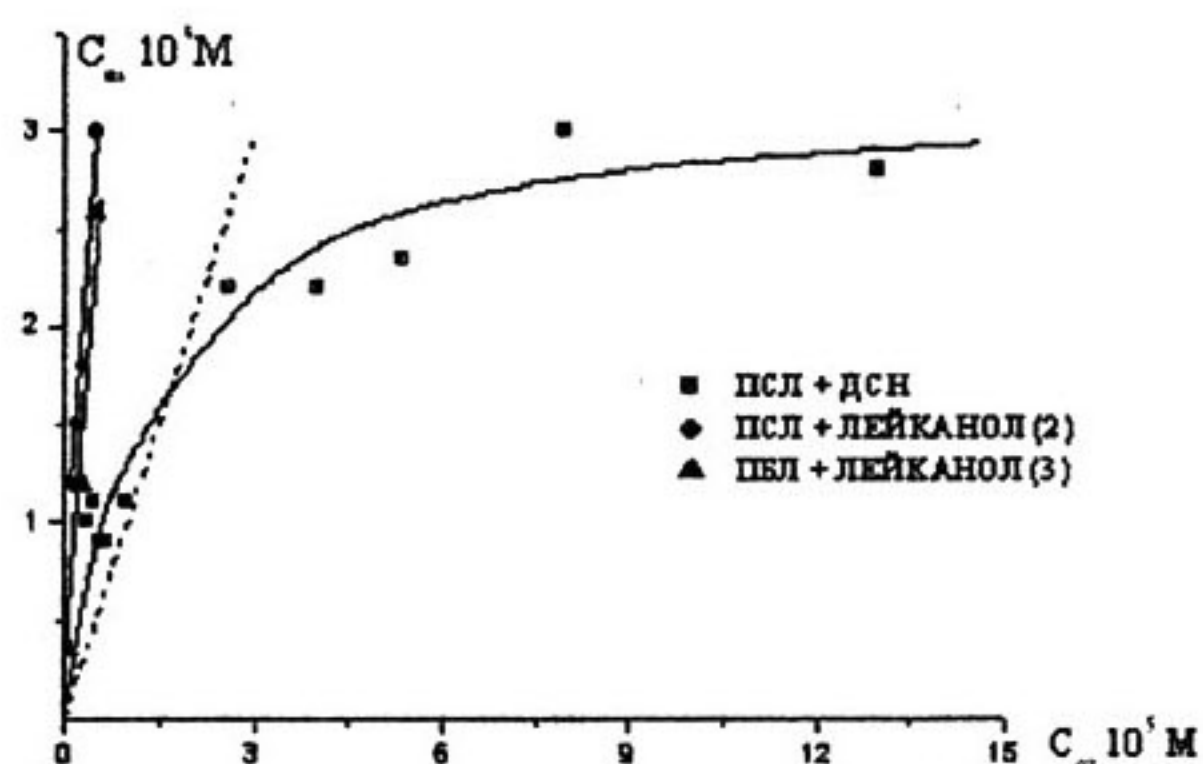


Рис. 9. Зависимость оптимальной флокулирующей концентрации ПДМ·НСI от содержания стабилизатора в латексе. (Для кривых 2 и 3 масштаб по оси ординат увеличен в 4 раза).

В тоже время для Л кривая зависимости имеет более крутой наклон, в данном случае максимальное количество полимер-олигомерного комплекса образуется при значительном избытке катионных групп.

Для определения количественных соотношений при взаимодействии флокулянта со стабилизаторами латекса в процессе флокуляции получены кривые зависимости начальной скорости флокуляции (НСФ) от концентрации КПЭ при различных концентрациях стабилизаторов (рис. 8). На основании этих данных построен график зависимости оптимальной флокулирующей концентрации ПДМ·НСI от содержания стабилизатора в латексе (рис. 9). В случае ДСН оптимум флокуляции для адсорбционно ненасыщенного латекса отвечает эквивалентному связыванию ПАВ макромолекулами (показано пунктиром). При высоких концентрациях ДСН C_m приобретает постоянное значение, и кривая выходит на плато.

В случае Л во всем изученном интервале концентраций оптимум флокуляции наблюдается при избытке КПЭ. Причиной этого, по-видимому, является олигомерный характер Л: образованию комплексов стехиометрического состава препятствуют пространственные затруднения и различная плотность распределения заряженных групп по длине макромолекул.

ВЫВОДЫ

1. Полимеры на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата обладают высокой эффективностью флокулирующего действия по отношению к латексу СКС-30

АРК. Природа аниона, характеристическая вязкость (в изученной области значений) практически не оказывают влияния на величину ОФК и выход каучука.

2. Изучение начальной скорости флокуляции и взаимодействия между ПАСДМ и стабилизатором латекса (лейканолом) в зависимости от рН показало, что понижение кислотности среды снижает эффективность флокулирующего действия, что можно объяснить уменьшением положительного заряда макромолекул и вклада нейтрализационного фактора дестабилизации латекса.

3. По результатам турбидиметрического титрования водных растворов ДСН и Л, а также коагуляционного титрования латексов (полистирола и полибутадиена) при различном содержании этих ПАВ найдено, что связывание низкомолекулярного ПАВ (ДСН) макромолекулами КПЭ происходит в эквивалентном соотношении, а в случае Л полное связывание требует избытка катионного полиэлектролита, что,

по-видимому, обусловлено олигомерным характером этого ПАВ и молекулярным строением его элементарного звена.

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. Вережников В.Н., Минькова Т.В., Пояркова Т.Н. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 5. С. 835-839.
3. Вережников В.Н., Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Курбатова Н.А. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 1. С. 20-23.
4. Gregory J. // Coll. Surf. 1973. V. 42. № 2. P. 448-457.
5. Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев: Наук. думка. 1986. 204 с.
6. Баран А.А., Соломенцева И.М. // Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 2. С. 120-127.
7. Вережников В.Н., Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Вострикова Г.Ю. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 10. С. 1720-1724.