

УДК 541.183 : 678.556.18

СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ФЛОКУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ N,N – ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2004 г. В.Н. Вережников, Т.В. Минькова, Т.Н. Пояркова

Воронежский государственный университет

Проведена оценка эффективности флокулирующего действия катионных полиэлектролитов на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата в процессе выделения каучука из бутадиен-стирольного латекса СКС -30 АРК.

Одним из важных аспектов совершенствования производства эмульсионных каучуков является повышение его экологической безопасности. Традиционно используемый в производстве коагулянт хлорид натрия обеспечивает эффективное выделение каучука из латекса только при высоком удельном расходе (до 180-250 кг/т каучука), в результате чего в сточные воды попадает огромное количество соли. Замена NaCl на полимерные флокулянты катионного типа может практически полностью исключить применение минеральной соли в процессах выделения каучуков из латексов, тем самым снизить вред, наносимый окружающей среде.

Таким образом, актуальной задачей является синтез эффективных и дешевых полиэлектролитов (ПЭ), обеспечивающих при минимальных расходах высокие выходы каучука. Значительный интерес в этом отношении представляют полимеры на основе аминокислотных эфиров метакриловой кислоты и их производных. Исходные мономеры отличаются высокой реакционной способностью, относительной доступностью и дешевизной, открывают широкие возможности варьирования структуры и состава полимеров.

В работе представлены результаты проведенных исследований флокулирующей¹ способности полимеров, синтезированных на основе N,N – диметиламиноэтилметакрилата (ДМ) при взаимодействии с промышленным латексом бутадиен-стирольного каучука.

Для синтеза ПЭ был использован ДМ производства фирмы «Метакор» (г. Ярославль). Содерж-

ание основного вещества по данным потенциометрического титрования составляет 99,8%. На основе ДМ были синтезированы: полидиметиламиноэтилметакрилат (ПДМ), сополимеры ДМ с метакриламидом (ПДМ · МАА), полимерные аммониевые соли ДМ и неорганических кислот (соляной, серной, азотной, ортофосфорной), а также полимеры ДМ и сополимеры ДМ · МАА кватернизованные n-пропилбромидом. Использовали минеральные кислоты марки «х.ч.», n-пропилбромид и метакриламид марки «ч».

ПДМ получали в водной среде с концентрацией мономера 50 %мас. при комнатной температуре (18-20°C). Инициаторы: персульфат аммония (0.25 и 0.5 % мас.) и перекись бензоила (0.5 %мас.) [ПДМ (I) – персульфат аммония 0.25%; ПДМ (II), (II б) – персульфат аммония 0.5%; ПДМ (III) – перекись бензоила 0.5% мас.]

Полимерные аммониевые соли ДМ и неорганических кислот были получены двумя способами. (А) По методике, предложенной в [1], в среде изопропанола получали мономерные соли в виде белых кристаллических порошков. Полимеризацию полученных солей проводили в водной среде (концентрация мономера 50% мас.) без введения вещественного инициатора при температуре (°C) ДМ·HCl – 100; ДМ·H₂SO₄ – 95; ДМ·H₃PO₄ – 80. Длительность полимеризации составляла 3-4 часа (до получения вязкой трудноперемешиваемой массы). (В) Мономерные соли получали нейтрализацией ДМ в водной среде при температурах 5 °C (B₅) и 25 °C (B₂₅) и далее полимеризовали без выделения из раствора.

Контроль полноты нейтрализации осуществляли методом потенциометрического титрования в водно-спиртовой среде. Титрант – 0,5 н. спиртовой раствор КОН.

Кватернизацию ПДМ проводили алкилированием полимера пропилбромидом в водных ра-

¹ Здесь и далее термин «флокуляция» используется для обозначения вида коагуляции, вызываемой действием полимерных реагентов, механизм которой существенно отличается от действия низкомолекулярных неорганических электролитов

створах с концентрацией полимера 10 и 50 мас. % при температуре 18 и 80 °С. Степень алкилирования определяли методом объемного титрования (титрант 0.1 н AgNO₃).

Сополимер ДМ · МАА (при эквимолярном соотношении мономеров) синтезировали в водном растворе с концентрацией 50 %мас. при температуре 18 °С (инициатор – персульфат аммония 0.4 %мас.) Кватернизацию сополимера проводили в водной среде при температуре 18 °С.

Характеристическую вязкость полимеров определяли вискозиметрическим методом (вискозиметр ВПЖ-1) при 20 °С в среде формамида или 1 н. водного раствора NaCl.

Для оценки флокулирующей способности был выбран латекс серийного бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК (ОАО «Воронежсинтезкаучук»), синтезированного с применением в каче-

стве эмульгатора солей диспропорционированной канифоли, жирных и смоляных кислот таллового масла. Латекс имел следующие характеристики: массовая доля сухого вещества 239 г/л; рН=9.7, поверхностное натяжение 58.0 мДж/м²; средний радиус частиц 25.9 нм (по данным метода светорассеяния [3]).

Эффективность флокулирующего действия оценивали, определяя долю осажденного каучука φ (масс.%) в расчете на исходную массу полимера в латексе. Для этого к 5 мл латекса добавляли при перемешивании рассчитанные количества дистиллированной воды, подкисляющего агента (0.1 н. раствор H₂SO₄) и флокулянта (в виде водных растворов с концентрацией от 1.5-3.0 г/дл) до общего объема реагирующей смеси 10 мл. Выделившийся каучук отделяли фильтрованием, промывали и высушивали до постоянной массы

Таблица

Характеристика и флокулирующая способность полиэлектролитов

N	Полимер	Обозначение образца	[η], дл/г	M _{η · 10⁻³**}	ОФК, г/л	φ _{max} %
1	Поли N,N-диметиламиноэтилметакрилат а) инициатор персульфат аммония 0.25 мас. % 0.5 мас. % б) инициатор пероксид бензоила 0.5 мас. %	ПДМ (I)	0.16*	10	2.4	96.5
		ПДМ (II)	0.16*	10	0.64	97
		ПДМ (II б)	0.33*	30	0.6	97
		ПДМ(III)	-	-	0.85	98
2	Полимерные аммониевые соли ДМ и неорганических кислот а)соляной б) азотной в) серной г) ортофосфорной	ПДМ · HCl (A)	2.4	-	0.9	93
		ПДМ · HCl (B ₅)	1.0	-	0.6	98
		ПДМ · HNO ₃ (B ₅)	1.5	-	1.8	95
		ПДМ · HNO ₃ (B ₂₅)	4.0	-	1.6	98
		ПДМ · H ₂ SO ₄ (A)	3.3	-	1.3	99.7
		ПДМ · H ₂ SO ₄ (B ₅)	5.2	-	1.1	95.2
		ПДМ · H ₂ SO ₄ (B ₂₅)	4.7	-	3.5	95.8
		ПДМ · H ₃ PO ₄ (A)	1.8	-	2.0	95.4
3	Поли N,N-диметиламиноэтилметакрилат кватернизованный n-пропилбромидом. Степень кватернизации: а) 42% б) 29% в) 50%	ПДМ(I) · PBr	-	13300	1.5	98
		ПДМ(II) · PBr	-	12300	0.8	98
		ПДМ(II б) · PBr	-	42000	0.85	97
4	Сополимеры а) ДМ с метакриламидом б) то же – продукт кватернизации n-пропилбромидом	ПДМ · МАА	-	-	1.8	95.6
		ПДМ · МАА · PBr	-	-	1.5	98

*) В 1н. водном растворе NaCl при 20 ± 0,1 °С, в остальных случаях – в формамиде при 30 ± 0,1 °С.

**) Рассчитано по уравнению Марка-Хаувинка при K=3,73 · 10⁻⁴; α = 0,66 [2].

при 90 ± 5 °С. (Величины, характеризующие эффективность флокуляции приведены в таблице).

На рис.1 представлены кривые зависимости массовой доли выделенного из латекса каучука от концентрации полимерных флокулянтов. Процесс флокуляции проводили в присутствии серной кислоты ($c = 1.84 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что соответствует принятому при выделении эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков удельному расходу кислоты ~ 15 кг/т каучука).

Во всех случаях наблюдается быстрое возрастание ϕ с увеличением концентрации флокулянта. Величина ϕ достигает максимума при некоторой концентрации флокулянта, называемой оптимальной флокулирующей концентрацией (ОФК), после чего дальнейшее увеличение концентрации полиэлектролита приводит к некоторому снижению выхода каучука. Аналогичное явление наблюдалось для полистирольного [4], бутадиен-стирольного [5] и бутадиен-нитрильного [5] латексов при их флокуляции действием катионного полиэлектролита – N,N-диметилдиалламмонийхлорида.

Наличие максимума флокулирующего действия объясняется особенностями механизма коагулирующего действия катионных полимерных реагентов на отрицательно заряженные золи [6,7]. Этот механизм включает в себя нейтрализацию поверхностного заряда частиц вследствие связывания анионов стабилизатора (в случае латексов с отрицательными частицами) с катионными центрами макромолекул полиэлектролита с образованием нерастворимых ионных комплексов. Следует оговорить, что при коагуляции латекса СКС-30 АРК в кислой среде, как в наших экспериментах, речь может идти о взаимодействии ПЭ лишь с сульфатными группами лейканола, т.к. эмульгаторы карбоксилатного типа (щелочные соли смоляных и жирных кислот) в этих условиях гидролизуются с переходом в нерастворимую кислотную форму). Оптимум флокуляции достигается обычно при полной нейтрализации поверхностного заряда частиц. Дальнейшая адсорбция положительно заряженных макромолекул ПЭ на поверхности частиц приводит к их перезарядке и “рестабилизации” системы. Наличие эффекта пе-

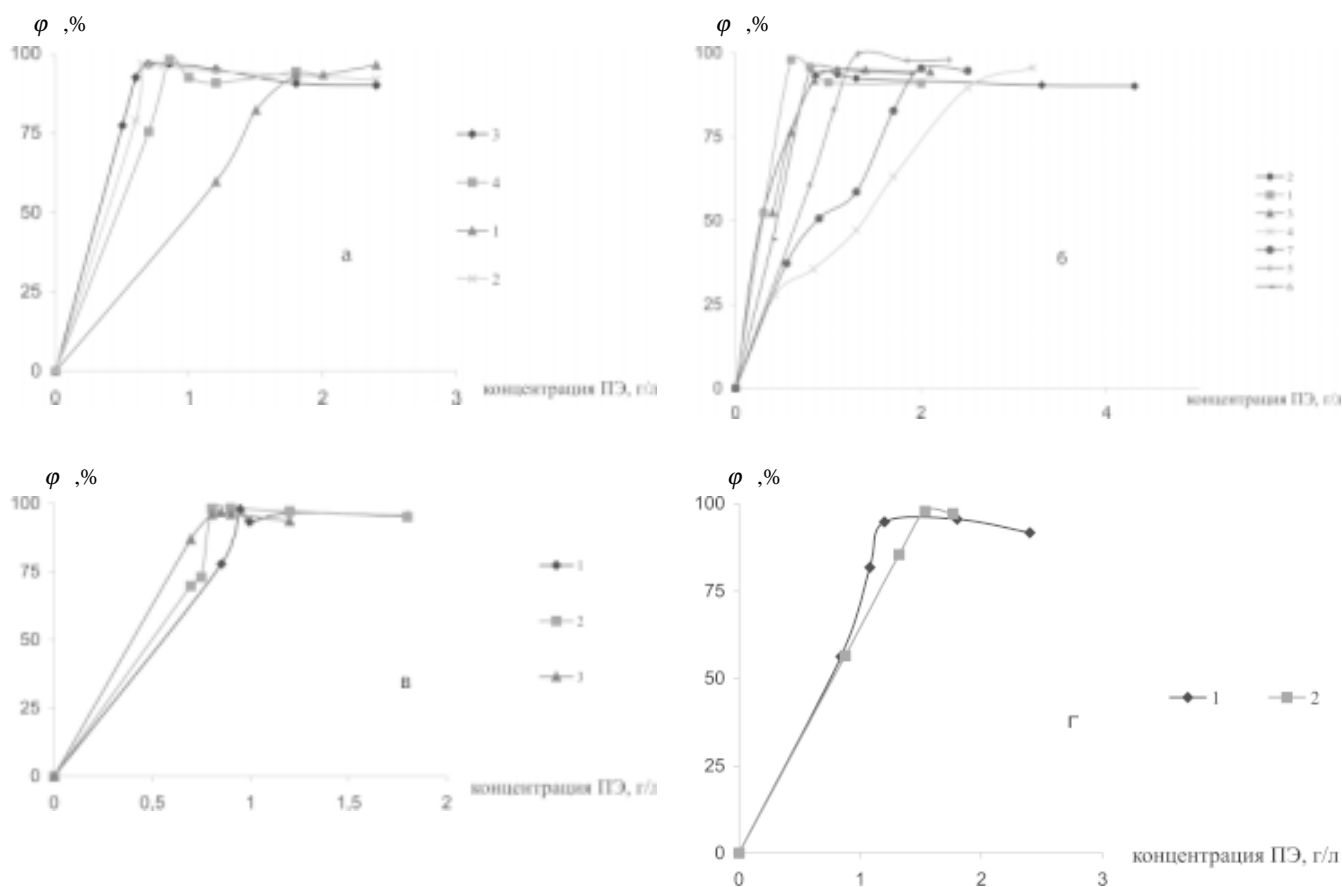


Рис. 1. Зависимость массовой доли выделенного каучука ϕ от концентрации флокулянтов: а) 1 – ПДМ (I); 2 – ПДМ (II); 3 – ПДМ (II б); 4- ПДМ (III). б) 1 – ПДМ · HCl (B_2); 2 – ПДМ · HCl (A); 3 – ПДМ · HNO₃ (B_3); 4- ПДМ · HNO₃ (B_{25}); 5 – ПДМ · H₂SO₄ (A); 6 – ПДМ · H₂SO₄ (B_5); 7- ПДМ · H₃PO₄ (A). в) 1 – ПДМ (I) · PBr; 2 – ПДМ (II) · PBr; 3 – ПДМ (IIб) · PBr. г) 1 – ПДМ · МАА; 2 – ПДМ · МАА · PBr. Концентрация H₂SO₄ $1,84 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

резарядки неоднократно подтверждено измерениями электрофоретической подвижности латексных частиц в зависимости от $C_{ПЭ}$ [4,5,8]. Избыток флокулянта оказывает стабилизирующее действие вследствие формирования на поверхности частиц достаточно толстого защитного адсорбционного слоя гидрофильных макромолекул полимера [6,7].

Из приведенных на рисунке данных следует, что полученные на основе ДМ полимеры различного молекулярного строения весьма близки по эффективности флокулирующего действия на латексы. Величина ОФК в большинстве случаев лежит в области (0,6 ...3) г/л (что соответствует удельному расходу ПЭ от ~5 до 25 кг/т каучука. Наименьшее значение ОФК (и удельного расхода) наблюдается для гомополимера ПДМ и его гидрохлорида. Природа аниона, способ получения аммониевых солей ДМ также, как и значения характеристических вязкостей ПЭ практически не оказывают влияния на величину ОФК.

Кватернизация ПДМ пропилбромидом приводит к некоторому повышению ОФК по сравнению с исходным полимером (на ~ 1.2%).

Сополимер ДМ · МАА характеризуется относительно высоким значением ОФК (1.8 г/л), но в отличие от гомополимера кватернизация сополимера приводит к заметному снижению ОФК (до 1.5 г/л).

ВЫВОДЫ

1. Полимеры N,N-диметиламиноэтилметакрилата и их соли (хлориды, нитраты, сульфаты) обладают высокой эффективностью флокулирующего действия по отношению к латексу СКС-30 АРК (оптимум флокуляции составляет 0.6 – 3 г/л, что отвечает удельному расходу 5 -25 кг/т каучука). Природа аниона, характеристическая вязкость (в изученной области значений) практически не оказывают влияния на величину ОФК и выход каучука.

2. Сополимеризация ДМ с метакриламидом (при исходном соотношении мономеров 1:1) приводит к некоторому снижению эффективности флокуляции. Однако кватернизация сополимера позволяет повысить ее до уровня, характерного для гомополимера ПДМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ефимова Д.Ю.* Синтез аммониевых солей на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата и

минеральных кислот/ Д.Ю. Ефимова, В.Г. Шибалович, А.Ф. Николаев// ЖОрХ. 1995. Т. 31, № 12. С. 1864-1865.

2. *Matsumoto T.* Effect of Ionic Strength on the Initial Dynamics of Flocculation of Polystyrene Latex with Polyelectrolyte/ T. Matsumoto, Y. Adachi // J. Colloid Interface Sci. 1998. N 204, p. 328-335.

3. Коллоидная химия синтетических латексов/ Нейман Р.Э., Киселева О.Г., Егоров А.К. и др. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 196 с.

4. *Вережников В.Н.* Влияние концентрации дисперсной фазы на закономерности флокуляции латекса катионными полиэлектролитами / В.Н. Вережников., Т.Н. Пояркова, С.С. Никулин., Н.А. Курбатова // Коллоид. журн. 2000. Т.62. № 1. С. 20-23.

5. *Вережников В.Н.* Влияние концентрации дисперсной фазы на закономерности выделения каучука из латекса / В.Н. Вережников, С.С. Никулин, Т.Н. Пояркова, Г.Ю. Вострикова // ЖПХ. 2000. Т.73. № 10. С. 1720-1724.

6. *Баран А.А.* Флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами и ее применение в водоочистке /А.А. Баран, И.М. Соломенцева // Химия и технология воды. 1983. Т. 5, № 2. С. 120-127.

7. *Баран А.А.* Полимерсодержащие дисперсные системы / А.А. Баран. – Киев: Наук. думка, 1986. 204 с.

8. *Соломенцева И.М.* Исследование флокуляции полистирольного латекса катионными полиэлектролитами методом поточной ультрамикроскопии / И.М. Соломенцева, Н.К. Тусупбаев, А.А. Баран, К.Б. Мусабеков // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46, № 9. С. 928-932.

9. *Gregory J.* Polymer Adsorption and Flocculation in Sheared Suspensions / J. Gregory // Coll. Surf. 1988. V. 31, N 2/3. P. 231-253.

10. *Pelssers E.* Kinetics of bridging coagulation. The role of relaxation in a polymer layer / E. Pelssers, M. Cohen., G. Fleer // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. N 9. P. 1355-1361.

11. *Барань Ш.* Флокуляция суспензий каолина катионными полиэлектролитами / Ш. Барань, Д. Грегори // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 1. С. 13-18.

12. *Кашлинская П.Е.* Взаимодействие лейканола с катионными полиэлектролитами – коагулянтами синтетических латексов / П.Е. Кашлинская, В.Н. Вережников, Т.Н. Пояркова // ЖПХ. 1991. Т.64. №1. С.218-221.