



УДК 543.25:541.18

Комплексный анализ технических эмульгаторов физико-химическими методами

Малыгин А.В., Шевченко М.П., Букреев Н.И., Рачинский А.В.

ЭТЦ, ОАО «Воронежсинтезкаучук», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

Аннотация

В работе рассматривается применение комплекса физико-химических методов анализа (низкочастотного кондуктометрического титрования и газо-жидкостной хроматографии) для определения некоторых характеристик технических эмульгаторов, таких как величина средней молекулярной массы, фракционный кислотный состав, кислотное число, остаточное кислотное число. Приводятся разработанные методики определения требуемых показателей, рассматриваются данные по их отработке на примерах образцов технических эмульгаторов, применяемых в производстве каучуков эмульсионной полимеризации

Ключевые слова: технический эмульгатор, средняя молекулярная масса, газо-жидкостная хроматография, низкочастотное кондуктометрическое титрование

In present work the application of complex physic-chemical methods of analysis (low-frequency conductometric titration and gas-liquid chromatography) for the determination of some characteristics of technical emulsifiers, such as value of the technical emulsifier's average molecular mass, fractions of acids, acidic number and residual acidic number is considered. The elaborated methodics of the demanded indexes's definition are demonstrated, the data of their creation the examples of technical emulsifiers, which are exploiting in the emulsion polymerization rubber's production are considered

Keywords: technical emulsifier, average molecular mass, gas-liquid chromatography, low-frequency conductometric titration

Введение

В связи с тем, что в процессе получения синтетических каучуков эмульсионной полимеризации могут возникать трудности, связанные со свойствами применяемых эмульгаторов (повышенное пенообразование на колоннах вакуумной дегазации, ухудшенная сушка каучука, понижение содержания свободных органических кислот в каучуках и т.п.), актуальной становится необходимость разработки комплексного аналитического подхода к быстрому и надежному определению характеристик используемых в процессе технических эмульгаторов.

Как известно, технические образцы поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляют собой смеси гомологов с различным размером углеводородного радикала, при этом фракционный состав эмульгатора зачастую неизвестен. Определить последний возможно с помощью газохроматографического метода, который, однако, при своих известных достоинствах, заключающихся в точности,

воспроизводимости и широком диапазоне определяемых концентраций продукта, имеет ряд недостатков, связанных с подготовкой пробы и недостаточной экспрессностью анализа. Кроме того, сведения о фракционном составе эмульгатора не дают информации о других его характеристиках, например, о степени омыления органических кислот, входящих в состав данного ПАВ.

Таким образом, для оценки технических эмульгаторов необходимо знание ряда их характеристик, например, таких как кислотное число, остаточное кислотное число и средняя молекулярная масса эмульгатора, также позволяющая судить о фракционном составе кислот, входящих в его состав. Метод низкочастотного кондуктометрического титрования позволяет определять все перечисленные параметры и, кроме того, является быстрым, точным и простым в аппаратном исполнении. Однако следует заметить, что по результатам исследований, приводимым авторами в данной работе, кондуктометрический метод рассматривается не как замена хроматографии, а исключительно в качестве дополнения к газохроматографическому методу.

Методика эксперимента

Кондуктометрическое титрование ПАВ, применяемых при производстве эмульсионных синтетических каучуков, представляет собой вариант титрования солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями сильной кислотой. При этом вытесняется слабая кислота и после точки эквивалентности происходит резкое возрастание электропроводности раствора, вызванное избытком водородных ионов [1-3]. Расчет средней молекулярной массы титруемого вещества можно производить, используя уравнение [2]:

$$X_A = \frac{N_B \mathcal{E}_A V_B}{1000}, \quad (1)$$

где X_A – масса определяемого вещества, г; N_B – нормальность титранта; V_B – объем титранта, пошедший на титрование, см³; \mathcal{E}_A – грамм-эквивалент определяемого вещества.

Если известно, что в исследуемом эмульгаторе только соли одноосновных кислот (карбоновых), величина \mathcal{E}_A равняется средней молекулярной массе этих солей. Преобразовав уравнение 1, получаем [4]:

$$M_{cp} = \frac{1000 X_A}{N_B V_B}, \quad (2)$$

Апробация данного метода была проведена с использованием низкочастотного кондуктометра InoLab Level 3 Cond-740 на эмульгаторах с известной молекулярной массой (лаураты калия и магния) и с известным фракционным составом (Полинол КПК 1218) [4, 5].

В ходе исследований была отработана следующая методика проведения эксперимента. В предварительно взвешенную мерную колбу на аналитических весах бралась навеска раствора исследуемого эмульгатора, и по известному значению сухого остатка в пробе анализируемого вещества рассчитывалось точное содержание ПАВ в приготовленном растворе (исходя из того предположения, что в сухом остатке содержится только эмульгатор). Полученная навеска в мерной колбе растворялась в дистиллированной воде до получения раствора с концентрацией эмульгатора $\sim 0,1 \div 0,3$ %.

Полученный раствор эмульгатора переносили в химический стакан 250 см³ с магнитной мешалкой и титровали 0,05 н раствором соляной кислоты, прибавляя по 1,0 см³ и фиксируя изменения значений удельной электропроводности раствора ($\kappa = 1/R$) после добавления каждой порции титранта. Для более точного определения точки эквивалентности строился график зависимости κ от $V(\text{HCl})$. Характерный вид полученных кривых титрования приводится на Рис. 1. В начале титрования до точки эквивалентности наблюдается некоторое увеличение электропроводности раствора, связанное с тем, что подвижности анионов высших карбоновых кислот ниже подвижности заменяющих их хлорид-ионов, избыток HCl вызывает резкое повышение электропроводности раствора. Вблизи точки эквивалентности кривая титрования слегка закруглена вследствие обратимости реакции, поэтому при определении точки эквивалентности используются прямолинейные участки на ветвях кондуктометрической кривой. Далее, определив эквивалентное количество соляной кислоты, пошедшее на титрование, по формуле 2 рассчитывается средняя молекулярная масса образца эмульгатора.

В таблице 1 представлены определенные из данных кондуктометрического анализа средние молекулярные массы исследованных эмульгаторов в сравнении со значениями, рассчитанными теоретически [4]. Как видно из представленных данных, налицо практическое совпадение значений средних молекулярных масс, полученных теоретически и из эксперимента.

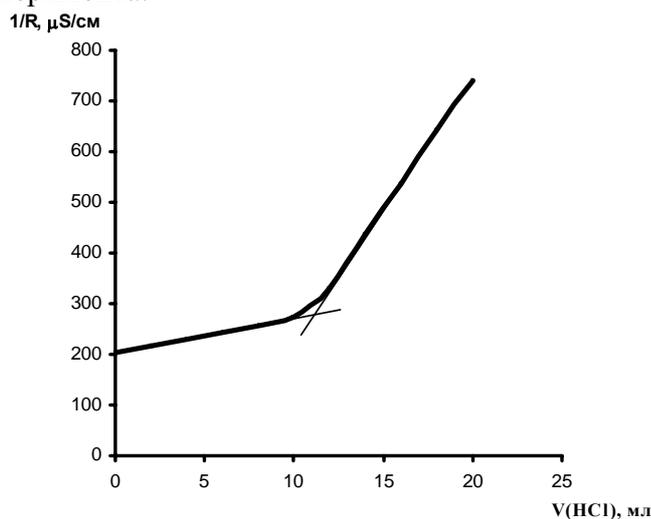


Рис.1. Кривая кондуктометрического титрования водного раствора лаурата калия соляной кислотой

Таблица 1. Экспериментально полученные и рассчитанные величины средних молекулярных масс исследованных эмульгаторов.

Исследуемые образцы	$M_{\text{ср}}$, расчетное	$M_{\text{ср}}$, определено кондуктометрически
Лаурат калия	238	235 ± 5
Лаурат магния	422	420 ± 5
Полинонр КПК 1218	271	265 ± 5

Выполнение хроматографического анализа фракционного состава технического эмульгатора осуществлялось на хроматографе «Хроматэк Кристалл 500.1» с пламенно-ионизационным детектором при операционных условиях, указанных в таблице 2.

Подготовка пробы эмульгатора для анализа осуществляется по следующей методике [6]. В химический стакан емкостью 100 см³ помещается 3,0 см³ анализируемого образца, добавляется 6,0 см³ раствора соляной кислоты (1 н) и перемешивается. Образовавшаяся смесь количественно переносится на двойной складчатый фильтр и промывается дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Полученный осадок сушится на воздухе или на электроплитке в фарфоровой чашке.

Далее в химическом стакане емкостью 100 см³ навеску от 0,1 до 0,2 г высушенного осадка (взвешенную на весах 3 класса точности) растворяют в 2 см³ этилового спирта и титруют 3,0 %-ным водным раствором гидроокиси тетраметиламмония в присутствии фенолфталеина до появления устойчивой малиновой окраски. Полученный раствор упаривается на песчаной бане до желеобразного состояния, добавляется 0,2 ÷ 0,5 см³ этанола и готовая проба вводится в испаритель хроматографа в количестве 0,5 ÷ 1,0 мм³ для снятия хроматограммы по режимам, приведенным в таблице 2. На рис. 2 приводится образец типичной хроматограммы фракционного кислотного состава технического эмульгатора Эдискан 1010.

Таблица 2. Операционные условия определения фракционного состава кислот в техническом эмульгаторе методом газо-жидкостной хроматографии

Наименование параметра	Значение параметра
Температура колонки, °С	от 190 до 195
Температура испарителя, °С	от 280 до 300
Температура термостата детектора, °С	280
Расход газа-носителя, см ³ /мин	от 40 до 60
Объем вводимой пробы, мм ³	от 0,5 до 1,0

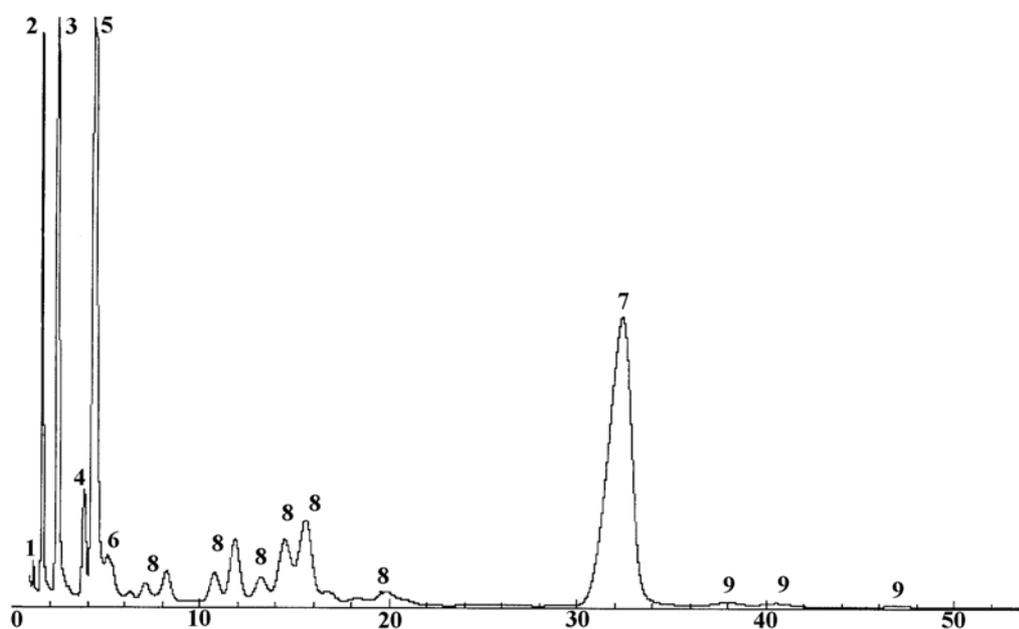


Рис. 2. Типичная хроматограмма фракционного состава соляных и жирных кислот технического эмульгатора: 1 – лауриновая C₁₂; 2 – миристиновая C₁₄; 3 – пальмитиновая C₁₆; 4 – стеариновая C₁₈; 5 – олеиновая C_{18:1}; 6 – изомеры C₁₈; 7 – дегидроабиетиновая C₂₀; 8 – изомеры C₂₀; 9 – изомеры с числом углеродных атомов >C₂₀.

Обсуждение результатов

Данные методики были применены для анализа образцов эмульгаторов Эдискан 1010, Эдискан 5600, Эдискан 1010-1418 и СЖКТ, используемых в процессе получения каучуков эмульсионной полимеризации. Экспериментальные данные по определенным значениям средних молекулярных масс перечисленных эмульгаторов с помощью кондуктометрического титрования приведены в таблице 3.

Необходимо подчеркнуть, что результаты кондуктометрического анализа эмульгатора предоставляют возможность определения кроме величины его средней молекулярной массы других представляющих интерес его характеристик, в частности кислотного числа.

Кислотное число (К.Ч.) – масса гидроксида калия (в мг), которая необходима для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества [7]. Поскольку в рассматриваемом случае проводится титрование калиевых солей карбоновых кислот, то количество соляной кислоты, пошедшее на перевод этих солей в органические кислоты, эквивалентно количеству щелочи, затраченному на их нейтрализацию. Отсюда можно вывести формулу для определения К.Ч. анализируемого эмульгатора, исходя из данных кривой титрования. Для этого необходимо знать навеску органических кислот, содержащихся в оттитрованной пробе.

Таблица 3. Экспериментальные данные по образцам исследованных эмульгаторов.

Наименование образца	$M_{ср}$, г/моль
Эдискан 1010	360
Эдискан 5600	389
Эдискан 1010-1418	359
СЖКТ	352

Нужные данные легко получить расчетным путем, используя полученную величину средней молекулярной массы солей данных кислот. Так как реакции нейтрализации органических кислот щелочью и взаимодействия солей этих кислот с соляной кислотой протекают эквимольно, массу навески кислот получаем $m_{к-ты} = \frac{m_{эм} M_{к-ты}}{M_{эм}}$, где $M_{к-ты} = M_{эм} - 38,09$ (38,09 – разница масс ионов калия и водорода), $M_{эм}$ – средняя молекулярная масса эмульгатора, а $m_{эм}$ – масса навески эмульгатора.

С учетом вышеизложенного, уравнение для вычисления кислотного числа эмульгатора по данным кондуктометрического титрования будет выглядеть следующим образом:

$$К.Ч. = \frac{V_{HCl} m_{HCl} K}{m_{к-ты}}, \quad (3)$$

где V_{HCl} – объем кислоты, пошедший на титрование, $см^3$; m_{HCl} – масса HCl, содержащаяся в 1 $см^3$ титранта (для 0,05 н раствора HCl – 1,825), мг; $m_{к-ты}$ – масса кислот, содержащихся в навеске эмульгатора, г; K – коэффициент пропорциональности, равный отношению эквивалентов гидроксида калия и соляной кислоты $K = \mathcal{E}_{KOH} / \mathcal{E}_{HCl} = 1,537$.

Необходимо отметить еще один показатель технических ПАВ, указывающий на наличие в эмульгаторе неомыленных свободных органических кислот (о чем указывалось ранее) – остаточное кислотное число, которое также возможно

определять с помощью предлагаемого метода. Были проведены эксперименты, в которых в раствор ПАВ добавлялся избыток щелочи, и после кондуктометрического исследования отмечалось увеличение объема кислоты, расходуемой на титрование, то есть уменьшение величины средней молекулярной массы и возрастание кислотного числа.

Для экспериментов готовили растворы эмульгатора по методике, описанной выше, но с добавлением избытка щелочи (KOH). На рис. 3 приводится вид кривой титрования полученного раствора. При титровании такого образца сначала происходит падение электропроводности, связанное с нейтрализацией гидроксида калия. Точке эквивалентности соответствует выход кривой на минимум. Определение количества кислоты, пошедшей на титрование эмульгатора, проводится с первой точки, отклоняющейся от линейной касательной (см. рис. 3).

После осуществления проверки ряда образцов на выявление указанной закономерности был сделан вывод о том, что данная разница в показателях свидетельствует о наличии в образце свободной неомыленной органической кислоты, т.е. об остаточном кислотном числе. Результаты исследований приведены в таблице 4.

Таблица 4. Экспериментальные данные по величинам средних молекулярных масс образцов эмульгаторов в чистых растворах и с добавлением щелочи

Наименование образца, № по порядку исследования	$M_{\text{ср}}$ в чист. р-ре, г/моль	К.Ч., мгKOH/г	$M_{\text{ср}} + \text{KOH}$, г/моль	К.Ч.', мгKOH/г	Ост. К.Ч., мгKOH/г
Эдискан 1010 №1	435	141,4	395	157,3	15,9
Эдискан 1010 №2	366	171,0	359	174,9	3,9
Эдискан 1010 №3	376	165,8	365	178,6	12,8
Эдискан 1010-1418	356	176,3	339	186,4	10,1

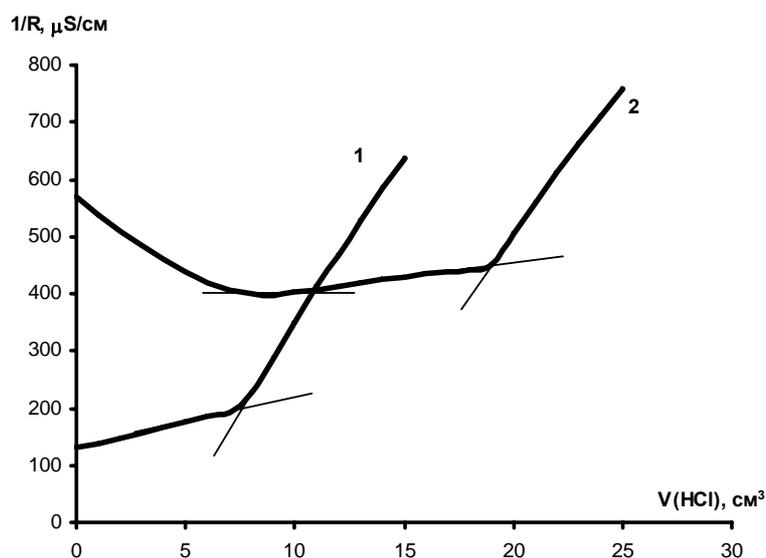


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования водных растворов чистого ПАВ и с добавлением щелочи (1 – Эдискан 1010; 2 – Эдискан 1010+KOH)

Предлагаемая комплексная оценка свойств технических ПАВ была применена для исследования образцов эмульгаторов, используемых в производстве каучуков эмульсионной полимеризации. Результаты проводимых кондуктометрических

исследований сравнивались с данными хроматографического определения фракционного состава и показали хорошую корреляцию двух методов анализа.

Таблица 5. Экспериментальные данные кондуктометрического исследования эмульгаторов, применяемых при производстве эмульсионных каучуков

Наименование образца, № по порядку исследования	$M_{\text{ср}}$, г/моль	К.Ч., мгКОН/г
Эдискан 5600 №1	443	138,0
Эдискан 5600 №2	430	143,0
Эдискан 5600 №3	403	153,7
Эдискан 5600 №4	390	159,5
СЖКТ №1	349	180,5
СЖКТ №2	354	177,5
СЖКТ №3	350	179,5
Эдискан 1010 №1	448	136,9
Эдискан 1010 №2	432	142,2
Эдискан 1010 №3	452	135,4
Эдискан 1010 №4	368	169,9
Эдискан 1010 №5	368	164,0
Эдискан 1010 №6	373	167,5
Эдискан 1010-1418 №1	359	174,6
Эдискан 1010-1418 №2	354	177,7
Эдискан 1010-1418 №3	403	153,6
Эдискан 1010-1418 №4	341	185,3
Эдискан 1010-1418 №5	340	185,6
Эдискан 1010-1418 №6	351	179,0

Таблица 6. Сравнительные экспериментальные данные по величинам средних молекулярных масс эмульгаторов, определенных газохроматографическим и кондуктометрическим методами.

Исследуемые образцы	Фракционный состав эмульгатора							$M_{\text{ср}}$, г/моль	
	Лауриновая C_{12}	Миристиновая C_{14}	Пальмитиновая C_{16}	Олеиновая C_{18}	ΣC_{18}	дегидроабетиговая кислота C_{20}	ΣC_{20}	Хроматография	Кондуктометрия
Эдискан 1010	0,88	4,35	11,89	13,24	6,51	40,37	22,76	32,1	60,4
Эдискан 1010 после омыления.	1,02	4,76	13,07	14,29	5,58	37,61	23,67	31,5	29,5

Полученные экспериментальные данные приводятся в таблице 5 и по ним легко можно увидеть резкое изменение показателей средних молекулярных масс образцов Эдискан 1010 (выделено в таблице 5 серым цветом), соответствующее результатам, полученным при определении фракционного состава ПАВ

газохроматографическим методом. Следует также отметить, что, опираясь на данные кондуктометрического анализа, можно в некоторой степени контролировать однородность состава эмульгаторов, что можно наблюдать на примере партий Эдискан 1010-1418, поступавших в течение одного месяца (все партии имеют примерно одинаковые показатели кроме образца №3, что также соответствует данным хроматографического анализа).

Однако необходимо отметить, что если по процентному содержанию в эмульгаторе кислотных фракций легко проверяется его соответствие требованиям научно-технической документации для определенной марки, то рассчитываемая по этим данным средняя молекулярная масса подобной информации не несет. В таблице 6 приводятся сравнительные экспериментальные данные по фракционному составу образца эмульгатора Эдискан 1010 до и после дополнительного омыления, а также его средние молекулярные массы, рассчитанные по данным хроматографического и кондуктометрического анализов.

Как можно заметить, для исследованного образца Эдискан 1010 невозможно заметить значительных различий между величинами средних молекулярных масс, рассчитанных из результатов определения фракционного состава жирных и смоляных кислот, тогда как по данным кондуктометрического анализа видна их очевидная разница, объясняемая содержанием в составе данного образца эмульгатора определенного процента неомыленных кислот. Данный факт лишний раз подтверждает логику использования предлагаемого метода кондуктометрического анализа в комплексе с газохроматографическим для получения более полноценной информации об анализируемом образце эмульгатора.

Заключение

В обобщение результатов проведенных исследований можно подвести следующие итоги:

- для оценки свойств технических эмульгаторов эмульсионной полимеризации предложен комплекс аналитических методик, включающий в себя совокупность газо-жидкостной хроматографии и низкочастотного кондуктометрического титрования;
- разработанная методика кондуктометрического титрования эмульгаторов, позволяет быстро (продолжительность анализа, включая пробоподготовку и расчеты - 30 ÷ 40 минут) и с большой точностью получать сведения о таких характеристиках анализируемого вещества как средняя молекулярная масса эмульгатора, его кислотное число и остаточное кислотное число;
- предлагаемая методика газо-жидкостной хроматографии представляет четкую картину фракционного состава жирных и смоляных кислот эмульгатора;
- данный комплексный аналитический метод рекомендуется использовать для контроля качества технических эмульгаторов в процессе получения синтетических каучуков эмульсионной полимеризации.

Список литературы

1. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., «Высшая школа», 1975.

2. Титриметрические методы анализа неводных растворов. Под ред. проф. Безуглова В.Д. М., Химия, 1986.

3. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. Под ред проф. Крешкова А.П. М., «Высшая школа», 1975.

4. Малыгин А.В., Букреев Н.И., Рачинский А.В. Определение средних молекулярных масс эмульгаторов электрохимическими методами// Материалы III Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». 2006. т. II, с. 848-850.

5. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Под ред А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Ленинград. «Химия». 1979.

6. Косюкова Л.В., Дунаев В.С. Метод определения жирных и смоляных кислот в природных смолах, таловом масле и продуктах их переработки// Химия древесины, 1988, №4 с. 101-105.

7. Продукты лесохимические. Метод определения кислотного числа. ГОСТ 17823.1-72. Госкомитет СССР по стандартам. М.

Малыгин Алексей Викторович – к.х.н., начальник Экспериментально-технического центра (ЭТЦ) ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-69-05

Шевченко Мария Павловна – начальник сектора хроматографии ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-68-41

Букреев Николай Ильич – начальник цеха товарных латексов ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-65-91

Рачинский Алексей Владиславович – главный технолог ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-69-26

Malygin Alexey V. – PhD, Chief of experimentally-technical centre, Voronezh, e-mail: Malygin@kauchuk.vrn.ru

Shevchenko Maria P. – chief of chromatography sector, Voronezh

Bukreev Nikolay I. – hief of latex production, Voronezh

Rachinskiy Alexey V. – major technologist JSC «Voronezhsyntezkauchuk», Voronezh