

## НИЗКОЧАСТОТНАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ В ОПРЕДЕЛЕНИИ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕХНИЧЕСКИХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

А.В. Малыгин, М.П. Шевченко, А.В. Рачинский

Экспериментально-технический центр ОАО «Воронежсинтезкаучук»  
394014, г. Воронеж, Ленинский пр-т, 2  
[alex-malygin@vmail.ru](mailto:alex-malygin@vmail.ru)

Поступила в редакцию 11 марта 2008 г.

Рассматривается возможность использования величины средней молекулярной массы технического эмульгатора, определенной с помощью метода низкочастотного кондуктометрического титрования, для расчета его коллоидно-химических характеристик: поверхностной активности, критической концентрации мицеллообразования (ККМ), кислотного числа. Приводятся экспериментальные данные, полученные с помощью предлагаемой методики на примерах образцов технических эмульгаторов с проанализированным фракционным составом и близкой природы, применяемых в производстве каучуков эмульсионной полимеризации.

**Ключевые слова:** технический эмульгатор, средняя молекулярная масса, коллоидно-химические характеристики, низкочастотное кондуктометрическое титрование

Малыгин Алексей Викторович, кандидат химических наук, начальник сектора эмульсионной полимеризации лаборатории сополимерных каучуков ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

Шевченко Мария Павловна, начальник сектора хроматографии методо-аналитической лаборатории ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук».

Рачинский Алексей Владиславович, начальник ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», заместитель технического директора по науке и развитию производства.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Известно, что в процессе эмульсионной полимеризации могут возникать трудности, связанные со свойствами применяемых технических эмульгаторов: повышенное пенообразование на колоннах дегазации, ухудшенная сушка каучука, понижение содержания свободных органических кислот в каучуках и т.п.. В связи с этим, становится очевидной необходимость знания характеристик используемых в процессе получения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков технических эмульгаторов, обычно представляющих собой смеси гомологов с различным размером углеводородного радикала [1, 2], опираясь на которые возможно предвидеть его химическое поведение в полимеризационном процессе.

В настоящей работе предлагается способ определения некоторых коллоидно-химических характеристик ПАВ, имея основой результаты кондуктометрического определения значения его средней молекулярной массы [3]. Широко известно [4-6], что метод низкочастотного кондуктометрического титрования является быстрым, точным и простым в аппаратурном исполнении.

По своей сути кондуктометрическое титрование технического эмульгатора, представляющего собой смесь производных предельных и непредельных карбоновых кислот, является вариантом 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 [3-6]. Расчет массы титруемого вещества  $X_A$  (г) производится по уравнению [5, 6]:

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

где  $N_B$  – нормальность титранта;  $V_B$  – объем титранта, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $\mathcal{E}_A$  – грамм-эквивалент определяемого вещества. Так как, в нашем случае, в исследуемом эмульгаторе предполагается наличие только солей одноосновных кислот (карбоновых), величина  $\mathcal{E}_A$  равняется их средней молекулярной массе  $M_{cp}$ . Преобразуя уравнение (1), получаем [3]:

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

Определение для данного конкретного образца эмульгатора значения его средней молекулярной массы предоставляет возможность расчета его молярных концентраций, необходимых для получения адсорбционных характеристик ПАВ на основе анализа кривых поверхностного натяжения. Как известно [1, 2], в случае коллоидных ПАВ эти кривые отражают также переход от истинных растворов к мицеллярным и позволяют найти еще один параметр эмульгатора – критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Сравнение для однотипных по своей природе технических эмульгаторов всей совокупности определяемых показателей предоставляет возможность сделать определенные прогнозы по их участию в технологическом процессе.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Практическое применение предлагаемой методики продемонстрировано на примере трех образцов технических эмульгаторов, применяемых в производстве синтетических эмульсионных каучуков, имеющих сходный фракционный состав, определенный методом газо-жидкостной хроматографии (табл. 1), но при этом демонстрирующих значительные различия по своим свойствам, проявляющимся в технологическом процессе. Определение значений их средних молекулярных масс проводилось на низкочастотном кондуктометре InoLab Level 3 Cond-740 по следующей методике.

Таблица 1

Экспериментальные данные по фракционному составу и молекулярным массам исследованных образцов эмульгаторов, %

Исследуемые образцы	Фракционный состав эмульгатора							$M_{cp}$ , г/моль
	Лауриновая кислота $C_{12}$	Миристиновая кислота $C_{14}$	Пальмитиновая кислота $C_{16}$	Олеиновая кислота $C_{18}$	$\Sigma C_{18}$	Дегидроабетиновая кислота	$\Sigma C_{20}$	
ЭДИСКАН 1010	0,88	4,35	11,89	13,24	7,79	40,37	21,49	376
ЭДИСКАН 1010-1418	-	5,65	14,59	17,95	3,65	36,52	21,64	354
СЖКТ	1,61	8,08	16,10	12,80	7,80	34,13	18,70	327

В предварительно взвешенную на аналитических весах мерную колбу брали навеску раствора исследуемого эмульгатора, и по известному значению сухого остатка в пробе анализируемого вещества рассчитывали точное содержание ПАВ в приготовленном растворе, исходя из того предположения, что в сухом остатке содержится только эмульгатор. Навеску в мерной колбе растворяли в дистиллированной воде до получения раствора с концентрацией эмульгатора  $\sim 0,1 \div 0,3$  %. Полученный раствор переносили в химический стакан  $250 \text{ см}^3$  с магнитной мешалкой и титровали  $0,05 \text{ н}$  раствором соляной кислоты с фиксацией изменения значений удельной электропроводности раствора  $\alpha$  после добавления каждой порции титранта. Для более точного определения точки эквивалентности строили график зависимости  $\alpha$  от объема кислоты  $V_{НСл}$ , пошедшей на титрование. Характерный вид полученных кривых титрования приводится на рис. 1. В начале титрования до точки эквивалентности электропроводность раствора немного увеличивается, так как подвижности анионов высших карбоновых кислот ниже подвижности заменяющих их хлорид-ионов. Избыток  $\text{HCl}$  вызывает сильное повышение электропроводности раствора. Вблизи точки эквивалентности кривая титрования слегка закруглена вследствие обратимости реакции. При определении точки эквивалентности используются прямолинейные участки на ветвях кондуктометрической кривой. Далее, определив эквивалентное количество соляной кислоты, пошедшее на титрование, по формуле (2) рассчитывали среднюю молекулярную массу образца эмульгатора.

Результаты кондуктометрического титрования технического эмульгатора предоставляют возможность определения, кроме значения 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 случае изучаемых эмульгаторов 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 выводится формула для определения К.Ч. анализируемого эмульгатора, исходя из данных кривой титрования. Для этого необходимо знать навеску органических кислот, содержащихся в оттитрованной пробе. Нужные данные легко получить расчетным путем, используя полученное значение 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 рассчитываем по формуле:

$$m_{\text{к-ты}} = \frac{m_{\text{эм}} M_{\text{к-ты}}}{M_{\text{эм}}}, \quad (3)$$

где  $M_{\text{к-ты}} = M_{\text{эм}} - 38,09$  (38,09 - разница молекулярных масс калия и водорода),  $M_{\text{эм}}$  – средняя молекулярная масса эмульгатора, а  $m_{\text{эм}}$  – масса навески эмульгатора.

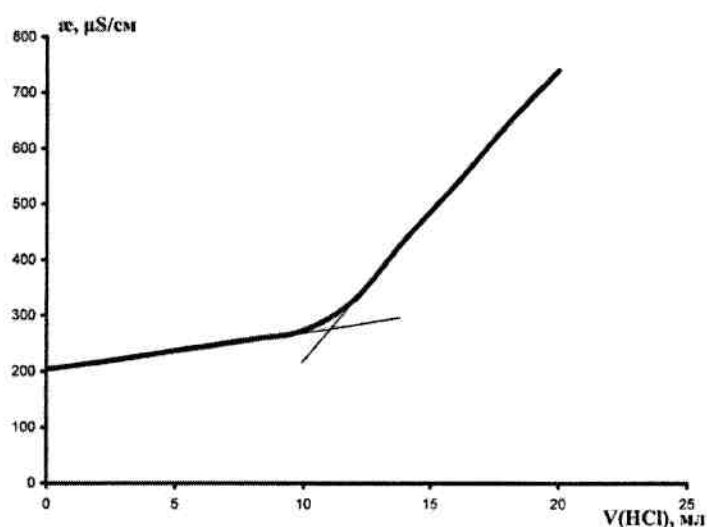


Рис. 1. Типичная кривая кондуктометрического титрования водного раствора технического эмульгатора соляной кислотой

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

$$\text{К.Ч.} = \frac{V_{\text{HCl}} m_{\text{HCl}} K}{m_{\text{к-ты}}}, \quad (4)$$

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

Для проведения тензометрических исследований готовили серию растворов ПАВ с различной концентрацией  $C$  (молярную концентрацию рассчитывали на основе полученных значений средней молекулярной массы эмульгатора) с таким расчетом, чтобы интервал концентраций охватывал и начальный участок изотермы, и линейный участок в области  $C > \text{ККМ}$ . Величину поверхностного натяжения  $\sigma$  определяли на тензиометре Дю Нуи. По результатам экспериментов строили изотермы поверхностного натяжения  $\sigma = f(C)$  (рис. 2) и  $\sigma = f(\ln C)$  (рис. 3). На основе первой изотермы определяли

величины  $G' = \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$  и строили графики зависимости  $G' = f(C_{\text{cp}})$  ( $C_{\text{cp}}$  – среднее значение концентрации в каждом интервале концентраций  $\Delta C$ ), представленного на рис. 4. Экстраполяция полученной кривой на ось ординат дает величину поверхностной активности  $G$  [2]. По данным кривой  $\sigma = f(-\ln C)$  рассчитывали значения ККМ [1, 2].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в результате проведенных исследований экспериментальные данные приводятся в табл. 2 и однозначно демонстрируют значительные различия в свойствах изученных образцов эмульгаторов. Необходимо подробнее на них остановиться.

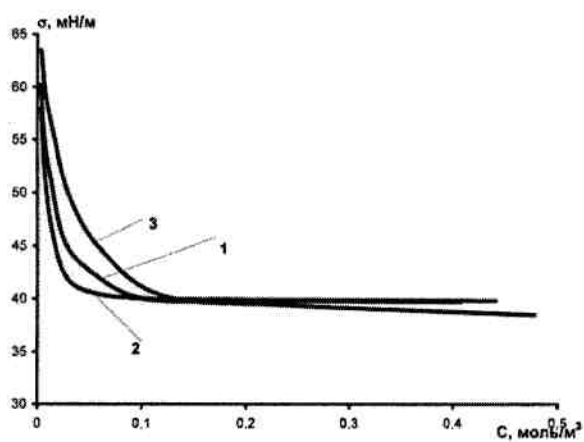


Рис. 2. Кривые зависимости поверхностного натяжения от концентрации эмульгатора: 1 – ЭДИСКАН 1010; 2 – ЭДИСКАН 1010-1418; 3 – СЖКТ

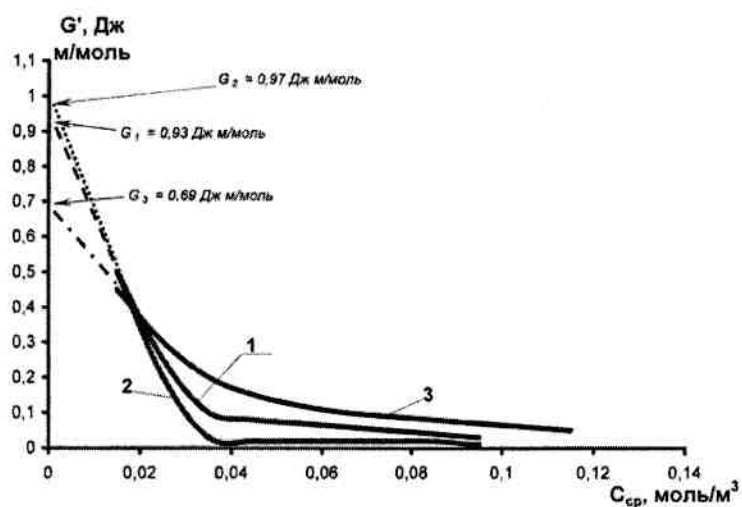


Рис. 3. Кривые зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации эмульгатора: 1 – ЭДИСКАН 1010; 2 – ЭДИСКАН 1010-1418; 3 – СЖКТ

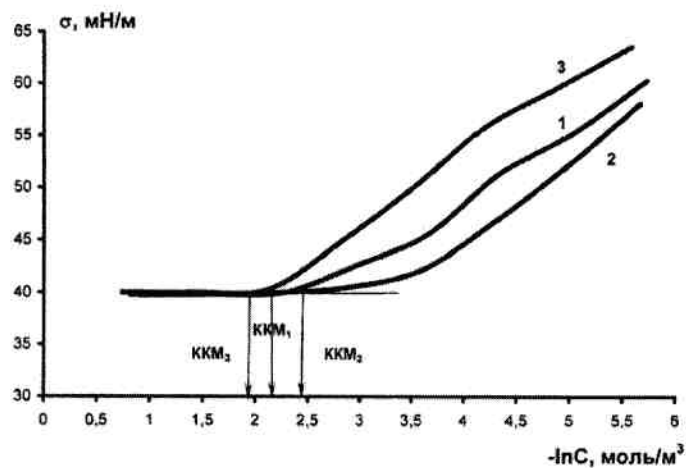


Рис. 4. Кривые определения поверхностной активности эмульгаторов: 1 – ЭДИСКАН 1010; 2 – ЭДИСКАН 1010-1418; 3 – СЖКТ

Таблица 2

Экспериментальные данные по характеристикам исследованных образцов технических эмульгаторов

Исследуемые образцы	Определяемые показатели			
	$G$ , Дж·м/моль	ККМ, моль/м <sup>3</sup>	Кислотное число, мгКОН/г	$\Sigma C_{12} \div C_{16}$ , %
ЭДИСКАН 1010	0,93	0,11	165,8	17,12
ЭДИСКАН 1010-1418	0,97	0,08	176,3	20,24
СЖКТ	0,69	0,14	194,0	25,79

В ряду ЭДИСКАН 1010 – ЭДИСКАН 1010-1418 – СЖКТ наблюдается возрастание величины кислотного числа, что находится в полном соответствии с литературными данными [8], так как в этом же ряду увеличивается общая доля низкомолекулярных фракций  $C_{12} \div C_{16}$ . Как известно, кислотное число уменьшается с ростом углеводородной цепи в гомологическом ряду предельных жирных кислот [8].

Различия в значениях поверхностной активности, существенные для СЖКТ, по сравнению с обоими ЭДИСКАНАми, и незначительные между ЭДИСКАН 1010 и ЭДИСКАН 1010-1418, обусловлены значением процентного содержания в данных эмульгаторах низкомолекулярной фракции  $C_{12}$ , что является подтверждением правила Дюкло-Траубе, в соответствии с которым поверхностная активность в водных растворах предельных жирных кислот возрастает при удлинении углеводородной цепи [1, 2].

Можно предположить, что небольшое различие в значениях ККМ для исследованных эмульгаторов также объясняется фракционным составом жирнокислотной части ПАВ, так как известно, что среди факторов, влияющих на значение критической концентрации мицеллообразования, являются строение и размер углеводородной цепи и характер полярной группы, что отражается формулой [1]:

$$RT \ln KKM = a - bn, \quad (5)$$

где  $a$  – постоянная, характеризующая энергию растворения полярной группы;  $b$  – постоянная, характеризующая энергию растворения, приходящуюся на одну группу  $-CH_2-$ ;  $n$  – число групп  $-CH_2-$ . В соответствии с данной формулой значение ККМ тем больше, чем больше энергия растворения полярной группы, а так как последняя связана с размером углеводородной цепи, то это и объясняет разницу в значениях ККМ исследованных эмульгаторов, поскольку в составе ЭДИСКАН 1010 и СЖКТ присутствует фракция  $C_{12}$ , а в ЭДИСКАН 1010-1418 - ее нет.

Также необходимо отметить, что в ходе лабораторного цикла исследований была проведена оценка пенообразующей способности образцов исследованных эмульгаторов. Сравнительные эксперименты проводились на лабораторных установках и заключались в измерении объема пены в процессе вспенивания растворов эмульгаторов с различным содержанием ПАВ во времени.

Таблица 3

Результаты сравнительной оценки пенообразования технических эмульгаторов: создание объема пены (см<sup>3</sup>) при различной концентрации ПАВ

Наименование образца	$C_{ПАВ}$ , %				
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
ЭДИСКАН 1010	125	175	225	250	275
ЭДИСКАН 1010-1418	150	150	250	250	275
СЖКТ	250	250	275	275	300

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 3 и демонстрируют значительные различия по данному показателю СЖКТ в сравнении с эмульгаторами ЭДИСКАН 1010 и ЭДИСКАН 1010-1418, что коррелирует с перечисленными ранее результатами, так как увеличение содержания низкомолекулярной жирнокислотной части в эмульгаторе приводит к возрастанию его пенообразующей способности.

## ВЫВОДЫ

Подводя итоги проведенных исследований, можно констатировать следующее:

- представляется необходимым проведение комплексной оценки свойств технических эмульгаторов с использованием физико-химических методов анализа (газо-жидкостной хроматографии, кондуктометрического и тензометрического титрования), позволяющей получать информацию для прогнозирования химического поведения исследуемого эмульгатора в процессе получения синтетических полимеров;
- в рамках решения этой задачи разработана и предложена методика определения значений средней молекулярной массы и кислотного числа эмульгатора с помощью низкочастотного кондуктометрического титрования, позволяющая быстро (продолжительность анализа, включая пробоподготовку и расчеты составляет 30÷40 мин) и с большой точностью получать необходимые экспериментальные данные. Предлагаемую методику рекомендуется использовать в комплексе с газохроматографическим определением фракционного кислотного состава ПАВ;
- определение для данного конкретного образца эмульгатора значения его средней молекулярной массы с помощью разработанной методики, дает возможность расчета его адсорбционных характеристик на основе анализа кривых поверхностного натяжения - критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и величины поверхностной активности  $G$ . Сравнение для однотипных по своей природе технических эмульгаторов всей совокупности определяемых показателей дает возможность прогнозирования их химического поведения в технологическом процессе;
- отработанная в ходе лабораторного цикла исследований методика определения пенообразующей способности эмульгаторов является крайне важной для производства синтетических каучуков радикальной полимеризации, так как позволяет оценить возможный уровень пенообразования ПАВ в процессе синтеза эмульсионного латекса и скорректировать в соответствии с полученными данными дозировки применяемых пеногасителей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гельфман М.И. Коллоидная химия / Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. С-Пб.: Изд-во «Лань», 2003. 336 с.
2. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 224 с.
3. Малыгин А.В. Определение средних молекулярных масс эмульгаторов электрохимическими методами // Малыгин А.В., Букреев Н.И., Рачинский А.В. Материалы III Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». Т. II. 2006. С. 848-850.
4. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: «Высшая школа», 1975.
5. Титриметрические методы анализа неводных растворов / Под ред. проф. Безуглова В.Д. М.: Химия, 1986.
6. Худякова Т.А. Кондуктометрический метод анализа. / Т.А. Худякова, А.П. Крешков. М.: «Высшая школа», 1975. 207 с.
7. Продукты лесохимические. Метод определения кислотного числа. ГОСТ 17823.1-72. Госкомитет СССР по стандартам. М.
8. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979.

## A LOW-FREQUENCY CONDUCTOMETRY IN DETERMINATION OF TECHNICAL EMULSIFIER'S COLLOIDAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS

**Malygin A.V., Shevchenko M.P., Rachinskiy A.V.**

In work the possibility of use the value of the technical emulsifier's average molecular mass, determined by means of low-frequency conductometry titration method, for calculation its colloidal-chemical characteristics such as surface activity, critical concentration micelle formation (CCM), acidic number is considered. The experimental data, which got with help of proposed methodic on example of technical emulsifiers samples with analysed fraction composition and close nature applying in emulsion polimerization rubber's production are quoted.

**Keywords:** technical emulsifier, average molecular mass, colloidal-chemical characteristics, low-frequency conductometric titration.