

Т.С. Соловьева,
*Н.Н. Иванова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*РЭА им. Г.В. Плеханова

ОБ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛАТЕКСОВ, СТАБИЛИЗОВАННЫХ СМЕСЬЮ ИОННЫХ И НЕИОННЫХ ПАВ

УДК 541.18

Изучены коллоидно-химические свойства бутадиен-стирольных латексов, стабилизированных смесями анионноактивного алкилсульфоната натрия (АС) и неионного оксиэтилированного жирного спирта (ОС-20). Присутствие небольших (до 0,2 мол. доли) количеств АС в смеси приводит к неаддитивному изменению размеров глобул, толщины адсорбционных защитных слоев, ξ -потенциала, вязкости латексов. Показано, что агрегативную устойчивость изученных латексов, к различного рода воздействиям (введению электролитов, нагреванию, замораживанию, перемешиванию) можно регулировать в соответствии и их целевым назначением изменением состава смеси эмульгаторов. Например, изменение количества АС в смеси обеспечивает различную степень теплочувствительности латекса.

Латексы получили широкое распространение в различных областях народного хозяйства. Их успешно используют для пропитки шинного корда; из латексов изготавливают различные мажущие изделия, пенорезины, резиновые нити; применяют в производстве искусственной кожи, нетканых материалов, в лакокрасочной промышленности для получения строительных красок. Латексы, используемые целевым назначением, должны обладать необходимым комплексом свойств. Например, при получении пенорезины сохранять агрегативную устойчивость при смешении с тонкодисперсными инертными (мел, каолин) и активными (гидроокись алюминия) наполнителями.

Агрегативная устойчивость латексов к различного рода воздействиям при использовании ионных эмульгаторов во многом определяется параметрами двойного электрического слоя, образованного ионным ПАВ, т.н. электростатическим фактором. У латексов, стабилизированных неионными эмульгаторами,

агрегативная устойчивость обеспечивается гидратированными адсорбционными слоями эмульгатора - структурно-механическим фактором. Использование смесей эмульгаторов различной природы позволяет регулировать агрегативную устойчивость латексов к введению электролитов, изменению температуры, механическим воздействиям и т.д. в зависимости от целевого назначения. Задача данной работы заключалась в научно-обоснованном выборе смеси ионного и неионного эмульгаторов, обеспечивающих необходимые свойства латексов, в частности теплочувствительность.

Объектами исследования служили бутадиен-стирольные латексы СКС-50 ГП, стабилизированные анионноактивным алкилсульфонатом, неионным эмульгатором ОС-20 и их смесями. Содержание ионного эмульгатора в смеси составляло 0,2; 0,5 и 0,8 мол. доли. Были изучены две партии латексов, отличающиеся по жесткости полимера. Анионноактивный эмульгатор (АС)-натриевая соль сульфокислот парафиновых углеводородов среднего состава $C_{14}-C_{16}$, общей формулы $C_nH_{2n+1}SO_3Na$. Неионный эмульгатор ОС-20 является продуктом реакции 20 молей окиси этилена со смесью высших жирных спиртов среднего состава $C_{16}-C_{18}$, общей формулы $RO(CH_2-CH_2-O)_nH$, где $n=20$.

Совокупность коллоидно-химических свойств латекса определяет его целевое использование. К таким свойствам относятся дисперсность системы, параметры межфазных слоев, вязкость, агрегативная устойчивость и т.д. В работе изучены различные характеристики латексов, величина рН которых менялась от 4,2 для АС до 7,6 для ОС-20. В первую очередь были определены размеры глобул с помощью электронного микроскопа Tesla BS-242 В. Микрофотографии латексов обеих партий представлены на рис. 1.

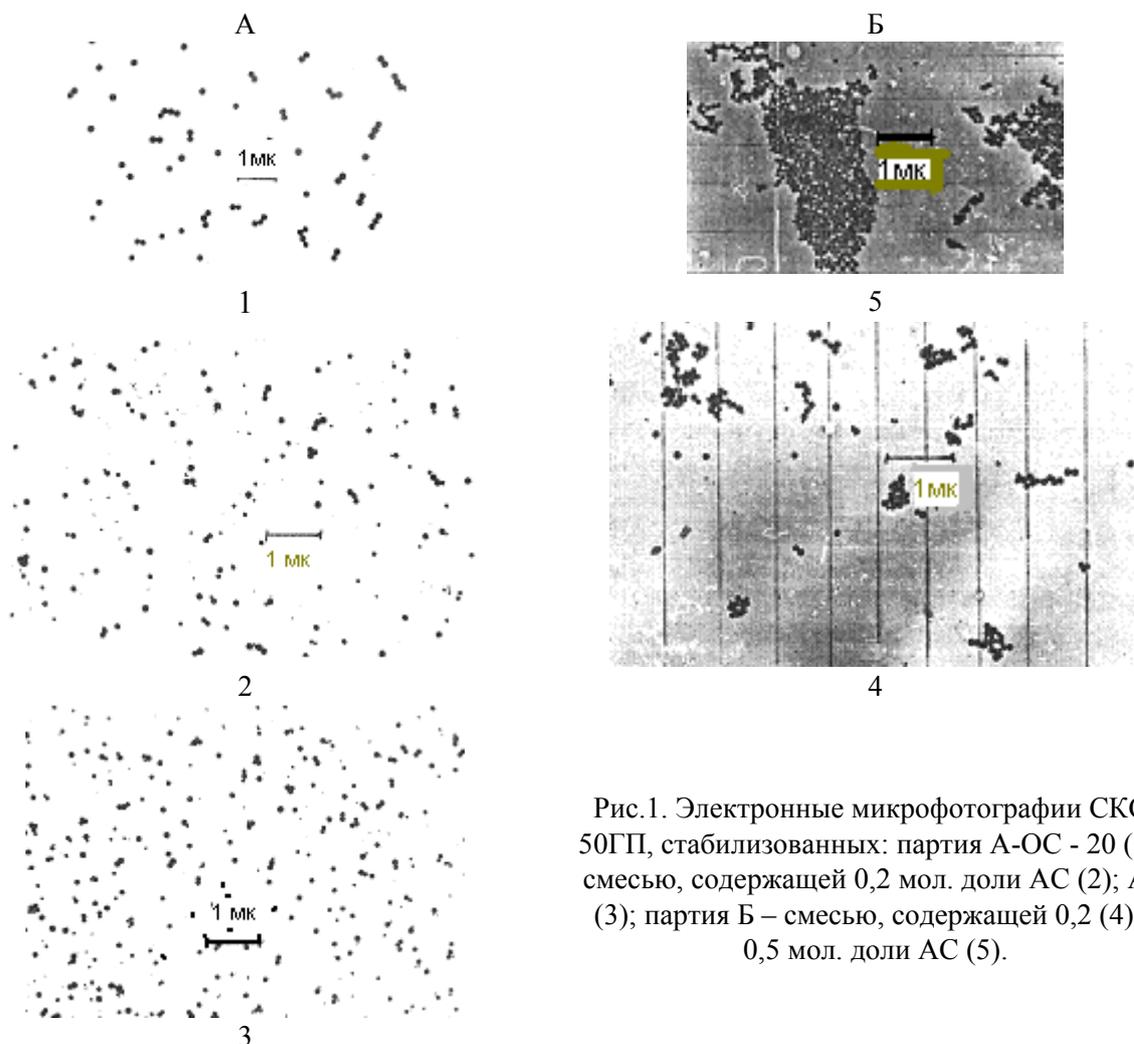


Рис.1. Электронные микрофотографии СКС-50ГП, стабилизированных: партия А-ОС - 20 (1)4 смесью, содержащей 0,2 мол. доли АС (2); АС (3); партия Б – смесью, содержащей 0,2 (4) и 0,5 мол. доли АС (5).

Как и следовало ожидать, диаметр глобул, стабилизированных неионным ОС-20 ($\sim 1700\text{\AA}$), был больше диаметра глобул, стабилизированных ионным АС ($\sim 900\text{\AA}$). По мере увеличения доли АС в смеси эмульгаторов размер глобул латекса уменьшался неаддитивно, проявляя синергитический эффект (рис. 2), что связано со свойствами водных растворов смесей этих ПАВ[1].

Для характеристики полидисперсности были построены кривые распределения глобул по размерам и вычислены их средневесовые, среднечисловые и среднеобъемно–поверхностные диаметры. Расчет проводили согласно формулам, приведенным в [2]. Оказалось, что латексы, стабилизированные смесями ОС-20 и АС, почти монодисперсны, имеют узкое молекулярно-весовое распределение, кроме латекса, содержащего 0,2 мол. доли АС. В этом случае наблюдали два узких пика на кривой распределения в обеих

партиях латексов, что связано с образованием агрегатов частиц.

Обычно ионные ПАВ обеспечивают устойчивость латексов, покрывая лишь часть поверхности глобул, в случае неионных ПАВ латексы стабильны при максимальной насыщенности поверхности глобул.

Для характеристики изученных латексов определяли степень насыщенности глобул для латексов, стабилизированных исходными эмульгаторами и их смесями по методу Марона, используя тензиометр Дю-Нуи [2]. Латексы, стабилизированные неионом ОС-20, имели очень высокую степень насыщенности, что согласуется с литературными данными [3]. По мере увеличения молярной доли АС в смеси степень насыщенности уменьшалась незначительно, резко снижаясь до 40% для латекса, стабилизированного АС (рис. 3).

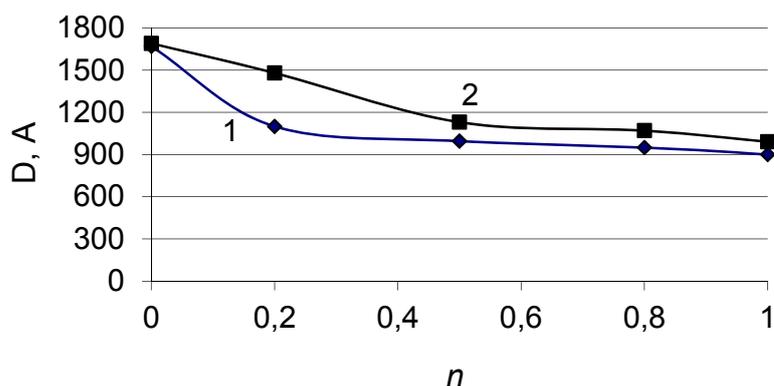


Рис. 2 Зависимость размера латексных глобул от состава смеси эмульгаторов ОС-20 и АС: 1- партия А; 2 – партия Б; n – молярная доля АС в смеси эмульгатора.

Были вычислены площади, занимаемые молекулами эмульгатора в адсорбционном слое, в соответствии с [2]. Согласно представленным на рис. 3 данным, происходит неаддитивное изменение величины площади молекулы в смешанном адсорбционном слое в зависимости от состава смеси. По мере увеличения молярной доли АС величина площади снижается.

Важную роль в агрегативной устойчивости латексов играет ξ – потенциал. Определение величины ξ – потенциала проводили на приборе Рабиновича–Фодиман по методике, описанной в [2]. Величина ξ – потенциала менялась от 8,74 мВ в случае ОС-20 до 80 мВ для АС. Появление ξ – потенциала в первом случае связано с адсорбцией посторонних ионов на поверхности глобул латекса. Величина ξ – потенциала глобул

латексов стабилизированных смесями ОС-20 и АС, увеличивалась с повышением доли последнего в смеси в большей степени, чем соответствует аддитивности. Это связано с повышением диссоциации молекул АС в смешанных адсорбционных слоях.

Были определены также пластичность по Дефо полимера для латексов партии Б; она изменялась в пределах 2400–4280 гс в зависимости от состава эмульгатора. Наиболее пластичным был полимер латекса, стабилизированного смесью, содержащей 0,2 мол. доли АС. Этот латекс имеет наиболее широкое распределение по размерам частиц, и мы полагаем, что в этом случае частицы меньших размеров играют роль пластификатора. Для латексов партии А определить пластичность по Дефо не удалось вследствие высокой жесткости полимера.

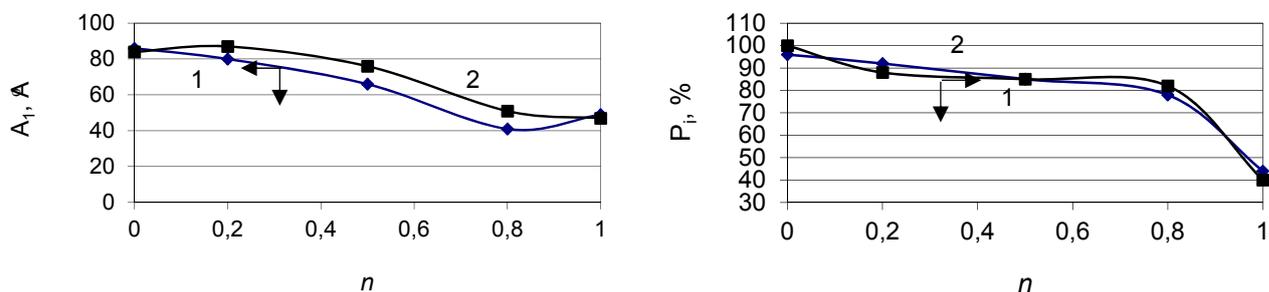


Рис.3. Зависимость степени насыщенности адсорбционного слоя и площади, занимаемой молекулами эмульгатора на поверхности глобул, от состава смеси эмульгаторов: 1 – партия А; 2 – партия Б, P_i – степень насыщенности; n – мол. доля АС в смеси эмульгаторов.

Важной характеристикой является вязкость латекса. Мы изучали вязкость концентрированных латексов с помощью рео-вискозиметра Гепплера при 20°C, 40°C и 60°C. Измерения вязкости и расчет

параметров адсорбционных слоев (толщина адсорбционного слоя Δ , степень гидратации) проводили как описано в [4]. При расчете степени гидратации предполагалось, что ее уменьшение при

повышенной температуре связано лишь с дегидратацией адсорбированного эмульгатора, а не с десорбцией его с поверхности глобул. Согласно полученным данным, эффективная толщина межфазных слоев при нагревании уменьшается вследствие их дегидратации. Повышенную толщину адсорбционного слоя у ОС-20 по сравнению с АС можно объяснить наличием длинных оксиэтиленовых цепей, которые могут взаимодействовать с водой не только химически, но и за счет механического захвата молекул воды. Отклонение значений толщины адсорбционных слоев от аддитивных можно объяснить повышением подвижности оксиэтиленовых цепей и диссоциацией алкилсульфоната в смешанных слоях эмульгаторов.

Ранее отмечалось, что важной технологической характеристикой латексов является их устойчивость к действию электролитов, высоких и низких температур, механическим воздействиям. В нашей работе устойчивость к действию электролитов характеризовали величиной порогов коагуляции [2] при действии KCl , $CaCl_2$, $AlCl_3$. Концентрация полимера составляла 15%. В пределах исследованных концентраций электролитов не коагулировали латексы, стабилизированные неионным ОС-20.

Согласно полученным результатам мало устойчив к действию электролитов, как и следовало ожидать, латекс, стабилизированный ионным АС. Увеличение доли АС в смешанных адсорбционных слоях способствовало потере устойчивости. Пороги коагуляции для различных латексов менялись от $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л до $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в зависимости от состава смешанного адсорбционного слоя и заряда коагулирующего иона.

При оценке устойчивости к нагреванию латексы в течение часа выдерживались при $80^\circ C$ и $100^\circ C$. Однако ни явной, ни скрытой коагуляции обнаружено не было. Латексы, стабилизированные ОС-20 сохраняли свою устойчивость, т.к. температура помутнения ОС-20 лежит выше $100^\circ C$, а глобулы латекса, стабилизированные смесями ОС-20 и АС имеют весьма высокую степень насыщенности адсорбционного слоя. В

случае ионного АС латекс сохраняет стабильность и при невысоких значениях степени насыщенности.

Замораживание при $-18^\circ C$ в течение часа не вызвало коагуляции у латекса с пластичным полимером и приводило к коагуляции латексов с жестким полимером. В последнем случае четко прослеживается влияние природы адсорбционного слоя на устойчивость латекса. Латексы, стабилизированные ОС-20, практически сохраняли свою устойчивость. При размораживании подобный эффект наблюдали и в случае смешанных адсорбционных слоев. Увеличение мольной доли неионного эмульгатора значительно повышало устойчивость к замораживанию. Низкая устойчивость латекса, стабилизированного алкилсульфонатом, характеризуется 40% коагулюма и может быть связана с низким значением pH [3].

Устойчивость латексов к механическим воздействиям оценивали с помощью прибора Марона [4] по количеству полученного коагулюма. Наибольшей устойчивостью обладали латексы, стабилизированные ОС-20 и смесью, содержащей 0,2 мол. доли АС. С увеличением доли АС устойчивость снижалась и была минимальной у латексов с АС. Это связано с понижением степени насыщенности и толщины адсорбционных слоев в случае АС. Таким образом, исследование коллоидно-химических свойств группы латексов, стабилизированных ОС-20, АС и их смесями, свидетельствует о том, что, варьируя состав смешанного адсорбционного слоя можно изменить свойства латексов согласно их целевому назначению.

Использование смесей ионных и неионных эмульгаторов создает большие возможности для регулирования процесса гелеобразования латексов. Введением в такие латексы электролитов можно подавить стабилизирующее действие ионного эмульгатора и получить, таким образом, латексы с ненасыщенным адсорбционным слоем неионного ПАВ, устойчивые при комнатной температуре, но желатинирующие при нагревании до заданной температуры. Повышенную чувствительность к нагреванию латексной

системы, содержащей неионные эмульгаторы, целесообразно использовать при получении пенорезины, маканых и других изделий, а также при получении нетканых материалов и искусственной кожи.

Нами была изучена способность латексов, стабилизированных смесью ОС-20 и АС, к желатинированию в присутствии электролита Na_2SO_4 , амилового спирта и их смесей.

Способность латексов к термосенсибилизации оценивали при 20°C , 80°C , 100°C в присутствии Na_2SO_4 по методикам описанным в [5]. Латексы, стабилизированные АС, теряли устойчивость при комнатной температуре. Латекс, стабилизированный ОС-20 и смесью, содержащей 0,2 мол. доли АС не коагулировал при совместном действии электролита и температуры вплоть до 100°C , что связано с высокой температурой помутнения ОС-20.

Для того, чтобы произошло желатинирование латексов, необходимо в большей мере снизить защитные свойства адсорбционного слоя.

Например, ведением в систему дегидратирующих поверхностно-активных добавок, таких как низшие спирты. Повысить теплочувствительность изученных латексов удалось добавлением эмульсии амилового спирта. Вводимый в латекс спирт распределяется между водой и адсорбционными слоями и латекс приобретает чувствительность к повышению температуры –

термосенсибилизируется. При нагревании такие латексы желатинируют, однако, непосредственный контакт капель спирта и латексных глобул вследствие растворения в спирте защитного вещества может вызывать коагуляцию. При введении эмульсии спирта непосредственного контакта капель спирта с глобулами латекса не происходит, т.к. этому мешают защитные слои спиртовой эмульсии.

Введение эмульсии амилового спирта, стабилизированной неионным проксанолом П-228, во все исследованные латексы коагуляции не вызывало. При повышении температуры гидрофильность адсорбционных слоев снижалась и их защитное действие падало. Латексы, содержащие жесткий полимер (партия А) при нагревании до 80°C образовывали гель. Латексы с пластичным полимером (партия Б) менее способны к гелеобразованию, оно происходило лишь при стабилизации глобул алкилсульфонатом и смесью, содержащей 0,8 мол. доли АС. Одновременное введение эмульсии амилового спирта и электролита Na_2SO_4 способствовало желатинированию латекса, стабилизированного ОС-20.

Таким образом, изучение коллоидно-химических характеристик позволяет выбрать латекс с необходимыми для целевого использования свойствами. Меняя соотношение ионного и неионного эмульгаторов в смеси, можно обеспечить требуемую теплочувствительность латекса.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Перевод с англ. СПб, изд. «Профессия», 2005 г., 218 с.
2. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии, под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панич, М. Химия, 1974, 224 с.
3. Еркова Л.Н., Чечик О.С. Латексы, Л. Химия, 1983, 223 с.
4. Рейхсфельд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.Л. Практикум по синтетическим каучукам, Л. Химия, 1967, 228с.
5. Вержников В.Н. Дисс. докт. хим. наук, МИТХТ, М. 1993.