

## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА АЛКИЛПИРИДИНИЙ-ГАЛОГЕНИДОВ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АНИОНАКТИВНЫМ ЭМУЛЬГАТОРОМ В ЛАТЕКСЕ

© 2001 г. В.Н. Вережников, Г.Ю. Вострикова, Т.Н. Пояркова

*Воронежский государственный университет*

Изучена зависимость начальной скорости коагуляции ( $\tau_1$ ) разбавленного полистирольного латекса, содержащего эмульгатор тетрадецилсульфат натрия (ТДС) от концентрации вводимых децилпиридинийхлорида (ДПХ), додецилпиридинийбромид (ДДПБ), гексадецилпиридинийбромид (ГДПБ).

Найдено, что в случае ГДПБ конечная точка титрования (максимум на кривых  $\tau_1$ -с) отвечает количественному связыванию ТДС. С уменьшением длины алкильной цепи в молекулах КПАВ максимум смещается в область более высоких концентраций, что обусловлено повышением растворимости образующегося ионного комплекса и снижением адсорбционной активности алкилпиридинийгалогенидов на поверхности частиц латекса.

Взаимодействие катионных ПАВ с анионными эмульгаторами в латексах представляет как самостоятельный интерес, так и с точки зрения выяснения природы и особенностей взаимодействия в более сложных системах ПАВ-полиэлектrolит при флокуляции латексов катионными полиэлектролитами в процессах выделения эмульсионных каучуков [1–3]. В ряде работ [4–7] показано, что такое взаимодействие приводит к образованию нерастворимых недиссоциированных ионных комплексов типа  $R_1^+R_2^-$  ( $R_1^+$  и  $R_2^-$  – соответственно катион и анион, содержащие гидрофобный углеводородный радикал).

Образование комплексов  $R_1^+R_2^-$  в водных растворах АПАВ и КПАВ, поверхностные и объемные свойства водных систем, содержащих соли  $R_1^+R_2^-$  изучались путем измерения равновесного поверхностного натяжения, поверхностного давления [4, 7, 10], методом кондуктометрического титрования [4, 5].

Взаимодействие анионных и катионных ПАВ положено в основу методов количественного определения АПАВ в водных растворах [8] и в латексах [9] путем титрования растворами КПАВ. Точка эквивалентности может быть зафиксирована по изменению поверхностного натяжения, электропроводности, мутности или с помощью индикатора.

В работе [10] дано сравнение трех методов определения додецилсульфата натрия (ДДС) в водных растворах. Первые два – титрование ДДС раствором цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ) с определением конечной точки титрования с помощью ион-селективного электрода или по мутности. Найдено, что первый метод дает неприемлемо большую ошибку

определения (17–42 %). Второй дает удовлетворительные по точности результаты, но оба требуют значительных затрат времени. В качестве более быстрого и надежного предложен третий метод, основанный на построении калибровочной кривой по результатам измерения мутности при введении стандартных растворов ДДС в растворы, содержащие избыток ЦТАБ, при концентрации последнего ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Методы, связанные с измерениями мутности, в обоих рассмотренных в [10] вариантах, не могут быть использованы в случае латексов, т.к. образование нерастворимого ионного комплекса при взаимодействии КПАВ с анионами ПАВ-эмульгатора приводит к коагуляции, сопровождающейся изменением мутности во времени. Однако если учесть, что скорость изменения мутности характеризует скорость коагуляции и что она должна зависеть от степени связывания эмульгатора в нерастворимый комплекс, можно использовать концентрационную зависимость скорости коагуляции для определения конечной точки титрования анионного эмульгатора в латексе катионным ПАВ. При этом можно ожидать существенного влияния длины углеводородного радикала (гидрофобности) молекул катионного и анионного ПАВ на их взаимодействие и положение конечной точки титрования.

В связи с этим в данной работе рассмотрена возможность применения метода “коагуляционного титрования” для количественного определения АПАВ в латексе. Метод заключается в последовательном добавлении возрастающих количеств КПАВ к образ-

цам латекса (разбавление 1:10000) и измерениях начальной скорости коагуляции, в качестве меры которой принимали величину мутности ( $\tau_1$ ), достигаемой за 1 мин. от начала коагуляции [11–13].

Объектом исследования служил латекс полистирола, синтезированный в лабораторных условиях с применением тетрадецилсульфата натрия (ТДС) в качестве эмульгатора (4 масс.% на мономер) и персульфата калия как инициатора. Латекс имел следующие характеристики:

Масс. доля полимера, г/л	319
Поверх. натяжение, мДж/м <sup>2</sup>	68,2
Концентрация эмульгатора, моль/л	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Средний радиус частиц, нм	40,3
Степень адсорбционной насыщенности, %	~37

В качестве катионных ПАВ использовали децилпиридиний хлорид (ДПХ), додецил- и гексадецилпиридинийбромиды (ДДПБ, ГДПБ), очищенные перекристаллизацией из ацетона. ТДС очищен многократной перекристаллизацией из спирта. Исследованные ПАВ не обнаруживали минимума на изотермах поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение определяли по методу отрыва кольца с помощью прибора Дю-Нуи. Концентрацию ТДС в латексе рассчитывали исходя из рецептуры синтеза и по результатам кондуктометрического титрования [9]. Средний размер частиц латекса определяли по методу светорассеяния с расчетом по уравнению Рэлея. Величину мутности определяли с помощью визуального нефелометра НФМ. Величина степени адсорбционной насыщенности глобул латекса была рассчитана, исходя из среднего размера частиц, концентрации полимера и эмульгатора, без учета содержания последнего в водной фазе латекса. (Согласно изотерме поверхностного натяжения тетрадецилсульфата натрия [14], найденному значению  $\sigma$  латекса отвечает концентрация ТДС в водной фазе латекса  $\sim 7 \cdot 10^{-5}$  М, что составляет  $\sim 0,2$  % от его общей концентрации). Величину молекулярной площадки эмульгатора принимали равной  $0,34$  нм<sup>2</sup> [15]. Неорганические электролиты в латексе не содержались.

Электрофоретические измерения проводили методом макроэлектрофореза с помощью прибора, описанного в [11]. Значения  $\zeta$ -потенциала рассчитывали по уравнению Гюккеля, т.к. в условиях нашего опыта величина  $\chi\gamma \approx 1$  ( $\chi$  – обратное значение дебаевского радиуса ионной атмосферы,  $\gamma$  – средний радиус частиц), так что поправочный коэффициент, учитывающий электрофоретическое торможение, должен быть близким к  $2/3$ . Поправкой на электрическую релаксацию пренебрегаем, т.к. при указанном значении  $\chi\gamma$  для электролитов типа 1-1 она должна быть незначительна [16].

На рис.1 приведены кривые зависимости минутной мутности  $\tau_1$  латекса от концентрации ДПХ, ДДПБ, ГДПБ (кривые титрования). Во всех случаях кривые

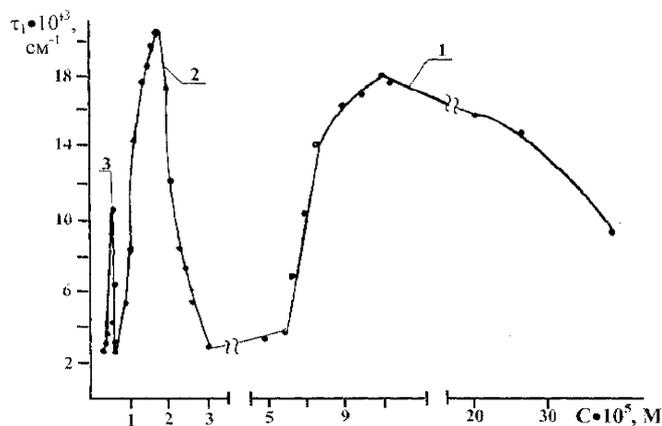


Рис. 1. Зависимость “минутной мутности” ( $\tau_1$ ) латекса от концентрации ДПХ (1), ДДПБ (2), ГДПБ (3)

проходят через максимум, который смещается в сторону более высоких концентраций и становится более размытым с уменьшением длины алкильного радикала КПАВ. Первоначальное возрастание величины  $\tau_1$  указывает на связывание анионоактивного стабилизатора в ионный комплекс, что приводит к снижению поверхностного заряда и потенциала частиц и уменьшению электростатического барьера отталкивания между ними. Точка максимума ( $C_m$ ), по-видимому, отвечает полному связыванию АПАВ и снятию электростатического потенциального барьера отталкивания. Последующее снижение скорости коагуляции свидетельствует о сверхэквивалентной адсорбции катионов алкилпиридиния на поверхности частиц и рестабилизации золя.

Наличие эффекта перезарядки частиц следует из зависимости электрокинетического потенциала частиц ( $\zeta$ ) от концентрации катионных ПАВ (рис.2).

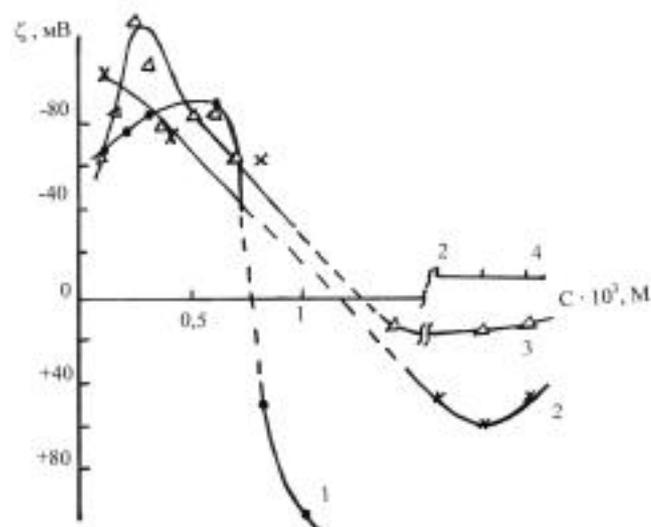


Рис. 2. Зависимость электрокинетического потенциала ( $\zeta$ ) частиц латекса от концентрации катионных ПАВ: 1 – ГДПБ, 2 – ДДПБ, 3 – ДПХ. Верхняя ось абсцисс – для ДПХ. Массовая доля полимера в латексе  $0,5$

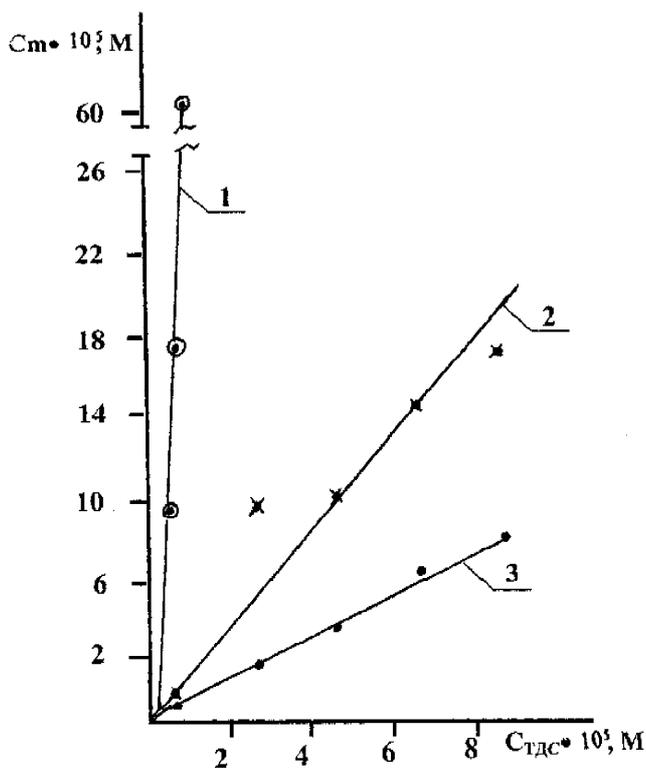


Рис. 3. Зависимость  $C_m$  от концентрации ТДС в титруемом латексе. 1 – ДПХ; 2 – ДДПБ; 3 – ГДПБ

Можно видеть, что с увеличением концентрации КПАВ происходит смещение отрицательного  $\zeta$ -потенциала и переход в область положительных значений  $\zeta$ . Это свидетельствует о нейтрализации поверхностного заряда вследствие связывания потенциалопределяющих анионов ТДС в нерастворимый комплекс с последующей сверхэквивалентной адсорбцией катионов  $R^+$  (перезарядка частиц) и увеличении положительного заряда поверхности.

Обращает на себя внимание смещение максимума кривых титрования (см.рис. 1) в сторону более высоких концентраций с уменьшением длины алкильного радикала КПАВ. В случае ГДПБ величина  $C_m$  практи-

чески равна концентрации ТДС в латексе с учетом разбавления ( $4,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л), тогда как для ДДПБ и ДПХ она значительно выше, чем  $C_{TDS}$ .

На рис. 3 представлена зависимость  $C_m$  от концентрации ТДС в титруемом латексе (образцы получали введением дополнительных количеств ТДС в исходный латекс). Для всех трех КПАВ зависимость  $C_m - C_{TDS}$  линейна, но наклон резко возрастает с уменьшением длины углеводородного радикала КПАВ:

	$C_{10}$	$C_{12}$	$C_{16}$
$C_m/C_{TDS}$ (моль КПАВ/моль ТДС)	26,2	2,2	1,01

Таким образом, в случае ГДПБ происходит количественное оттитровывание ТДС в латексе. Это подтверждается электрофоретическими данными. Согласно рис. 2,  $\zeta$  – потенциал снижается до нуля при  $C_{GDPB} \cong 7,4 \cdot 10^{-3}$  М, что близко к концентрации ТДС в латексе в условиях опыта ( $7,0 \cdot 10^{-3}$  М). В случае ДПХ и ДДПБ требуется многократный избыток КПАВ для полного связывания ТДС.

По-видимому, это объясняется заметным повышением растворимости ионного комплекса с уменьшением длины углеводородного радикала катионного компонента, о чем свидетельствуют значения произведения растворимости (L):

$R_1^+R_2^-$	ГДПБ·ТДС	ДДПБ·ТДС	ДПХ·ТДС
$L \cdot 10^{10}$	0,21	0,42	11,0

Значения L находили путем нефелометрического титрования разбавленных водных растворов ТДС растворами катионных ПАВ до начала повышения мутности (рис. 4). Достоверность полученных результатов подтверждается близостью найденного ( $8,6 \cdot 10^{-11}$ ) и известного ( $8,7 \cdot 10^{-11}$  [17]) значений  $L$   $BaSO_4$ . Для определения  $L$   $BaSO_4$  проводили нефелометрическое титрование раствора хлорида бария ( $10^{-5}$  М)  $10^{-4}$  М раствором сульфата натрия.

В соответствии с концепцией произведения растворимости для практически полного связывания анионов ТДС и достижения максимальной скорости

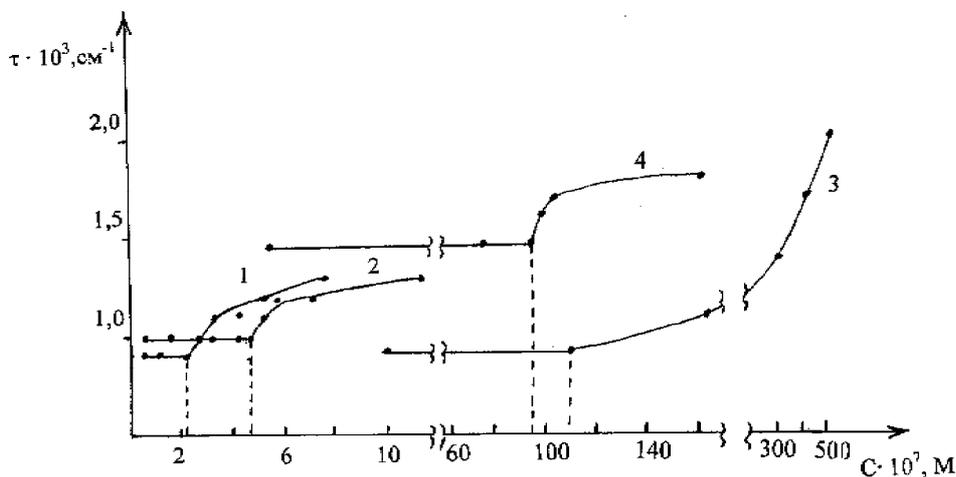


Рис. 4. Нефелометрическое титрование разбавленных водных растворов ТДС : 1 – ГДПБ; 2 – ДДПБ; 3 – ДПХ; 4 – титрование  $BaCl_2$  раствором  $Na_2SO_4$

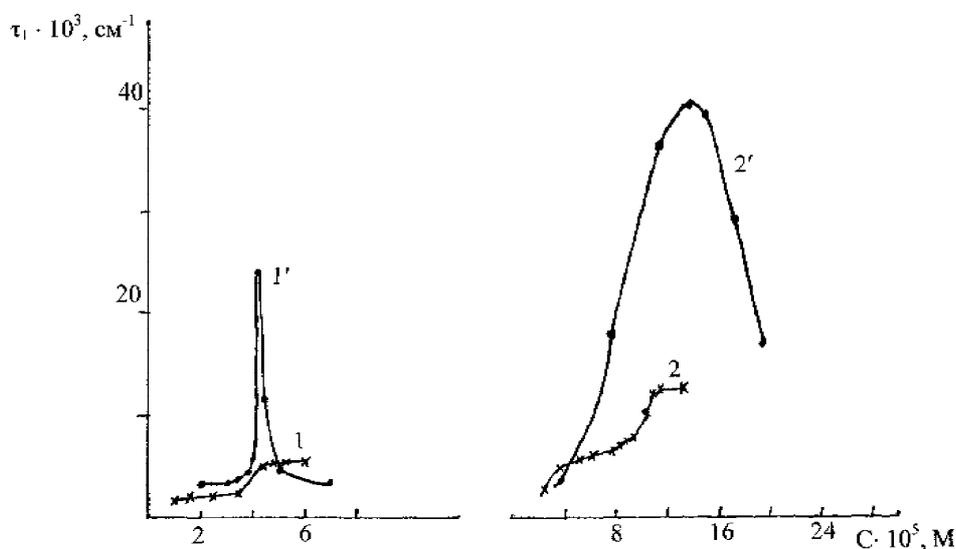


Рис. 5. Нефелометрическое титрование водных растворов ТДС (1,2) и полистирольного латекса (ПСЛ) (1',2') катионными ПАВ: 1,1'– ГДПБ; 2,2'– ДДПБ. Концентрация ТДС  $4 \cdot 10^{-5}$  М

коагуляции потребуются тем больший избыток катионов  $R_1^+$ , чем больше растворимость комплекса  $R_1^+R_2^-$ .

Помимо фактора растворимости должно иметь существенное значение понижение адсорбционной способности ионов  $R_1^+$  на поверхности латексных частиц с уменьшением длины алкильной цепи [17]. При введении в латекс КПАВ с большой длиной цепи и высокой поверхностной активностью (ГДПБ), по-видимому, как и в случае ТДС, происходит практически полная его адсорбция на свободной поверхности глобул, а низкое значение  $L$  обеспечивает количественное связывание компонентов. Уменьшение адсорбционной способности КПАВ и увеличение растворимости комплекса приводят к повышению расхода КПАВ сверх эквивалентного.

Можно ожидать, что значительное разбавление латекса должно приводить к десорбции эмульгатора [11], так что повышение мутности латекса при введении КПАВ может быть обусловлено не только коагуляцией, но и образованием частиц комплекса в объеме водной фазы. Для оценки возможного вклада этого фактора на рис. 5 сопоставлены кривые коагуляционного титрования латекса с кривыми нефелометрического титрования ТДС в водном растворе. В последнем случае мутность образующейся дисперсии несколько возрастала во времени (по-видимому, вследствие агрегативной неустойчивости дисперсии и ее коагуляции), так что, как и в случае латекса, ее измеряли через 1 минуту после введения КПАВ.

На кривых нефелометрического титрования наблюдается излом, при котором мутность достигает наибольшего постоянного значения. Точка излома ( $C_m'$ ) очевидно отвечает полному связыванию ТДС. Как и при коагуляционном титровании, точка  $C_m'$  в случае ГДПБ совпадает с концентрацией ТДС в ра-

створе (см. рис. 5), тогда как для ДДПБ превышает ее, что подтверждает значительную роль фактора растворимости ионного комплекса.

Обращает на себя внимание тот факт, что мутность водных растворов в точке  $C_m'$  при всех исследованных концентрациях ТДС существенно ниже чем в соответствующих образцах латекса. Это указывает на незначительный вклад возможного взаимодействия ПАВ в водной фазе при коагуляционном титровании.

Полученные результаты позволяют заключить, что при коагуляционном титровании латекса, основанном на взаимодействии анионного эмульгатора и КПАВ, существенное значение имеет длина алкильной цепи реагента: с уменьшением длины  $R^+$ , (снижении гидрофобности) повышается отклонение молярного соотношения КПАВ:АПАВ от эквивалентного в конечной точке титрования, что можно объяснить совокупным действием двух факторов: повышением растворимости ионного комплекса  $R_1^+R_2^-$  и снижением адсорбируемости ионов.

Предлагаемый метод коагуляционного титрования может быть положен в основу количественного определения сульфомыл в латексах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 424с.
2. Гаршин А.П., Никулин С.С., Шановалова Н.Н. и др. // Производство и использование эластомеров. 1994. №11. С.2-6.
3. Гаршин А.П., Никулин С.С., Рыльков А.А. и др. // Производство и использование эластомеров. 1995. №6. С.14-18.
4. Schwuger M.J. // Koll. Z. Z. Polym. 1971. В. 243. N 2. S. 129.

5. *Mukhayer G.I., Davis S.S.* // J. Coll. Int. Sci. 1975. V. 53. N 2. P. 224.
6. *Goralczyk D., Waligora B.* // J. Coll. Int. Sci. 1981. V. 82. N 1. P. 1.
7. *Lukassen-Reynders E.H., Lukassen J., Giles D.* // J. Coll. Int. Sci. 1981. V. 81. N 1. P. 150.
8. *Закупра В.А.* Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ. М.: Химия, 1977.
9. *Вережников В.Н., Гермашева И.И., Чивикова Л.С., Христич Л.Ф.* В сб. Латексы. Воронеж: Изд-во ВГУ. 1975. С.74.
10. *Fielden M.L., Claesson P.M.* // J. Coll. Int. Sci. 1998. V. 198. N.
11. Коллоидная химия синтетических латексов/ Нейман Р.Э., Киселева О.Г., Егоров А.К., Васильева Т.М. Воронеж: изд-во воронежского ун-та, 1984.
12. *Ottewil R.H., Show J.N.* // Disc. Far. Soc. 1966. V. 42. N 1. P. 154.
13. *Gregory J.* // J. Coll. Int. Sci. 1973. V. 42. N. 2. P. 448.
14. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. Абрамзона А.А. и Гаевого Г.М. : Химия, 1979. С.30.
15. *Нейман Р.Э.* Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж, 1984. 236.
16. *Кройт Г.Р.* Наука о коллоидах. М.: ИЛ. 1955.
17. Краткий справочник химика / Под ред. Куриленко Д.Д. Киев: Наукова думка, 1965.
18. *Connor P., Ottewil R.* // J. Coll. Int. Sci. 1971. V. 37. N. 3. P. 642.