

УДК 678.021.1:541.18.05

КАТИОННЫЙ ЛАТЕКС, ПОЛУЧЕННЫЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО МОНОМЕРА-ЭМУЛЬГАТОРА НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2003 г. В.Н. Вережников, В.В. Болотова, О.А. Стребкова, В.А. Кузнецов

Воронежский государственный университет

Получен поверхностно-активный мономер ПАМ – продукт кватернизации диметиламиноэтилметакрилата додецилбромидом и исследованы его поверхностно-активные и эмульгирующие свойства. Синтезирован латекс сомономера стирола и ПАМ, имеющий положительно заряженные частицы ($\zeta=+16$ мВ). Найдено, что полученный латекс по своим характеристикам близок к латексам, получаемым традиционным путем, но практически не содержит эмульгатора в водной фазе. Показано, что устойчивость латекса к коагуляции галогенидами калия уменьшается с увеличением размера аниона от Cl⁻ к I⁻. Плотность поверхностного заряда имеет величину, характерную для латексов, полученных традиционным путем.

ВВЕДЕНИЕ

Латексы с положительно заряженными частицами находят все большее практическое применение, например, в дорожном строительстве как компоненты латексно-битумных эмульсий [1], в качестве замасливателей стеклянного волокна [2], как проклеечное средство для повышения механических свойств, водостойкости и непрозрачности бумажного листа [3]. Существующая потребность в катионных латексах покрывается исключительно импортом, так что разработка методов синтеза, исследование коллоидно-химических свойств и агрегативной устойчивости таких латексов является актуальной задачей.

Наметились различные направления, по которым идет разработка методов получения катионных латексов. Одно из них – традиционный синтез методом эмульсионной полимеризации (ЭП) с применением коллоидных ПАВ-эмульгаторов (катионного типа). Однако катионные ПАВ имеют ограниченное применение в качестве эмульгаторов эмульсионной полимеризации, так как не обеспечивают необходимой стабильности реакционной системы и конечного латекса. Большой интерес представляет метод получения латексов с использованием поверхностно-активных мономеров (ПАМ) [4-6], в том числе катионного типа [4-8]. Этот метод обладает определенными преимуществами. В [4-8] показано, что применение ПАМ позволяет обеспечить высокую скорость полимеризации, повышение стабильности латекса при синтезе и хранении, резкое снижение содержания эмульгатора в водной фазе латекса. В ка-

честве катионных ПАМ исследовались производные пиридина [8], кватернизованные производные алкиловых эфиров аминокислоты [7,8]. Представляется перспективным получение катионных ПАМ для эмульсионной полимеризации на основе известного промышленного продукта диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ), который находит применение, в частности для модифицирования свойств эмульсионных каучуков и пропиточных латексов, является активным реакционноспособным мономером [9]. Путем кватернизации ДМАЭМ галлоидными алкилами могут быть получены поверхностно-активные катионные продукты, сочетающие в себе свойства мономеров и эмульгаторов.

Цель данной работы – получение на основе ДМАЭМ катионного ПАМ с большой длиной алкильного радикала (C₁₂), синтез и исследование свойств катионного латекса сополимеризации стирола и ПАМ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ДМАЭМ производства фирмы «Метакор» (г. Ярославль) отвечал техническим условиям (ТУ 38.403226-89), дополнительной очистке не подвергался. Додецилбромид синтезирован в лабораторных условиях, перегнан под вакуумом. Стирол высокой степени очистки – продукт производства СК (ОАО «Воронежсинтезкаучук»).

Поверхностное натяжение измеряли методом отрыва кольца с помощью прибора Дю-Нуи [10]. Средний радиус латексных частиц определяли методом светорассеяния [10] с расчетом по уравнению Релея. Оптическую плотность измеряли с по-

мощью фотоэлектроколориметра ФЭК-56. Величину мутности определяли с помощью визуального нефелометра НФМ, калиброванного по прилагаемому к нему стандарту. Вязкость растворов измеряли на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-1 в стеклянном термостате при $20^{\circ} \pm 0,1^{\circ} \text{C}$. Плотность латекс определяли пикнометрическим методом. Электрофоретическую подвижность частиц 1%-го латекса определяли методом макроэлектрофореза на приборе Чайковского [11]. Величину электрокинетического потенциала (ζ) рассчитывали по результатам измерения электрофоретической подвижности. В качестве контактной жидкости использовали раствор H_2SO_4 с такой концентрацией, при которой электропроводности латекса и жидкости равны. Электропроводность измеряли с помощью кондуктометра Т N 5721. Интерферометрические измерения проводили с помощью жидкостного интерферометра ИТР-2 (кювета 40 мм).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАМ

Для получения катионного поверхностно-активного мономера (ПАМ) провели кватернизацию ДМАЭМ додецилбромидом по методике [12].

Смесь, состоящую из 60,9 ммоль (10,26 мл) ДМАЭМ и 68,9 ммоль (16,51 мл) ДДБ, 3 мл ацетонитрила и 2 мл хлороформа нагревали при $t=60^{\circ}\text{C}$ в течение 7 часов. Полученный продукт кватернизации (КП-12/Вг) осаждали диэтиловым эфиром, растворяли в хлороформе, осаждали этилацетатом и проводили эвакуацию растворителя в вакууме. Получили розово-коричневые кристаллы, растворимые в органических растворителях и малорастворимые в воде (предел растворимости составил $\sim 2,5 \text{ г}$ в 100 мл воды).

Исследовали поверхностно-активные и эмульгирующие свойства кватернизованного продукта (КП-12/Вг). Изотерма поверхностного натяжения его водных растворов (рис.1) имеет вид, типичный для коллоидных ПАВ. Наименьшее и постоянное значение σ ($\sim 40 \text{ мДж/м}^2$) достигается при концентрации $\sim 6 \times 10^{-3} \text{ М}$, что отвечает критической концентрации начала мицеллообразования (ККМ). Для подтверждения мицеллообразующей способности КП-12/Вг и уточнения величины ККМ использовали интерферометрический метод опреде-

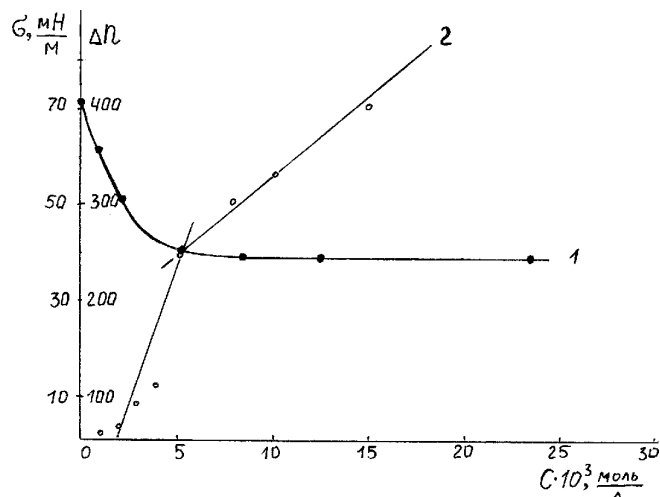


Рис. 1. Концентрационная зависимость результатов тензиометрических (1) и интерферометрических (2) измерений водных растворов КП-12/Вг.

ления ККМ [13]. Наличие излома на кривой Δn -C (где Δn - разность показателей преломления раствора и растворителя) (см. рис.1) указывает на наличие мицеллообразования в растворах К П-12/Вг. Найденная величина ККМ (5 ммоль/л) более чем в 2 раза меньше, чем ККМ известных катионных ПАВ с равной длиной алкильной цепи- бромидов додециламмония (12 ммоль/л) и додецилтриметиламмония (15 ммоль/л) [14].

На основании изотермы $\sigma(C)$ найдены адсорбционные характеристики КП-12/Вг на поверхности раздела водный раствор-воздух.

Поверхностную активность G определяли как произведение констант a и b уравнения Шишковского $\Delta\sigma = a \ln(1+bc)$, где $\Delta\sigma$ – разность поверхностного натяжения раствора и растворителя. Значения a и b находили графическим путем, используя приближенную линейную форму этого уравнения: $\Delta\sigma = a \ln C + a \ln b$ (рис.2). Рассчитали также значение предельной адсорбции («ёмкости монослоя») A_{∞} и площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое («молекулярную площадку» ПАВ) S_{∞} с помощью известных соотношений: $a = RT A_{\infty}$; $S_{\infty} = 1/(A_{\infty} N)$ (где N - число Авогадро). Результаты приведены в табл. 1.

Представленные в табл.1 величины имеют значения, характерные для типичных коллоидных

Таблица 1

Коллоидно-химические характеристики поверхностно-активного мономера КП-12/Вг

ККМ, моль/л	a , мДж/м ²	$b=K^{(*)}$, м ³ /моль	G , мДж·м/моль	A_{∞} , моль/м ²	S_{∞} , нм
$5 \cdot 10^{-3}$	6,9	8,8	60,9	2,9	0,57

(*) K – константа адсорбции в уравнении мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

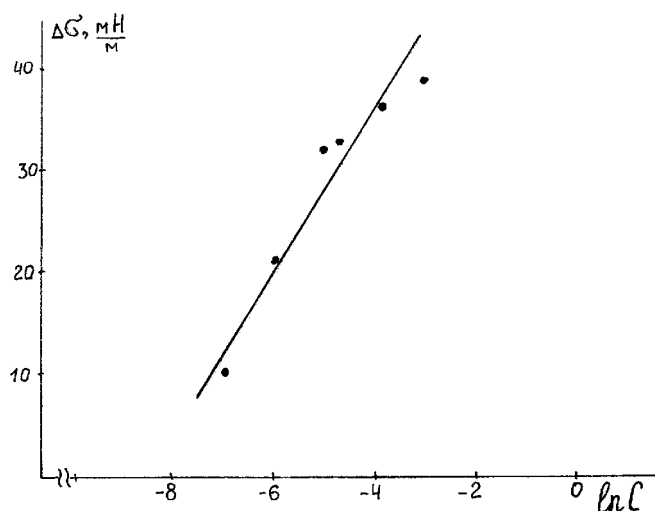


Рис. 2. Зависимость величины снижения поверхностного натяжения растворов от логарифма концентрации КП-12/Вг

ПАВ. Обращает на себя внимание, что величина S_{∞} заметно выше, чем известные значения молекулярной площадки для ПАВ с прямой углеводородной цепью. Это обусловлено особенностями строения и большим размером сложноэфирной группировки, связанной с гидрофильной ионогенной группой данного ПАМ.

Для оценки эмульгирующей способности определяли время полурасслоения ($\tau_{1/2}$) эмульсий толуол-водный раствор КП-12/Вг (1:1) в зависимости от концентрации ПАМ в водной фазе (рис.3). При концентрации растворов КП-12/Вг ниже ККМ эмульсии разрушаются практически мгновенно, в области $C > \text{ККМ}$ повышение концентрации растворов приводит к стабилизации эмульсий, о чем свидетельствует резкое повышение $\tau_{1/2}$.

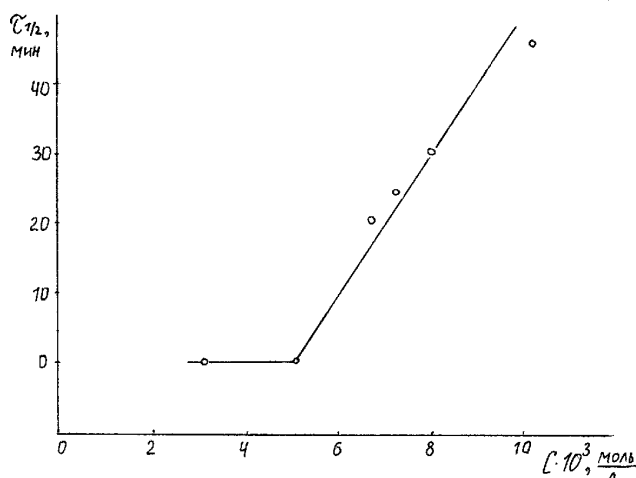


Рис. 3. Зависимость времени полурасслоения эмульсий раствор КП-12/Вг-толуол от концентрации растворов КП-12/Вг

Визуальные наблюдения по методике [13] показали, что в исследованной области концентраций ультрамикродиспергирования не наблюдается.

Представленные выше результаты показывают, что полученный продукт кватернизации ДМАЭМ является типичным коллоидным ПАВ-эмульгатором и позволяет предположить, что он может эффективно стабилизировать полимеризационную систему в процессе эмульсионной полимеризации и вместе с тем благодаря наличию в молекуле остатка акриловой кислоты должен играть роль катионного мономера, входя в состав макромолекулярных цепей и сообщая положительный заряд частицам латекса.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАТЕКСА

Используя КП-12/Вг в качестве эмульгатора и сомономера и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора, синтезировали полистирольный латекс по следующему рецепту:

	Масс. ч.
Стирол	100
Раствор H_2SO_4 с рН=3,5	200
КП-12/Вг	5
ДАК ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л мономера)	0,9

Синтез проводили в стеклянной круглодонной колбе, снабженной термометром и мешалкой и подогреваемой на водяной бане.

Водную фазу (раствор кислоты и эмульгатора) нагревали до $55^\circ C$, после чего производилась загрузка стирола. После нагрева эмульсии до $60^\circ C$ постепенно вводили инициатор, предварительно растворенный в небольшом количестве стирола. Процесс полимеризации продолжался в течении 3,5 часов, при этом поддерживали температуру $65^\circ C$. После первого часа полимериза-

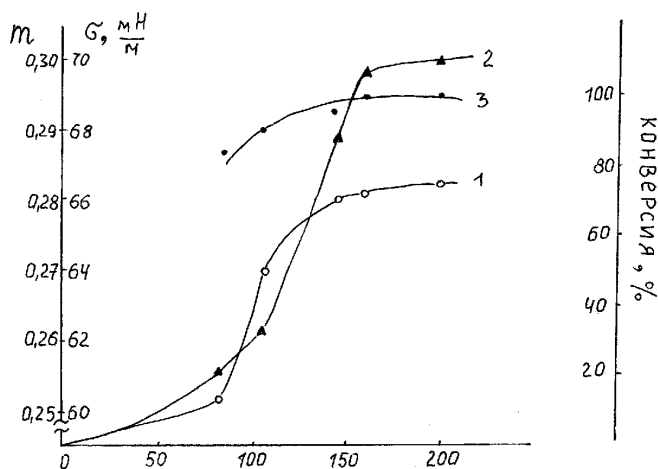


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения σ (1), массовой доли полимера m (2) и конверсии (3) катионного полистирольного латекса от времени

ции каждые 30 минут пипеткой отбирали 1 мл реакционной смеси и измеряли поверхностное натяжение, после чего определяли массовую долю (m) образовавшегося полимера путем высушивания образца под инфракрасной лампой и рассчитывали конверсию. Результаты представлены на рис.4.

Из данных рис.4 следует, что полимеризация практически завершается за ~3,5 ч (глубина конверсии достигает 100%). При этом поверхностное натяжение возрастает со временем и достигает значения (66,8 мДж/м²), близкого σ воды. При указанном значении σ , судя по кривой $\sigma(C)$ (см. рис.1), остаточная концентрация ПАМ в водной фазе составляет $\sim 0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Согласно приведенной ниже рецептуре эмульсионной системы, исходная концентрация КП-12/Вг в водной фазе составляла $4,05 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Таким образом, к концу полимеризации содержание ПАМ в водной фазе составило не более ~1%, т.е. ПАМ расходуется практически полностью.

Изучены коллоидно-химические свойства полученного латекса и устойчивость к коагулирующему действию электролитов.

Средний радиус частиц (r) рассчитывали по уравнению Релея [10]. Величину ζ рассчитывали по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, т.к. в

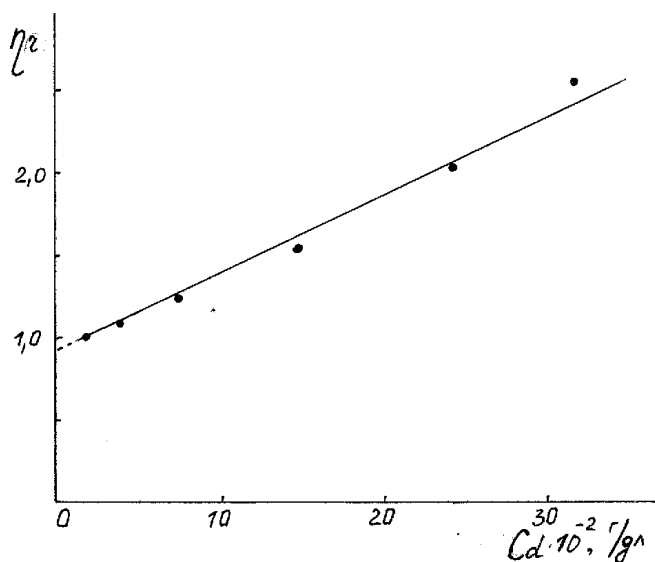


Рис. 5. Зависимость относительной вязкости от концентрации полимера в латексе

условиях опыта значение безразмерного параметра χr (χ – обратная величина эффективной толщины двойного электрического слоя) была >1 ($=8,2$), так что поправкой на электрофоретическое торможение пренебрегли. Толщину гидратной оболочки на латексных частицах (Δ) находили вискозиметрическим методом [10] по уравнению $\Delta = r (K - 1)^{1/3}$, где $K = \phi^* / \phi_0$ – коэффициент гидратации; ϕ_0 и ϕ^* – соответственно, истинная и эффективная объемные доли дисперсной фазы. Для определения ϕ нашли зависимость относительной вязкости η_r от концентрации полимера в латексе C_d (рис.5). В изученном интервале концентраций зависимость $\eta_r(C_d)$ линейна, поэтому величину ϕ^* (при $C_d = 10^{-2}$ г/дл) рассчитывали по уравнению Эйнштейна.

Полученные характеристики латекса приведены в табл. 2.

Можно видеть, что полученный латекс по своим характеристикам близок к латексам, получаемым традиционным путем (с применением непolyмеризующихся ПАВ-эмульгаторов). Обращает на себя внимание повышенное значение σ (что, как уже отмечалось, обусловлено почти полным вхождением ПАМ в состав полимера) и довольно низкое значение (положительного) ζ -потенциала. Последнее можно объяснить более высокой адсорбционной способностью противоионов Vg^- (что способствует сжатию диффузной ионной атмосферы вокруг частиц) по сравнению с противоионами отрицательно заряженных латексов (обычно это катионы Na^+ , Ka^+), которые имеют меньший размер частиц и более гидратированы, чем анионы галогенов.

В случае латекса, полученного с применением ионного сомономера-эмульгатора, представляет интерес вопрос о распределении его звеньев (в составе макромолекул) между поверхностным слоем и объемом частиц. Можно ожидать, что гидрофильные катионные группы макромолекул сомономера будут преимущественно локализованы на поверхности раздела частица-водная фаза. Для проверки этого предположения использовали предложенный ранее [15] метод коагуляционного титрования, основанный на изучении зависимости скорости коагуляции разбавленного ла-

Таблица 2

Коллоидно-химические характеристики латекса

Масс. доля сухого вещества, %	γ , мДж/м ²	pH	Средний радиус частиц, нм	Толщина гидратной оболочки D , нм	τ , мВ
29,8	66,8	7,0	62	8,2	+16

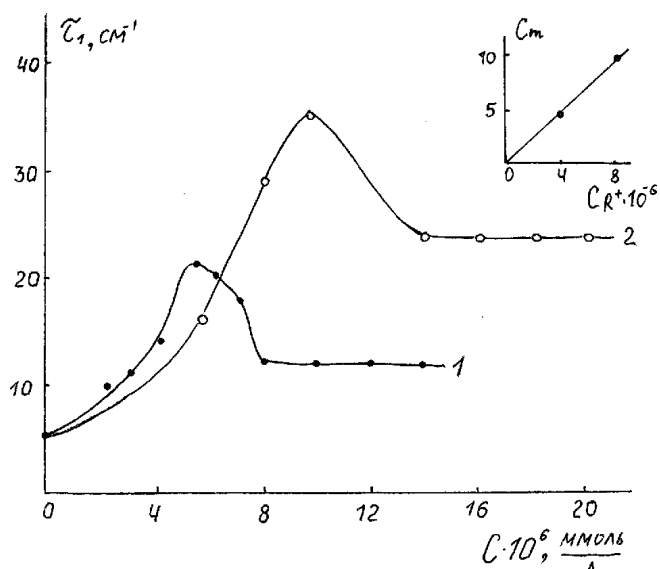


Рис. 6. Коагуляционное титрование латекса растворами гексадецилсульфата натрия при разбавлении латекса в 10^4 (1) и $5 \cdot 10^3$ (2) раз. а-Зависимость C_m от концентрации в латексе катионных групп

текса от концентрации введенного ПАВ с противоположно заряженным поверхностно-активным ионом. В [16] показано, что при большой длине алкильной цепи ПАВ-титранта (C_{15} - C_{16}) максимум на кривой этой зависимости наблюдается при молярном соотношении анионных (R^-) и катионных (R^+) групп, равном единице, т.е. происходит полное взаимное связывание ПАВ в нерастворимый ионный комплекс ($R^- \cdot R^+$).

Проведено коагуляционное титрование полученного нами латекса (при разбавлении 10^4 и $5 \cdot 10^3$ раз) растворами гексадецилсульфата натрия ГДС (рис.6). Кривые титрования имеют выраженный максимум (C_m), который смещается в сторону более высокой концентрации титранта при уменьшении разбавления (т.е. при повышении содержания в латексе катионных групп C_{R^+}). Значения C_m лежат на прямой, выходящей из начала координат (рис.6а), а наклон этой прямой близок к единице (равен 1,2). Это дает основание считать, что практически все катионные группы доступны для титрования, т.е. расположены в поверхностном слое частиц (как отмечено выше, небольшая часть их (~1%) остается в водной фазе).

Учитывая полученный результат, можно приближенно оценить плотность размещения катионных групп на поверхности раздела частица-среда. Используя известные соотношения [10] и полученные значения радиуса частиц, плотности полимера, концентрации ПАВ и дисперсной фазы, нашли, что средняя площадь (A_s), приходящаяся на одну катионную группу, составляет $\sim 0,45 \text{ nm}^2$, что дает

значение поверхностной плотности электрического заряда $\sigma_e = 35,5 \text{ мкКл/см}^2$. Полученные значения близки к величинам $A_s (0,33 \text{ nm}^2)$ и $\sigma_e (49,1 \text{ мкКл/см}^2)$, найденным для латекса сополимера стирола с анионным сомономером метакриловой кислоты [17]. В обоих случаях плотность размещения ионогенных групп на поверхности частиц того же порядка, что плотность упаковки молекул (ионов) ПАВ в насыщенных или близких к насыщению адсорбционных слоях частиц латексов, полученных традиционным методом [18].

Для оценки устойчивости латекса к коагулирующему действию электролитов определены значения порогов быстрой коагуляции (ПБК) при введении солей (1-1-электролитов) с различными коагулирующими ионами (KCl, KBr, KI). Значения ПБК определяли с помощью кривых зависимости начальной скорости коагуляции (за меру которой принимали «минутную» мутность τ_1 [10]) от концентрации электролита C. Полученные кривые (рис.7) показывают, что величины ПБК (ммоль/л) для KCl (165), KBr (129), KI (42) заметно уменьшаются с увеличением размера коагулирующего иона ($Cl^- > Br^- > I^-$). Это можно объяснить повышением адсорбционной способности от Cl^- к I^- , что способствует вхождению противоионов в плотную (штерновскую) часть и уменьшению толщины диффузной части двойного электрического слоя, благодаря чему в этом ряду увеличивается способность электролитов понижать электростатический барьер отталкивания.

Используя известное соотношение, вытекающее из теории ДЛФО [10]

$$A = 1,32 \cdot 10^{-18} \frac{d \lg W / d \lg C}{rz \sqrt{\text{ПБК}}}$$

где A- константа Гамакера; W- коэффициент замедления; z- валентность коагулирующего иона,

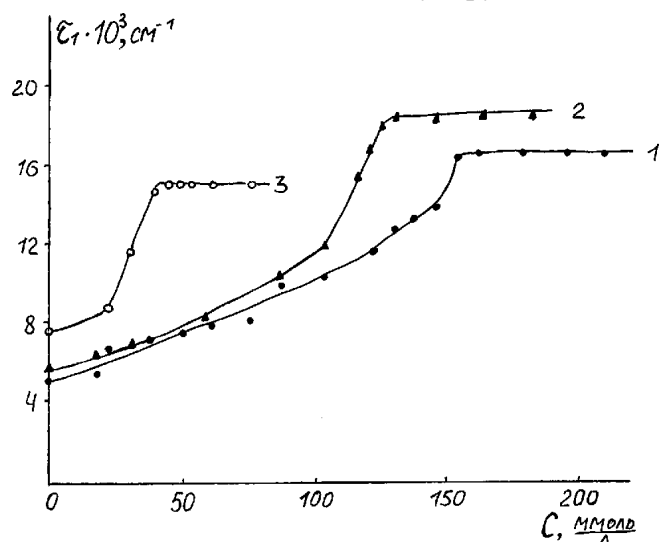


Рис. 7. Зависимость «минутной мутности» (τ_1) латекса от концентрации KCl (1), KBr (2), KI (3)

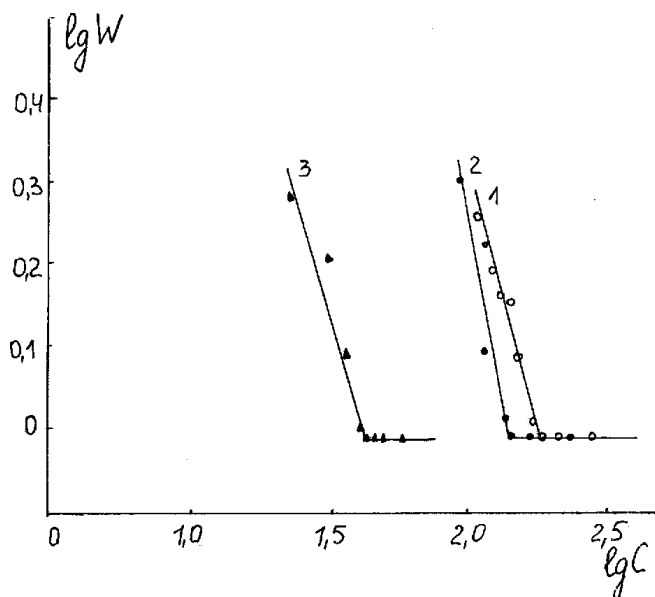


Рис. 8. Логарифмическая зависимость коэффициента замедления (W) от концентрации электролитов KCl (1), KBr (2), KI (3)

рассчитали значение константы Гамакера, характеризующей влияние природы фаз на энергию их взаимного притяжения под действием вандерваальсовых сил. Величину коэффициента замедления в области медленной коагуляции находили по формуле $W = \tau_{1,\infty} / \tau_1$ [10], где $\tau_{1,\infty}$ – предельное значение минутной мутности при $C = \text{ПБК}$. В двойных логарифмических координатах зависимости $W(C)$ линейны (рис.8). По наклону прямых находили значения производной $d \lg W / d \lg C$. Значения величины A , рассчитанные по результатам коагуляции солями KCl, KBr и KI составили соответственно $5,5 \cdot 10^{-21}$; $1,7 \cdot 10^{-21}$ и $6,0 \cdot 10^{-21}$ Дж. По данным различных авторов, значения константы Гамакера для полистирола, найденные из опытов по коагуляции латексов с обычными эмульгаторами, составляют $(1-11) \cdot 10^{-21}$ [19], $(2,2-6,0) \cdot 10^{-21}$ [20] Дж. Полученные нами значения A лежат в указанных пределах. Таким образом, можно считать, что наличие химически связанных катионных групп при указанной выше поверхностной плотности не приводит к существенному изменению энергии взаимного притяжения частиц полистирольного латекса при коагуляции электролитами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудь М.И., Силин М.А., Гаевой Е.Г. и др. Поверхностно-активные вещества – наука и производство. Сборник тезисов докладов XI конференции (г. Шебекино, 2003). Белгород, 2003. С.64.

2. Пат. РЖХим. – 1998. – №9. – Ф57П
3. Inoue M., Alince B. // Int. Pap. and Coat. Chem. Symp. Ottawa, 1996. №11. P.199-124.
4. Малокова Е.Б., Несмелова С.Б., Грицкова И.А. и др. // ДАН СССР. 1985. Т.284. №6. С.1420.
5. Куркина Т.И. Эмульсионная сополимеризация изопрена и стирола с поверхностно-активными мономерами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1988. 24с.
6. Наумова С.В. Синтез латексов различной природы в присутствии поверхностно-активных мономеров. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1989. 24с.
7. Орлов Ю.Н., Егоров В.В., Zubov V.П. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т(Б)28. №1. С.69.
8. Малокова Е.Б., Наумова С.В., Грицкова И.А. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1991. Т(А)33. №7. С.1469.
9. Аскарлов М.А., Мухитдинова Н.А., Назаров А.С. Полимеризация аминоктилмедакрилатов. Ташкент, 1977. 176с.
10. Нейман Р.Э., Киселева О.Г., Егоров А.К., Васильева Т.М. Коллоидная химия синтетических латексов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 196 с.
11. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. М., 1974. 184 с.
12. Leddet C., Fisher A., Brembilla A., Lochon P. // Polymer Bulletin. 2001. V. 46. P. 75-82.
13. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж: Изд-во ВГУ. 1984. 224 с.
14. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого : Химия, 1979. С. 30.
15. Вережников В.Н., Вострикова Г.Ю., Пояркова Т.Н. Поверхностно-активные вещества и препараты на их основе. Сборник тезисов докладов X конференции. Белгород, 2000. С. 19.
16. Вережников В.Н., Вострикова Г.Ю., Пояркова Т.Н. // Вестник ВГУ. Воронеж. 2001. №2. С. 24-28.
17. Ono H., Jidai E., Shibayama K. // Koll. Z.Z. Polym., 1977, V. 255. №2. P. 105-110.
18. Нейман Р.Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж, 1984. 236 с.
19. Ottewill R. H., Shaw J. N. Disc. Farad. Soc., 1966. V. 42. P. 154.
20. Kitahara A., Ushiyama H. Ibid., 1973. V. 43. P.73.