

ХИМИЧЕСКАЯ АГЛОМЕРАЦИЯ ЧАСТИЦ АДСОРБЦИОННО-НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАТЕКСОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОКАРБОКСИЛИРОВАННОГО АГЕНТА

Е. А. Гринфельд, Л. К. Хватова, М. А. Журихина, Л. А. Корыстина,
В. Н. Вережников, А. Е. Текучева

*Воронежский филиал ФГУП «Научно-исследовательский институт СК»,
ОАО «Воронежсинтезкаучук»,
Воронежский государственный университет*

Исследована химическая агломерация адсорбционно-ненасыщенных полибутадиеновых, бутадиен-стирольных и др. латексов. Показана высокая эффективность агломерирующего действия карбоксилированного бутадиен-метилметакрилатного латекса. Дана оценка коллоидно-химических свойств агломерированных латексов, кинетики агломерации, произведен расчет степени агломерации, насыщенности поверхности частиц эмульгатором и карбоксилат-ионами.

При производстве пенорезины и некоторых видов клеев необходимым условием является применение латекса с концентрацией полимера 60—66%. Высокая концентрируемость латексов обеспечивается в производственных условиях путем принудительной агломерации мелких частиц в латексах [1]. Если частицы не подвергнуть агломерации, то латекс при упаривании переходит в пастообразное состояние уже при концентрации полимера ~ 45%.

Для получения высококонцентрированных латексов с концентрацией более 60% средний диаметр их частиц должен превышать 200—250 нм. В принципе, техника эмульсионной полимеризации позволяет производить латексы с таким диаметром частиц, однако обычно это сопряжено с чрезмерным замедлением процесса полимеризации. Поэтому предпочитают получать при полимеризации латекс с размером частиц 60—90 нм и затем проводить агломерацию частиц в латексе, увеличивая их диаметр.

Известны различные методы агломерации [2], которые во всех случаях сводятся по существу к регулируемой дестабилизации латексных частиц с последующим их слиянием и стабилизацией. Промышленное применение нашли методы агломерации под давлением и при замораживании-оттаивании. Однако эти методы сложны в технологическом отношении, и, кроме того, агломерация при этих воздействиях сопровождается не только возрастанием средней величины частиц от 70—80 до 250—260 нм, но и значительным расширением их распределения по размерам. Простой в технологическом отношении метод «химической» агломерации водорастворимы-

ми полимерами не получил широкого промышленного применения вследствие плохой управляемости и длительного «последствия» — продолжающейся агломерации (вплоть до коагуляции) при хранении латекса после его концентрирования.

В работе [3] показана принципиальная возможность химической агломерации частиц путем использования в качестве агломерирующего агента карбоксилсодержащего латекса. Данные о промышленной реализации подобных процессов до настоящего времени отсутствуют. Между тем такой метод привлекателен вследствие простоты и возможности устранения эффекта дестабилизирующего «последствия»: формирование на частицах реагента (зародышах агломерации) оболочки из агломерированных частиц основного латекса должно препятствовать дальнейшему нарушению его агрегативной устойчивости.

Представляется целесообразным проведение систематических исследований закономерностей и механизма химической агломерации под действием карбоксилированных латексов с целью научного обоснования промышленного применения этого метода.

В данной работе представлены результаты исследования процесса химической агломерации некоторых промышленных латексов с использованием в качестве агломерирующего агента латекса БМК. Это разработанный в Воронежском филиале ФГУП «НИИСК» высококарбоксилированный латекс сополимера бутадиена, метилметакрилата и метакриловой кислоты, отличающийся применением при синтезе повышенных дозировок регулятора моле-

Коллоидно-химические свойства латексов

Марка латекса	Состав сополимера, %	Массовая доля сухого вещества, %	Эмульгатор	Поверхностное натяжение, мН/м	pH	Средний диаметр частиц, нм
СКС-30	Стирол-30 Бутадиен-70	21	Парафинат + дрезинат калия	67	9.5	88
ПБД	Бутадиен-100	22	Парафинат + дрезинат калия	65	10	77
БВХ	Бутадиен-90 Винилиден- хлорид-10	43	Парафинат калия	60	9.7	125

кулярной массы *трет*-додецилмеркаптана (ТДМ), что обеспечивает наличие коротких сополимерных цепей и их высокую молекулярную подвижность.

Известно, что важным условием эффективности процесса агломерации является достаточно низкая адсорбционная насыщенность агломерируемого латекса. Поэтому в качестве объектов исследования взяты образцы латексов с высоким поверхностным натяжением. Характеристика исследованных образцов приведена в табл. 1.

Латексы СКС-30 и ПБД — полупродукты производства каучуков с конверсией ~ 70%, что обеспечивает отсутствие поперечных сшивок в полимере и сохранение необходимых физико-механических свойств. БВХ представляет собой товарный латекс со степенью конверсии 100%.

Средний размер частиц исходных и агломерированных латексов определяли по методу светорассеяния с использованием зависимости оптической плотности от длины волны [4]. Поверхностное

натяжение измеряли с помощью прибора Дю-Нуи. Для измерения pH использовали иономер универсальный ЭВ—74.

Исследовалось влияние дозировки вводимого агломерирующего агента на средний размер частиц и поверхностное натяжение латексов. Испытуемые образцы смешивали с рассчитанным количеством латекса БМК и выдерживали при комнатной температуре в течение 4 суток, после чего измеряли поверхностное натяжение и средний размер частиц. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

Из графика на рис. 1 видно, что средний диаметр частиц агломерируемых латексов увеличился примерно в два раза, причем максимальное значение размера агломератов для латекса ПБД составляет 219 нм при дозировке БМК 0.75 м. ч., для БВХ — 250 нм при 0.5 м. ч. БМК и для СКС-30 — 260 нм при 1.5 м. ч.

При агломерации наблюдается снижение поверхностного натяжения латексов (см. рис. 2) вследс-

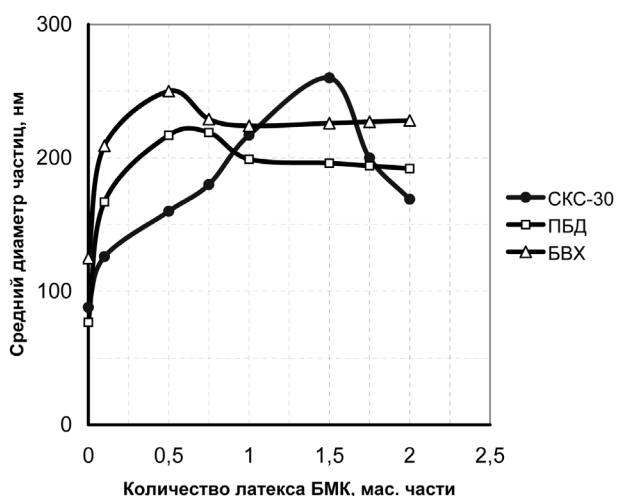


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра частиц латексов от дозировки агломерирующего латекса БМК

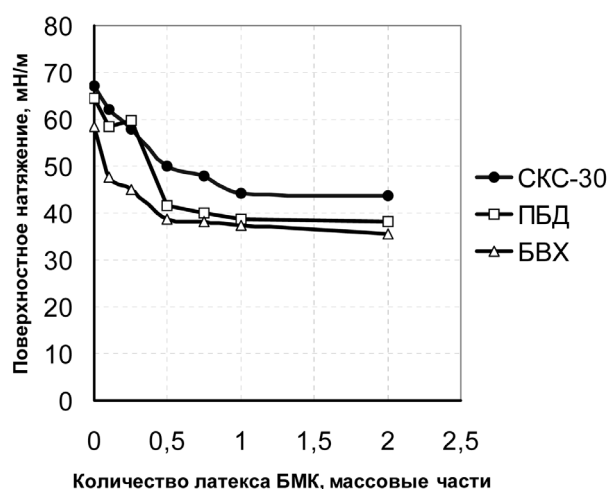


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения латексов от количества агломерирующего латекса БМК

Влияние дозировки агломерирующего БМК-латекса на расчетные характеристики частиц агломерированных латексов

Дозировка БМК, м. ч. на 100 м. ч. полимера	Степень агломерации частиц			Эффективная толщина оболочки частиц, А°			Насыщенность поверхности карбоксилат-ионами и эмульгатором, %		
	ПБД	БВХ	СКС-30	ПБД	БВХ	СКС-30	ПБД	БВХ	СКС-30
0	1.0	1.0	1.0	0	0	0	32.0	52.1	36.8
0.1	10.2	4.7	2.9	0.6	0.7	0.4	70.1	87.9	53.1
0.25	10.1	5.0	3.9	1.4	1.8	1.2	70.6	90.3	58.7
0.5	22.4	8.1	6.0	3.6	4.2	2.7	93.7	100	69.2
0.75	23.1	6.2	8.6	5.5	5.7	4.5	96.2	100	79.1
1	17.4	5.9	15.0	6.6	7.4	7.2	88.9	100	96.9
2	15.5	6.2	7.0	12.6	14.9	11.1	91.1	100	80.1

твие того, что укрупнение частиц приводит к уменьшению суммарной площади поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой и сдвигу адсорбционного равновесия с переходом некоторой части эмульгатора в водную фазу.

Можно предположить, что при введении агломерирующего агента глобулы БМК становятся центрами агломерации, на которых происходит закрепление частиц основного латекса. Последующая коалесценция этих частиц приводит к образованию крупных агломератов, образованных смесью основного и агломерирующего полимеров. Вследствие значительного молекулярного сродства к водной фазе и высокой молекулярной подвижности коротких полимерных цепей высококарбоксилированного реагента (БМК) происходит самопроизвольное перераспределение звеньев этих цепей по объему агломератов с преимущественным выходом их на поверхность раздела фаз. В результате на межфазной поверхности формируется тонкая оболочка из макромолекул высококарбоксилированного полимера, которая сообщает поверхности гидрофильность и дополнительный электрический заряд за счет связанных карбоксилат-анионов. Оба фактора способствуют дополнительной стабилизации образующейся дисперсии с укрупненными частицами и должны приводить к затормаживанию и прекращению агломерации [5].

Используя данные о среднем диаметре агломерированных частиц и составе исходных и агломерированных латексов, были рассчитаны некоторые их характеристики (во всех случаях считая латексы монодисперсными). Степень агломерации находи-

ли как отношение числа частиц в исходных и агломерированных образцах. При расчете толщины оболочки высококарбоксилированного полимера на поверхности агломератов предполагали, что полимер БМК равномерно распределяется между частицами агломерированного латекса и в результате диффузии полностью переходит на их поверхность. Расчет степени насыщенности поверхности частиц эмульгатором и карбоксильными группами связанной метакриловой кислоты проводили, исходя из допущения, что все молекулы ПАВ и звенья МАК находятся на поверхности частиц и их концентрации соответственно в водной фазе и в объеме частиц равны нулю. Использованы следующие значения «молекулярных площадок»: соли жирных кислот — 0.36 нм² [2]; соли канифольных кислот (дрезинаты) — 0.4 нм² [2]; метакриловая кислота — 0.26 нм² [6]. Результаты расчета приведены в табл. 2. Следует подчеркнуть, что значения толщины оболочки частиц необходимо рассматривать как эффективные величины, которые при неполном насыщении поверхности не отражают действительных размеров макромолекул.

Максимальная степень агломерации достигается при дозировке карбоксилированного латекса, обеспечивающей, согласно расчетам, формирование на поверхности агломерированных частиц оболочки в виде мономолекулярного слоя (толщина 0.4—0.5 нм) высококарбоксилированного полимера.

Аналогичные результаты были получены в процессе химической агломерации бутадиен-стирольных (типа БС-30 и БС-65) и бутадиен-нитрильных (типа БН-10 и БН-30) латексов, синтезирован-

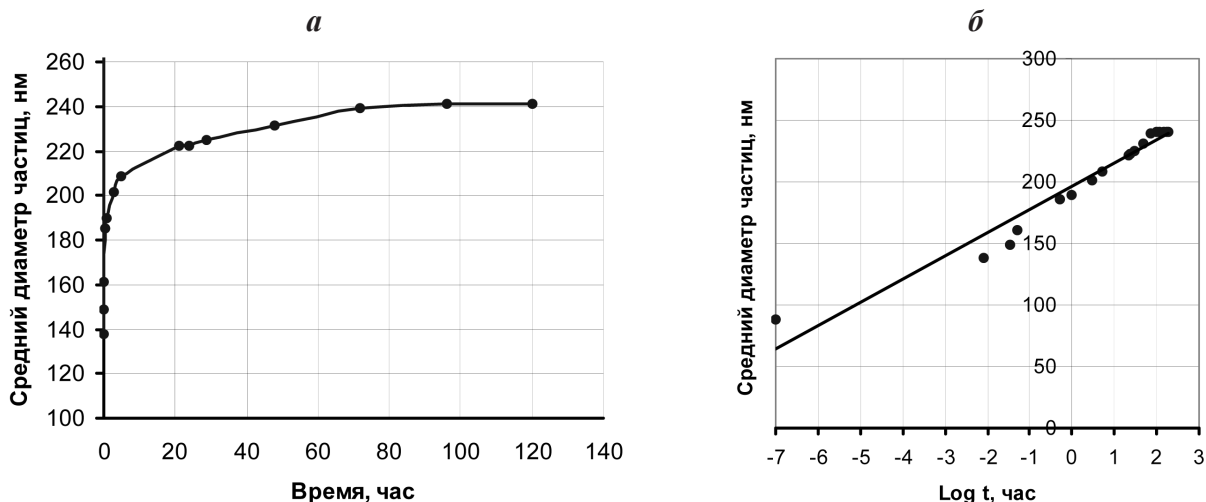


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра частиц латекса СКС-30 от длительности агломерации в простых (а) и полулогарифмических (б) координатах

ных с использованием мыл карбоновых кислот в качестве эмульгатора. Агломерированные латексы имели средний диаметр частиц на уровне 250—300 нм, низкое поверхностное натяжение и высокую механическую стабильность.

Представляло интерес исследовать изменение среднего диаметра частиц, а следовательно, и степени агломерации во времени. Для этого в латекс СКС-30 добавляли 1.5 мас. части агломерирующего агента (БМК), через определенные интервалы времени производили отбор проб агломерированного латекса, стабилизировали их введением 1%-го раствора сульфанола, чтобы предотвратить дальнейший рост частиц, после чего производили измерения размера частиц.

Полученная зависимость среднего размера частиц от времени представлена на рис. 3а. Можно видеть, что скорость роста частиц максимальна в начальный момент и быстро убывает со временем. Так, в течение одного часа после начала агломерации размер частиц увеличивается более чем в два раза (до 190 нм), а в последующие 5 часов возрастает лишь до 208 нм. Через 4 суток рост частиц прекращается. Контрольные измерения через 10 суток подтвердили это. Отсутствие дальнейшего роста частиц в агломерированных образцах отмечено и для других исследованных латексов. Следует отметить, что кинетика роста частиц при агломерации удовлетворительно описывается линейной зависимостью в полулогарифмических координатах (рис. 3б).

Таким образом, полученные результаты показывают возможность химической агломерации

частиц адсорбционно ненасыщенных латексов гидрофобных полимеров с применением в качестве агломерирующего агента гидрофильного высококарбоксилированного латекса с получением стабильных дисперсий, не обнаруживающих эффекта агломерационного последействия.

На основе полученных результатов отработана технология химической агломерации частиц и последующего концентрирования латексов, предназначенных для использования в производстве пенорезины и клеев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение высококонцентрированных латексов с использованием химической агломерации / Е.А. Гринфельд, Л.К. Хватова, М.А. Журихина, Л.А. Корыстина // Сырье и материалы для резиновой промышленности: Тезисы докладов VII Российской научно-практ. конф. резинщиков. — М., 2000. — С. 136.
2. Чечик О.С., Еркова Л.Н. Латексы / О.С. Чечик, Л.Н. Еркова — Л., 1983. — 223 с.
3. Wesslau H. // Makromol. — Chem., 1963. — Bd. 69. — S. 220—240.
4. Нейман Р.Э., Киселева О.Г. и др. Коллоидная химия синтетических латексов. Учебное пособие / Р. Э. Нейман, О.Г. Киселева и др. — Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. — С. 12—15.
5. Затравочная эмульсионная полимеризация на карбоксилсодержащих частицах / Е.А. Гринфельд, Г.С. Тихомиров, М.А. Журихина, Р.В. Стрелец // Тезисы докладов II Всесоюзной конф. «Каучуки эмульсионной полимеризации общего назначения. Синтез, модификация, качество». — М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1988. — С. 18.
6. Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетических латексов / А.В. Лебедев — Ленинград, 1976. — С. 69.