

## ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИЯ ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. Н. Вережников<sup>1</sup>, Ш. В. Крашенинникова<sup>1</sup>, Е. А. Гринфельд<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет

<sup>2</sup>Воронежский филиал ФГУП НИИСК им. акад. С.В. Лебедева

Поступила в редакцию 16.04.2013 г.

**Аннотация.** Изучены некоторые закономерности агломерации латекса SKS-30 АРК в присутствии дисперсии высококарбокислированного сополимера бутадиен-метилметакрилат-метакриловая кислота (БМК-20). Впервые экспериментально показано наличие в агломерирующей системе трех критических порогов коагуляции, отвечающих взаимодействию разнородных частиц и групповой коагуляции отдельных компонентов системы. Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что механизм химической агломерации латексов под действием высококарбокислированного полимера следует рассматривать с позиций теории гетерокоагуляции, развитой Б.В. Дерягиным.

**Ключевые слова:** латекс, агломерация, гетерокоагуляция, карбоксилсодержащие полимеры

**Abstract.** The process of agglomeration of butadiene-styrene latex SKS-30 ARK with butadiene-methyl methacrylate-methacrylic acid (BMK-20) was investigated with optical methods. Three critical concentrations of coagulation was established, one of those corresponds to the interaction of heterogeneous particles and two others – to the group coagulation of identical ones. The obtained results permit to maintain that the mechanism of latex agglomeration by highcarboxylated polymer should be considered taking into account the Deryagin's heterocoagulation theory.

**Key words:** latex, agglomeration, heterocoagulation, carboxyl containing polymers.

В некоторых отраслях промышленности (производство пенорезины, некоторых видов клеев и др.) необходимым условием является применение высококонцентрированных (до 60-65 мас. % полимера), но сохраняющих текучесть синтетических латексов. Это может быть реализовано лишь при большом размере латексных частиц (порядка 200-250 нм), который обычно достигается на практике путем агломерации частиц исходного высокодисперсного латекса. Известны различные способы агломерации, например, замораживанием, действием растворителей полимера, введением водорастворимых высокомолекулярных соединений [1] («химическая агломерация»). В работе [2] предложен своеобразный вариант метода «химической» агломерации, предполагающий использование в качестве агломерирующего агента латекса карбоксилсодержащего полимера. По этому методу, в латекс эластомера (на основе

бутадиена, стирола, акрилонитрила и других неионогенных мономеров) вводится добавка второго латекса, дисперсная фаза которого представляет собой частицы сополимера с высоким содержанием карбоксилатного мономера (обычно - метакриловой кислоты). Малые добавки такой дисперсии (1-3 мас. % на полимер) вызывают агломерацию с образованием агрегативно и седиментационно устойчивой системы со средним диаметром частиц в 2-3 раза больше исходного. Рассматриваемый метод имеет принципиальное отличие от других известных способов агломерации латексных частиц, т. к. предположительно эффект агломерации в этом случае обусловлен взаимодействием частиц, различающихся по природе и электроповерхностным характеристикам (гетерокоагуляцией [3]).

В данной работе была поставлена задача выявить характер влияния различных факторов на эффективность процесса агломерации под действием высококарбокислированного полимера и получить экспериментальное подтверждение

предполагаемого гетерокоагуляционного механизма агломерации.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Агломерации подвергали бутадиен-стирольный латекс СКС-30 АРК (эмульгатор - калиевые мыла жирных и смоляных кислот диспропорционированного талового масла (ОАО «Воронежсинтезкаучук»). В качестве агломерирующего агента использовали латекс высококарбоксилированного сополимера бутадиена, метилметакрилата и метакриловой кислоты БМК-20 (Воронежский филиал НИИСК), при синтезе которого применяются повышенные дозировки регулятора молекулярной массы, что обеспечивает наличие коротких сополимерных цепей и их высокую молекулярную подвижность [1].

Измерения оптической плотности производили на фотоэлектроколориметре ФЭК-М 56, мутности – с помощью визуального нефелометра НФМ. Распределение частиц по размерам в исходных и агломерированных латексах получали с использованием метода динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии), для чего использован прибор Nanotracs (Microtracs Inc, США), позволяющий измерять размеры частиц в диапазоне 1-6500 нм, а также получать значения интегральной и дифференциальной функций распределения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ<sup>1</sup>

Для оценки влияния дозировки БМК-20 на скорость процесса агломерации измеряли зависимость мутности ( $\tau$ ) разбавленного латекса СКС-30 АРК от времени.

Кривые зависимости мутности от времени при агломерации латекса в присутствии различных количеств БМК-20 (рис. 1) показывают, что агломерация протекает с высокой скоростью, и за 1-2 минуты мутность достигает предельно высокого и практически постоянного значения ( $\tau_{\infty}$ ).

Зависимость предельной мутности латекса от концентрации агломерирующего агента (рис. 2) показывает, что максимальная степень агломерации достигается при некоторой оптимальной дозировке БМК (3 мас.% на полимер), после которой происходит снижение  $\tau_{\infty}$ .

Для объяснения этой закономерности рассмотрена эволюция дифференциальных кривых

<sup>1</sup> В экспериментальной части работы принимали участие А. Е. Текучева и В. Л. Сысоева

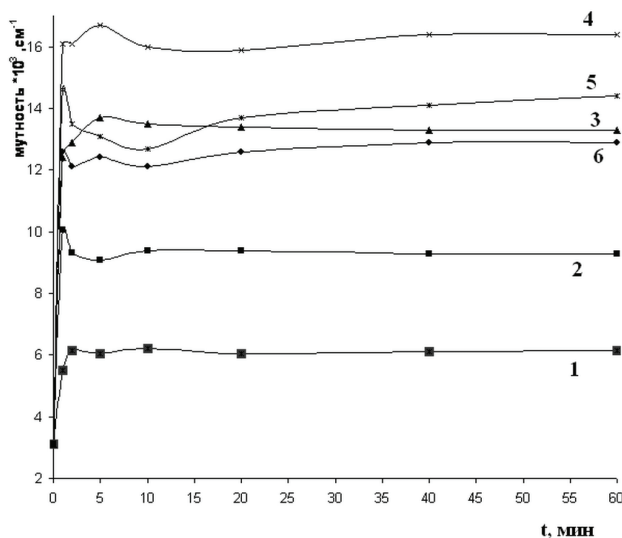


Рис. 1. Нефелометрические кривые кинетики агломерации латекса СКС-30 АРК при различных добавках БМК-20 (мас.% на полимер): 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5.

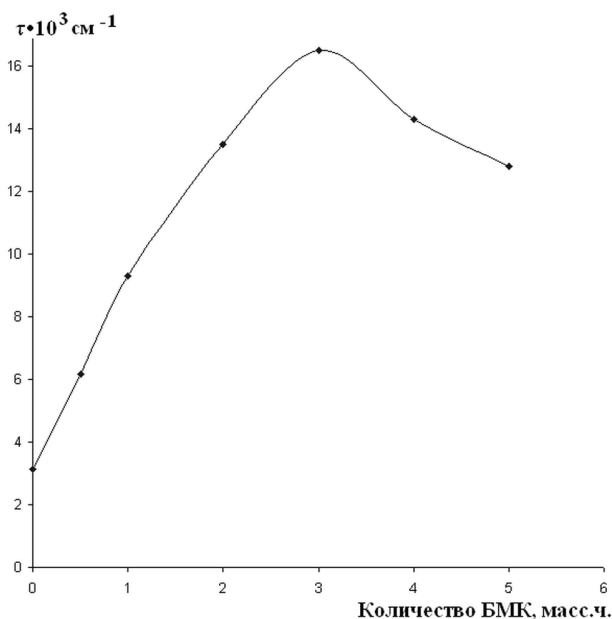


Рис. 2. Зависимость предельной мутности латекса СКС-30 АРК от дозировки агломерирующего агента БМК-20.

распределения частиц в исходном и агломерированном образцах с изменением концентрации агломератора (рис. 3). Для исходного образца характерно унимодальное распределение. При введении малых количеств агломератора (менее 3 мас. %) обнаруживается бимодальное распределение с максимумами I и II, которые отвечают наиболее вероятному размеру частиц  $d_I$  и  $d_{II}$ , причем величина  $d_I$  примерно соответствует размеру

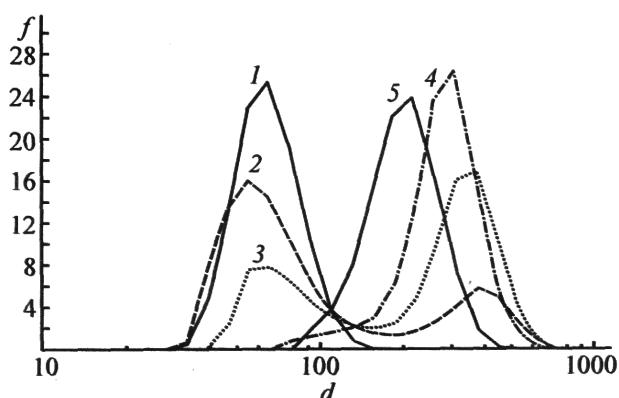


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения частиц латекса СКС-30 АРК при различной концентрации агломератора (масс. % на каучук): 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 1.5; 4 – 3.0; 5 – 10.0.

частиц исходного латекса СКС-30 АРК. Величина  $d_{II}$  во всех случаях больше, чем  $d_I$ , она характеризует размер частиц агломерированной фракции. Площади под пиками I и II характеризуют относительное содержание частиц соответственно исходного латекса и агломерата. Как показывает рис. 3, с увеличением количества добавленного агломератора  $C_{ар}$  доля агломерированных частиц возрастает (и соответственно снижается доля исходных), а размер их начинает снижаться при введении избытка агломератора.

С учетом данных динамического светорассеяния механизм агломерации представляется следующим. При введении дисперсии высококарбоксилированного полимера (БМК-20) его глобулы становятся центрами, 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 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 карбоксилат-анионов. Оба фактора способствуют стабилизации образующейся дисперсии с укрупненными частицами и приводят к затормаживанию и прекращению агломерации.

Объяснение причин связывания разнородных, но одноименно заряженных частиц, в элементарном акте гетерокоагуляции (агломерации), по-видимому, следует искать на основе теоретических представлений Б.В.Дерягина о механизме гетерокоагуляционных взаимодействий [4, 5]. По Дерягину, если знак зарядов поверхностей двух частиц 1 и 2 одинаков, но различны величины их потенциалов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , то ионно-электростатические силы на сравнительно далеких расстояниях вызывают отталкивание частиц, а на близких – притяжение. В нашем случае как раз имеет место взаимодействие частиц одного знака заряда (оба латекса стабилизированы аниоактивными ПАВ), но с существенно различными электроповерхностными характеристиками. Известно, что поверхностный заряд и, следовательно, поверхностный потенциал частиц карбоксилатных латексов (каковым является БМК-20) существенно выше, чем у частиц электронейтральных (со)полимеров.

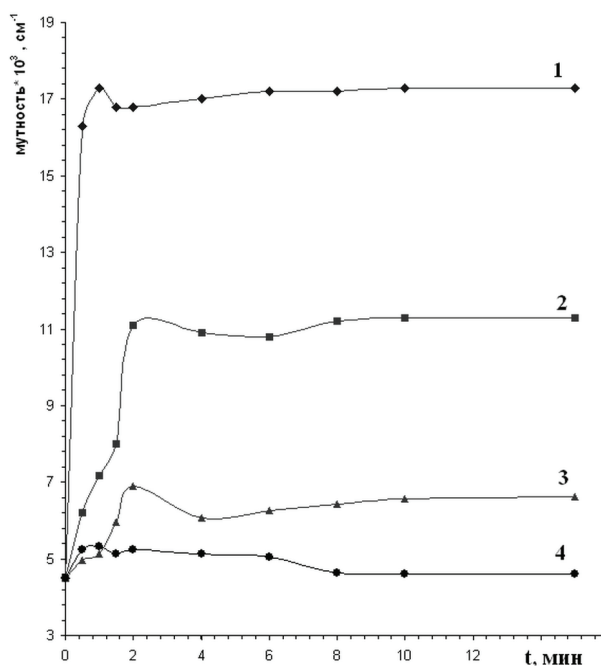


Рис. 4. Нефелометрические кривые агломерации латекса СКС-30 АРК при различной концентрации дисперсной фазы  $m$  (г/л): 1 – 193.2; 2 – 128.8; 3 – 96.6; 4 – 64.4. Содержание БМК-20: 3 мас. % на полимер.

Так, показано [6], что на частицах сополимера стирола и метакриловой кислоты плотность поверхностного электрического заряда на два десятичных порядка выше, чем на частицах полистирольного латекса. Таким образом, есть основания полагать, что явление агломерации в рассматрива-

емых смесях латексов, по существу, представляет собой разновидность гетерокоагуляции, теоретически предсказанную в [5].

Сказанное подтверждается тем фактом, что с уменьшением концентрации полимера основного латекса ( $m$ ) резко снижаются как скорость агломерации (наклон начального участка кривых), так и предельное значение мутности, характеризующее размер агломератов. Уже при  $\sim 3$ -х кратном разбавлении исходного латекса эффект агломерации утрачивается практически полностью. Это может быть следствием того, что с уменьшением концентрации частиц и повышением среднего расстояния между ними ослабевают упомянутые выше силы притяжения между ними.

Если рассматривать агломерацию под действием высококарбокислированного полимера как процесс гетерокоагуляции, то при введении электролита в бинарную смесь латексов СКС-30 АРК и БМК-20 можно ожидать существование не одного, а трех критических концентраций коагуляции (порогов коагуляции), отвечающих взаимодействию разнородных частиц, а также групповой коагуляции отдельных компонентов системы [7]. Действительно, как показывает рис. 5, при агломерации наблюдаются три пороговых значения концентрации электролита (максимумы кривой  $D_3$ - $C_{NaCl}$ , где  $D_3$  – оптическая плотность системы через 3 мин после начала коагуляции): первый отвечает гетерокоагуляционному взаимодействию (т.е. агломерации), второй и третий – групповой коагуляции (гомокоагуляции) основного и карбоксилатного латексов соответственно (ПБК<sub>1</sub> и ПБК<sub>2</sub>). Отнесение второго и третьего максимумов основано на сравнении значений ПБК исходных латексов СКС-30 и БМК-20, найденных по традиционной нефелометрической методике [8]: как и следовало ожидать, ПБК<sub>БМК-20</sub> > ПБК<sub>СКС-30</sub> (950 и 740 ммоль/л соответственно). Аналогичные результаты получены с CaCl<sub>2</sub>, LaCl<sub>3</sub>. Обнаружение нами трех критических концентраций в агломерирующей смеси убедительно подтверждает гетерокоагуляционную природу агломерации в смесях латекс + дисперсия высококарбокислированного полимера.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности агломерации бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК под действием дисперсии высококарбокислированного сополимера бутадиен-метилметакрилат-метакриловая кислота. Найдено, что эффективность

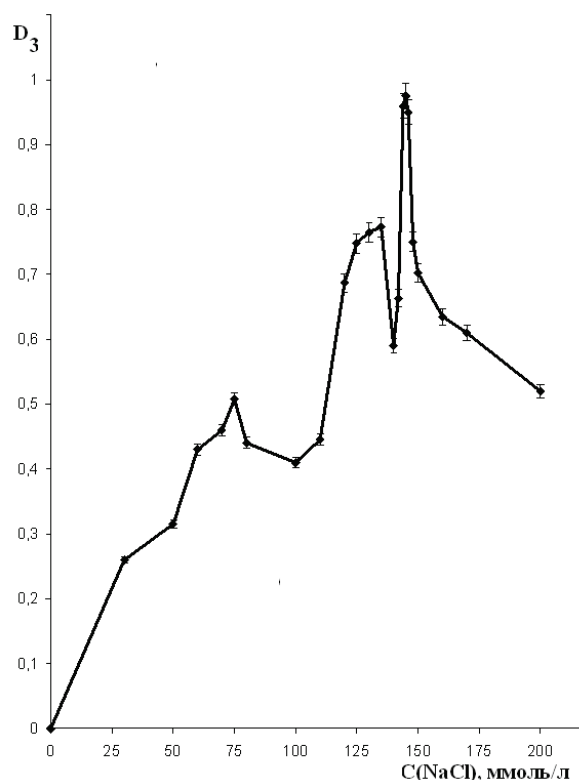


Рис.5. Зависимость оптической плотности  $D_3$  от концентрации NaCl в агломерирующей смеси СКС-30 АРК+БМК-20 (9,2 мас.%).  $m(\text{СКС-30}) = 26,5$  г/л.

агломерации при возрастании количества агломерирующего агента проходит через максимум, резко снижается с уменьшением концентрации исходного латекса. Агломерированный латекс имеет бимодальное распределение частиц в отличие от исходного.

2. Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что механизм химической агломерации латексов под действием высококарбокислированного полимера следует рассматривать с позиций теории гетерокоагуляции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чечик О. С. Латексы / О.С. Чечик, Л.Н. Еркова — Л. : Химия, 1983. — С.107-112.
2. Гринфельд Е.А. Получение высококонцентрированных латексов с использованием химической агломерации / Е.А. Гринфельд [и др.] // Мат. 7-й Росс. научно-практ. конф. резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности». - Москва, 2000. — С. 3-5.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А.Фридрихсберг — Л. : Химия, 1984. — С. 240-247.

4. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер — М. : Наука, 1985. — С. 259-287.

5. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин : Наука, 1986. — 206 с.

6. Ono H. Characterization of surface charge on polystyrene lattices/ H.Ono, E.Jidai, K.Shibayama // Koll. Z. Z. Polym. — 1977. - В. 255, №2. — S. 105-110.

7. Чернобережский Ю.М. Гетерокоагуляция золь и обращение правила Шульце-Гарди // Электроповерхностные явления в дисперсных системах / Ю.М. Чернобережский, Е.В. Голикова / Под редакцией О.Н. Григорова, Д.А. Фридрихсберга. — М. : Наука, 1972. — С. 170-173.

8. Нейман Р.Э. Коллоидная химия синтетических латексов: учебное пособие / Р.Э. Нейман [и др.]. — Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. — 196 с.

---

*Вережников Виктор Николаевич* — д.х.н., профессор химического факультета ВГУ; e-mail: [vvv@chem.vsu.ru](mailto:vvv@chem.vsu.ru)

*Vereshnikov Victor N.* - Ph. D. in Chemistry, Full Professor, Voronezh State University, e-mail: [vvv@chem.vsu.ru](mailto:vvv@chem.vsu.ru)

*Крашенинникова Шарлотта Викторовна* — студентка химического факультета ВГУ; e-mail: [chhml158@chem.vsu.ru](mailto:chhml158@chem.vsu.ru)

*Krasheninnikova Charlotta V.* — student, Voronezh State University; e-mail: [chhml158@chem.vsu.ru](mailto:chhml158@chem.vsu.ru)

*Гринфельд Евгений Александрович* — к.х.н., ведущий научный сотрудник Воронежского филиала НИИСК; email: [vf-niisk2007@yandex.ru](mailto:vf-niisk2007@yandex.ru)

*Grinfeld Eugenij A.* — Ph. D. in Chemistry, Leading Researcher, Voronezh constituent company NIISK; email: [vf-niisk2007@yandex.ru](mailto:vf-niisk2007@yandex.ru)