

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРА НА ДИСПЕРСНОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ ИСКУССТВЕННЫХ ЛАТЕКСОВ

**А.Н. Стужук[@], И.А. Грицкова, П.С. Горбатов, М.М. Павловский,
П.С. Завязкин**

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: aleksandr-stuzhuk@mail.ru

Рассмотрены способы получения искусственных латексов на основе бутадиен-стирольного термопластичного эластомера в присутствии катионных поверхностно-активных веществ, а также их смеси с неионными и кремнийорганическими поверхностно-активными веществами. Полученные результаты сравниваются для распределения частиц по размерам и сделаны выводы об устойчивости полимерной суспензии. Размер частиц полимерных суспензий определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии (динамического рассеяния света) с использованием лазерного анализатора частиц. Этот метод позволяет рассматривать свойства полученных полимерных суспензий и непосредственно делать выводы о влиянии природы и концентрации поверхностно-активных веществ на стабильность полученных латексов. Можно предположить, что в этом случае в поверхностных слоях частиц образуются структурно-механический и электростатический барьеры, совместное действие которых позволило получить стабильные полимерные эмульсии. Таким образом, можно сделать вывод, что используемые смеси поверхностно-активных веществ позволяют повысить стабильность искусственных латексов на стадиях эмульгирования и отгонки.

Ключевые слова: *кремнийорганические ПАВ, искусственный латекс, катионные ПАВ, бутадиенстирольный термоэластопласт.*

INFLUENCE OF EMULATOR'S NATURE ON DISPERSION AND STABILITY OF ARTIFICIAL LATEX

A.N. Stuzhuk[@], I.A. Gritskova, P.S. Gorbatov, M.M. Pavlovski, P.S. Zavyazkin

*Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia*

[@]Corresponding author e-mail: vgomzyak@gmail.com

In this paper, we consider methods for producing artificial latexes based on butadiene-styrene thermoplastic elastomer in the presence of cationic surfactants, as well as their mixtures with non-ionic and silicone surfactants. The obtained results are compared for the particle size distribution, and conclusions are drawn about the stability of the polymer suspension. The size of particles of polymer suspensions was determined by the method of photon correlation spectroscopy (dynamic light scattering) using a laser particle analyzer. This method allows us to consider the properties of the resulting polymer suspensions and directly draw conclusions about the effect of nature and the concentration of surface active substances on the stability of the resulting latexes. It can be assumed that in this case, structural- mechanical and electrostatic barriers form in the surface layers of the particles. The combined action of these barriers has made it possible to obtain stable polymer emulsions. Thus, it can be concluded that the used surfactant mixtures make it possible to increase the stability of artificial latexes in the stages of emulsification and distillation.

Keywords: *silicone surfactants, artificial latex, cationic surfactants, butadiene-styrene thermoplastic elastomer.*

Введение

Искусственные латексы – дисперсии полимеров, получаемые путем эмульгирования растворов полимеров в органическом растворителе в присутствии ПАВ различной природы, с последующей его заменой водной фазой, отгонкой растворителя и концентрирования до требуемых значений концентрации полимера в латексе. Основная проблема получения искусственных латексов состоит в сохранении устойчивости в процессе эмульгирования и отгонки.

Повысить устойчивость полимерных суспензий можно путем использования смеси ПАВ различной природы, в присутствии которых в межфазном адсорбционном слое частиц формируются два барьера стабилизации: структурно-механический и электростатический [1].

Цель данной работы состояла в получении устойчивых искусственных бутадиен-стирольных латексов с положительным зарядом частиц в присутствии смеси ПАВ различной природы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали не содержащий геля бутадиен-стирольный термоэластопласт ДСТ-30-01 (содержание полистирольных блоков составляет 30% по массе) производства ВФ ФГУП «НИИСК», являющийся продуктом растворной блок-сополимеризации стирола и бутадиена в присутствии литийорганического инициатора.

Циклогексан, имеющий марку «х.ч.», применяли в качестве растворителя без дополнительной очистки.

В качестве поверхностно-активных веществ использовали катионные ПАВ: Катамин-1 (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, где алкил – смесь нормальных алкильных радикалов C10–C18), Азол-129 (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, где алкил – углеводородный радикал жирных кислот кокосового масла C8–C18); неионные ПАВ – цетиловый спирт (ЦС), оксиэтилированный цетиловый спирт (ОЦС); кремнийорганические ПАВ: U-851 (α,ω -бис[3-метилсилокси]полидиметилметил(10-карбоксихецил)силоксан) и Пента-91, которое имеет следующие характеристики: молекулярная масса 1560 г/моль, $d_4^{20} = 1.016$ г/см³, $n_D^{20} = 1.4462$; Все кремнийорганические ПАВ были синтезированы

в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Первой стадией получения латекса является выбор растворителя и получение раствора полимера с динамической вязкостью 5 Па·с при концентрации полимера 10% масс.

Размер частиц полимерных суспензий определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии (динамического светорассеяния) с помощью лазерного анализатора частиц Zetasizer NanoZS (Malvern, Великобритания). Рабочий интервал температур составляет 2–120 °С, угол детектирования рассеянного света 173°, в качестве источника света используется гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, мощность источника света 5 мВт. Измерения проводили в автоматическом режиме по стандартной методике.

Результаты и их обсуждение

При использовании катионного ПАВ, Азол-129, в смеси с цетиловым (ЦС) или оксиэтилированным цетиловым (ОЦС) спиртами формирование прочного межфазного адсорбционного слоя происходило в результате диффузии цетилового спирта из углеводородной фазы на границу раздела фаз и адсорбции оксиэтилированного цетилового спирта на эту границу из водной фазы. При этом в межфазном адсорбционном слое формировались электростатический и структурно-механический барьеры устойчивости [2–4].

Общая концентрация ПАВ была равна 9% масс. в расчете на полимер. Только при массовом соотношении Азол-129/ЦС и Азол-129/ОЦС, равном 2:1, удалось получить устойчивую высокодисперсную суспензию. В остальных случаях на стадии отгонки растворителя происходила потеря устойчивости и образование коагулюма.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены среднечисловые диаметры частиц и распределение частиц по размерам (РЧР) при использовании Азола-129 и его смеси с цетиловым и оксиэтилированным цетиловым спиртами. Полученные полимерные дисперсии характеризовались меньшим средним размером частиц и РЧР по сравнению с искусственными латексами, стабилизированными только Азолом-129. Средние диаметры частиц, полученных в присутствии ЦС/Азол-129, составили 244 нм, а ОЦС/Азол-129 – 404 нм.

Таблица 1. Сравнительный анализ коллоидно-химических свойств искусственных латексов на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта, стабилизированных Азолом-129 и Азолом-129 в смеси с ЦС или ОЦС

ПАВ	D_{cp} , нм	PdI	ζ -Потенциал, мВ	Коагулюм, %
Азол-129*	796	0.452	40.6	< 3
Азол-129/ЦС	244	0.339	39.7	Нет
Азол 129/ОЦС	404	0.343	18.0	Нет

* размеры частиц очищенной от коагулюма полимерной суспензии

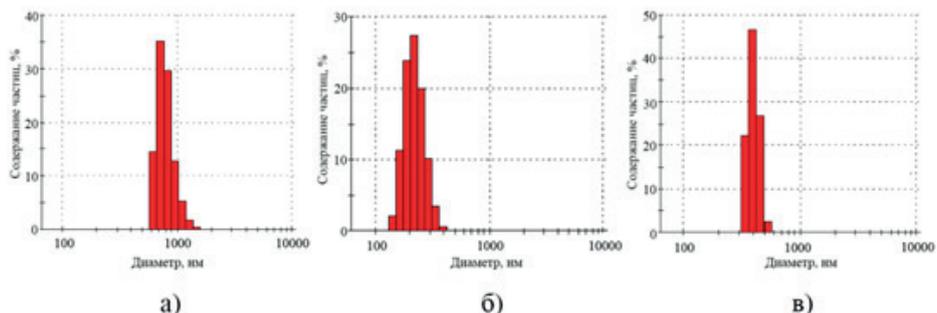


Рис. 1. Среднечисловые распределения частиц искусственного латекса на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта, стабилизированных: а) Азол-129; б) смесью Азол-129/ЦС; в) смесью Азол-129/ОЦС.

Влияние концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС на свойства получаемых полимерных суспензий изучали при массовом соотношении смеси Азол-129/ЦС, равном 2:1 (табл. 2).

Видно, что, начиная с общей концентрации смеси ПАВ, равной 6% масс. в расчете на полимер (и более), полимерные суспензии устойчивы. Как вид-

но из данных рис. 2, агрегативная устойчивость полимерной суспензии с увеличением концентрации смеси ПАВ возрастает. ζ -Потенциал увеличивается от +2.1 мВ при концентрации смеси, равной 4% масс., до +38.3 мВ при концентрации смеси, равной 9% масс. Средний диаметр частиц уменьшается от 1300 до 250 нм, соответственно.

Таблица 2. Коллоидно-химические свойства искусственных латексов на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта, стабилизированных смесью ПАВ Азол-129/ЦС в разных концентрациях

Концентрация Азол-129/ЦС, % масс.	D_{cp} , нм	Pdl	ζ -Потенциал, мВ	Коагулум, %
4	1315	0.768	2.1	5.5
5	668	0.694	4.1	10
6	678	0.417	32.9	Нет
7	631	0.469	21.6	Нет
9	244	0.339	39.7	Нет

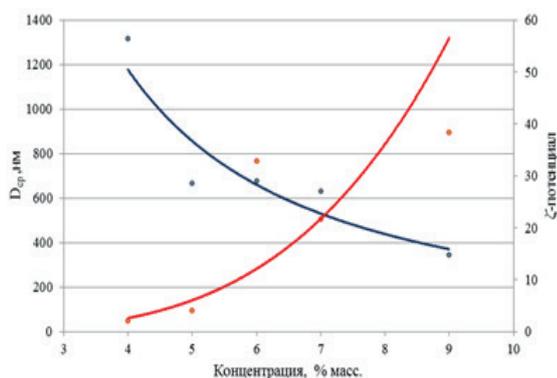


Рис. 2. Тенденция зависимости среднего диаметра частиц и дзета-потенциала от концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС.

На рис. 3 и 4 для наглядности распределения частиц по интенсивности и по числу представлены в виде диаграмм для каждой концентрации смеси ПАВ. Как видно из приведенных диаграмм, с увеличением концентрации ПАВ количество частиц с меньшим диаметром, порядка 225 нм, увеличивается и достигает 100%. Особенно это хорошо видно на РЧР по интенсивности.

Размер крупных частиц остается практически неизменным, однако их количество значительно уменьшается (до 1-2% по числу).

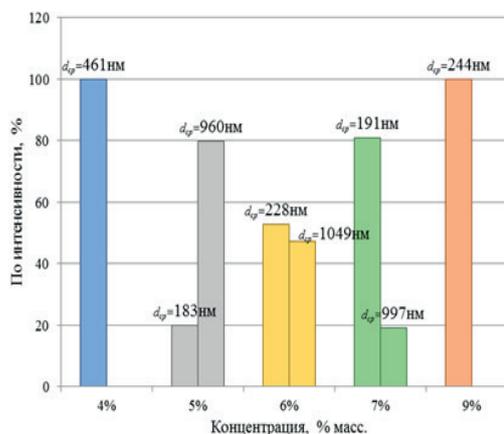


Рис. 3. Зависимость распределения частиц искусственного латекса на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта по интенсивности от концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС.

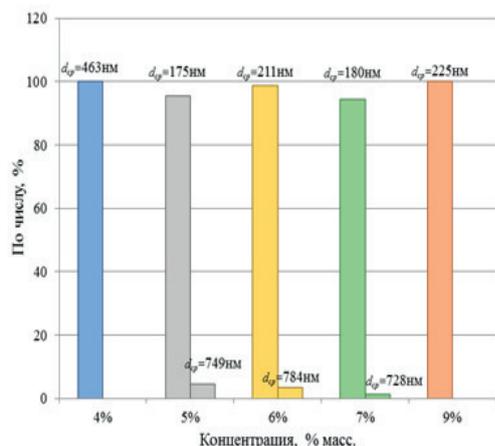


Рис. 4. Зависимость распределения частиц искусственного латекса на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта по числу от концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС.

Можно сделать вывод о том, что уже при общей концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС 6% масс. в расчете на полимер, можно получить агрегативно устойчивые полимерные суспензии со средним диаметром порядка 630 нм и дзета-потенциалом около +33 мВ. При увеличении концентрации смеси ПАВ до 9% масс. в расчете на полимер средний размер частиц уменьшается более, чем в два раза – до 250 нм при сохранении агрегативной устойчивости полимерной суспензии.

Для получения агрегативно устойчивых искусственных полимерных суспензий использовали также смеси катионных ПАВ с кремнийорганическими ПАВ различного строения, нерастворимые в воде. Интерес к этому типу ПАВ был обусловлен их широким применением при полимеризации виниловых мономеров для получения агрегативно устойчивых полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам [5, 6].

В этих работах было установлено, что формирование межфазного адсорбционного слоя на поверхности частиц в их присутствии принципиально отличается от наблюдаемого в присутствии водорастворимых ПАВ [7, 8].

Это отличие обусловлено несовместимостью кремнийорганических ПАВ с образующимся в процессе синтеза полимером, что приводит к фазовому распаду в объеме полимерно-мономерных частиц практически сразу же с начала полимеризации. Образующийся полимер вытесняет ПАВ на границу раздела фаз, и оно принимает участие в формировании межфазного адсорбционного слоя на поверхности частиц.

Предполагая, что катионные ПАВ создадут электростатический барьер, ориентируясь в межфазный адсорбционный слой из водной фазы, в то время как кремнийорганические ПАВ обеспечат структурно-механическую стабилизацию частиц, ориентиру-

ясь на границу раздела из углеводородной фазы, в качестве эмульгаторов были выбраны катионные ПАВ отечественного производства – Азол-129 и Катамин-1 и кремнийорганические – U-851 и Пента-91 [9].

Устойчивые эмульсии раствора ДСТ были получены в присутствии смеси U-851 или Пента-91 с Катамином-1 или Азолом-129.

В табл. 3 приведены данные по агрегативной устойчивости эмульсий растворов полимеров, полученных при разных массовых соотношениях смеси ПАВ и концентрациях.

Таблица 3. Устойчивость эмульсий растворов термоэластопласта ДСТ, полученных в присутствии смеси кремнийорганических ПАВ (ПАВ 1) с катионными ПАВ (ПАВ 2 – Азол-129/Катамин-1)

ПАВ 1	Массовое соотношение ПАВ 1 / ПАВ 2	Концентрация смеси ПАВ в расчете на полимер, масс.ч.	Устойчивость эмульсии
U-851	2:1	10	–
U-851	1:1	10	+
U-851	1:1	8	+
U-851	1:1	6	–
U-851	1:2	6	+
Пента-91	1:1	10	+
Пента-91	1:1	8	+
Пента-91	1:2	6	+

Видно, что при равных массовых соотношениях кремнийорганического ПАВ U-851 и катионного ПАВ и при концентрации ПАВ в интервале 8–10 масс. ч. в расчете на полимер устойчивость полимерной суспензии высокая. При концентрации смеси ПАВ, равной 6% масс. в расчете на полимер, полимерная суспензия неустойчива, но при повышении содержания катионного ПАВ в ее составе устойчивость суспензии возрастает.

Таким образом, смеси ПАВ можно рекомендовать для получения устойчивых искусственных латексов.

Заключение

Получены устойчивые искусственные бутадиен-стирольные латексы с положительным зарядом частиц. Показано, что целесообразно использовать смеси ПАВ, взятые в массовом соотношении 1:1: Азол-129 и U-851, Азол-129 и Пента-91, Катамин-1 и U-851, Катамин-1 и Пента-91 с общей концентрацией ПАВ в интервале 8–10 массовых частей на 100 массовых частей полимера, для формирования в межфазных адсорбционных слоях полимерных частиц структурно-механического и электростатического барьеров устойчивости.

Список литературы:

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты: пер. с англ. / Под ред. Ю.К. Годовского. М.: Химия, 1979. 440 с.
2. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
3. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учебное пособие. М: Высшая школа, 1981. 335 с.
4. Холмберг К., Йёнссон Ю., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 538 с.
5. Жданов А.А., Грицкова И.А., Чирикова О.В., Щеголихина О.И. Кремнийорганические ПАВ – стабилизаторы частиц полистирольных суспензий // Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. № 1. С. 30–33.
6. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Москва–Н. Новгород: Изд-во НГТУ: Издательский центр «Академия», 2003. 368 с.
7. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Марков А.Г., Чалых А.Е., Аль-Хаварин Д. Полистирольные суспензии, полученные в присутствии карбоксилсодержащего поверхностно-активного вещества // Высокомолекулярные соединения. 2005. Т. 47. № 4. С. 1–6.
8. Salages D.L. Surfactants – types and uses. FIRP Booklet 300 A, 2002. 49 p.
9. Коллоидные поверхностно-активные вещества: пер. с англ. / Под ред. А.Б. Таубмана, З.Н. Маркиной М.: Мир, 1966. 320 с.

References:

1. Manson J., Sperling L. Polimernye smesi i kompozity (Polymer mixtures and composites). Trans. from English // Ed. Yu.K. Godowsky. Moscow: Khimiya Publ., 1979. 440 p. (in Russ.)
2. Zimon A.D. Adgeziya zhidkosti i smachivanie (Fluid adhesion and wetting). Moscow: Khimiya Publ., 1974. 416 p. (in Russ.)
3. Methods of physico-chemical analysis of binders. Moscow: Vysshaya Shkola Publ., 1981. 335 p. (in Russ.)
4. Holmberg K., Jönsson J., Kronberg B., Lindman B. Surface-active substances and polymers in aqueous solutions. Moscow: BINOM Publ. Laboratory of Knowledge, 2013. 538 p.
5. Zhdanov A.A., Gritskova I.A., Shchegolikhina O.I. Silicone surfactant - particle stabilizers of polystyrene suspensions // Kolloidnyi zhurnal (Colloid Journal). 1995. V. 57. № 1. P. 30–33. (in Russ.)
6. Semchikov Yu.D. High-molecular compounds. Moscow–Nizhniy Novgorod: Publishing House NSTU: Publishing Center "Academy", 2003. 368 p. (in Russ.)
7. Prokopov N.I., Gritskova I.A., Markov A.G., Chalykh A.E., Al-Hawarin D. Polystyrene suspensions prepared in the presence of a carboxyl-containing surfactant // Vysokomolekulyarnye soedineniya (High-Molecular Compounds). 2005. V. 47. № 4. P. 1–6. (in Russ.)
8. Salages D.L. Surfactants – types and uses. FIRP Booklet 300 A, 2002. 49 p.
9. Kolloidnye poverkhnostno-aktivnye veshchestva (Colloidal Surfactants): Trans. from English / Ed. A.B. Taubman, Z.N. Markina. Moscow: Mir Publ., 1966. 320 p. (in Russ.)

Об авторах:

Стужук Александр Николаевич, магистр кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Грицкова Инесса Александровна, профессор, доктор химических наук, Заслуженный деятель науки РФ, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Горбатов Павел Сергеевич, студент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Павловский Михаил Максимович, студент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Завязкин Павел Сергеевич, магистр кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About authors:

Aleksandr N. Stuzhuk, Master of Chemistry and Technology, Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Inessa A. Gritskova, Professor, D.Sc. (Chemistry), Honored Worker of Science of the Russian Federation, Honorary Worker of Higher Professional Education of the Russian Federation, Professor of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Pavel S. Gorbatov, Student of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Mikhail M. Pavlovskiy, Student of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Pavel S. Zavyazkin, Master of Chemistry and Technology, Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).