

УДК 544.143:537.17.084

СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ПАВ

**И.А. Грицкова, профессор, *Н.И. Прокопов, профессор,*

***Т.С. Соловьева, старший научный сотрудник, *Е.В. Матвеев, соискатель,*

**А.Н. Лобанов, старший преподаватель, *А.С. Бирлов, студент*

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

кафедра Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: prokopov@mitht.ru

Изучены свойства бутадиен-стирольных латексов, стабилизированных смесями поверхностно-активных веществ (ПАВ), включающих кремнийорганические, нерастворимые в воде. Показано, что они характеризуются низким пенообразованием, практически не набухают в воде, устойчивы в растворах электролитов.

Ключевые слова: латексы, устойчивость, пенообразование, поверхностно-активные вещества.

Латексы находят самое широкое применение в промышленности для изготовления разнообразных маканых изделий, пено-резины, для пропитки шинного корда, проклейки (технические картоны, прокладки), для получения пористых и микропористых изделий, облицовки химической аппаратуры, а также как промежуточный продукт для синтеза синтетических каучуков. Их используют при изготовлении товаров народного потребления: ковровых изделий, искусственного меха, напольных покрытий, а также в качестве связующих агентов при создании строительных и нетканых материалов, в лакокрасочной промышленности, для производства строительных красок, в бумажной промышленности для пропитки бумаги и т.д. Чрезвычайно актуальным в последнее время стало применение латексов в прикладной физике, медицине и биологии: для создания перевязочных материалов, в качестве калибровочных эталонов в электронной и оптической микроскопии и светорассеянии, для определения размеров пор в фильтрах и биологических мембранах, а также в качестве полимерных носителей биологических лигандов в иммунохимических исследованиях [1–4].

Известно, что природа и количество эмульгатора, используемого при синтезе эластомерных латексов, существенно влияет на скорость полимеризации и устойчивость системы. Обычно в рецептах получения каучуков и латексов предусматривается их дозировка в пределах 5–6 м.ч. на 100 м.ч. мономера, однако уменьшение количества дозируемого эмульгатора приводит к сниже-

нию скорости процесса, потере агрегативной устойчивости латекса, а увеличение ведёт к повышению вязкости системы в процессе полимеризации. Установлено, что протекание эмульсионной полимеризации и свойства конечных продуктов (каучуков и латексов) определяются условиями образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ).

Многообразие возможных путей образования полимерно-мономерных частиц, при эмульсионной полимеризации мономеров обуславливает их большое число и является причиной высокой скорости процесса, осложняющей теплосъем реакции, широкого распределения частиц по размерам, часто ограничивающего применение частиц суспензии в специальных областях техники, биологии и медицине, а также невысокой их устойчивости.

Изменяя способ приготовления исходной эмульсии системы и вводя добавки, способствующие процессу микроэмульгирования, можно влиять на механизм формирования ПМЧ и их число, а, следовательно, на скорость полимеризации, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера.

В литературе описаны условия проведения полимеризации различных по природе мономеров, позволяющие ограничить число ПМЧ и обеспечить их устойчивость. Эти условия в значительной степени определяются выбором ПАВ и способом формирования эмульсии, от которых в значительной степени зависит время образования в межфазных слоях ПМЧ факторов стабилизации и их тип.

Для решения поставленной в работе

задачи по повышению устойчивости диен-стирольных суспензий в процессе полимеризации и снижению общей концентрации эмульгаторов нами была изучена сополимеризация мономеров в присутствии смесей ПАВ различной природы, обеспечивающих формирование в межфазных слоях ПМЧ и электростатического и структурно-механического факторов стабилизации.

Исходные вещества и методы исследования

Мономер бутадиен – использовали технический продукт, соответствующий ОСТ 38.03233-81, марки «Б» без дополнительной очистки.

Мономер стирол – $C_6H_5-CH=CH_2$ – технический продукт; в лабораторных условиях очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию, кипящую при 41°C и остаточном давлении 10 мм. рт. ст., имеющую плотность $d_4^{20}=0.906$ г/см³ и $n_D^{20}=1.5450$.

Эмульгатор сульфенол НП-3 – или алкилбензол сульфенат натрия: $RC_6H_4SO_2ONa$,

где R – смесь линейных или разветвленных алкильных групп от C₉ до C₂₅, ГОСТ 12389-66.

Алкилсульфонат натрия – $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30) – продукт производства Германии, применяли без дополнительной очистки.

Кремнийорганические ПАВ: олигодиметилсилоксандиол, ОДСД олигодиметилсилоксантетрол, ОДСТ, синтезированы в ИНЭОС РАН, использовали без дополнительной очистки.

Эмульгатор лейканол – применяли продукт, соответствующий ГОСТ 6848-79, марки «А».

Инициатор – персульфат калия – $K_2S_2O_8$ (ПСК) – применяли продукт марки «хч», содержащий 99.9% активного вещества.

Размеры латексных частиц и величину ξ -потенциала определяли на приборе Malvern-Z-cizer, а также методом квазиупругого светорассеяния при помощи лазерного гониометра рассеяния света «ALV-5» фирмы «AJV» (Германия) под углом рассеяния 90° с He-Ne лазером мощностью 25мВт. Латексы, полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ, имеют узкое распределение частиц по диаметрам (РЧД) и более низкие значения ξ -потенциала по сравнению с промышленным латексом.

Таблица 1. Средний диаметр частиц и ξ -потенциал бутадиен-стирольных латексов.

Количество кремнийорганического ПАВ ОДСД, м.ч.	Средний диаметр частиц, нм.			ξ -потенциал, мВ
	MALVERN-Z-cizer4 Метод фотон-корреляционной спектроскопии.	ALV Метод квазиупругого светорассеяния		
0	165.2	116		-60.1
1.0	143	88		-31.9
1.5	160	89		-33.4

Была исследована устойчивость латексов к введению электролитов и наполнителей. Как видно из табл. 2 контрольный латекс теряет коллоидную устойчивость при добавлении 0.06 ммоль/л $Ca(NO_3)_2$, в то время как модифицированный латекс, содержащий 1.0 м.ч. олигодиметилсилоксандиола и олигодиметилсилоксантетрола коагулирует при концентрации электролита 0.042 ммоль/л, а при содержании 1.5 м.ч. ОДСД и ОДСТ – порог коагуляции составляет 0.048 ммоль/л, т.е. устойчивость к электролитам примерно

одинаковая.

При добавлении каолина 748% контрольный латекс теряет устойчивость, а латексы, полученные в присутствии кремнийорганического ПАВ теряют свою устойчивость при наполнении до 404.3% и 320.6%.

Повышенная пенообразующая способность промышленного латекса СКС-65 создаёт технологические трудности при его переработке. Поэтому результаты изучения пенообразования латексов, содержащих кремнийорганические ПАВ, заслуживают особого внимания.

Таблица 2. Устойчивость латексов к действиям электролита и наполнителя (каолин).

Наименование показателя.	Количество кремнийорганического ПАВ, м.ч.		
	0	1.0	1.5
Концентрация $Ca(NO_3)_2$, при которой происходит коагуляция латекса, ммоль/л	0.06	0.042	0.048
Масса введённого наполнителя каолина, при котором произошла коагуляция, г	74.78	40.43	32.06

В табл. 3 представлены результаты исследований пенообразующей способности изучаемых латексов. Согласно приведённым данным, латексы, полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ, обладают пониженным пенообразованием, причём с увеличением концентрации олигодиметилсилоксан-

диола и олигодиметилсилоксантетрола, при концентрации Е-30, равной 4.5% масс, время разрушения пены понижается с 60 до 45 секунд. При повышении концентрации кремнийорганических ПАВ до 3% масс и понижения концентрации Е-30 с 4.5 до 4.0% масс пена не образуется.

Таблица 3. Пенообразующая способность бутадиен-стирольных латексов, содержащих кремнийорганические ПАВ.

Концентрация эмульгатора Е-30, м.ч.	Олигодиметил-силоксандиол	Олигодиметил-силоксантетрол	Время разрушения пены, сек
4.5	0.5	-	60
4.5	1.0	-	45
4.0	3.0	-	Пена не образуется
4.5	-	0.5	65
4.5	-	1.0	45
4.0	-	3.0	Пена не образуется.

Известно, что из-за высокого содержания стирола в сополимерной цепи латекс СКС-65 ГП не образует плёнок. Действительно, как показано, частицы латекса СКС-65 ГП слабо коалесцируют в процессе плёнообразования. Если по микрофотографиям оценить средний размер частиц, то он близок к среднему размеру частиц, оценённых до плёнообразования. Одновременно в плёнках наблюдаются ажурные структуры периодического строения, связанные с формированием в плёнке внутренних напряжений. Поэтому попытки получения плёнки из латекса на стекле и целлофане не привели к получению однородных, пригодных к испытанию плёнок.

Плёнки удалось получить методом многослойного наращивания в динамических условиях в стеклянных кюветах, размером 130×110×3 мм. Были получены пленки 0.5 до 1 мм, вполне пригодные для физико-механических испытаний (ГОСТ 12580-78).

Показана структура пленок СКС-65 ГП с различным содержанием кремнийорганических ПАВ, полученных при описанном выше плёнообразовании. Необходимо отметить следующее: во-первых, при введении ОДСД и ОДСТ в количестве 0.5 % масс., структура пленки становится более однородной, а выявляемые надмолекулярные образования имеют два характерных размера, один из которых ближе к тому, что измерено методом квазиэластического светорассеяния, а второй имеет существенно меньшие размеры. Мы предполагаем, что этот размер связан с неоднородностями, существующими в ядре латексной частицы. Во-вторых, увеличение концентрации кремнийорганического ПАВ до 1.0 % масс, приводит с одной

стороны к ослаблению внешнего слоя образцов и его отслаиванию при препарировании, с другой стороны большей гомогенизации в расположении структурных элементов. В-третьих, при дальнейшем увеличении количества олигодиметилсилоксандиола и олигодиметилсилоксантетрола до 1.5 % масс, формируется однородная, хорошо скоалесцировавшая структура, внутри которой распределено небольшое количество латексных частиц. Одновременно в этих образцах появляются новые структурно-морфологические образования, которые свидетельствуют о каких-то фазовых превращениях при плёнообразовании, обусловленных вытеснением избытка ПАВ. Следует отметить, что формирования периодических структур, связанных с внутренними напряжениями, у данных пленок не наблюдалось.

Были изучены физико-механические и адгезионные свойства латексных плёнок, синтезированных в присутствии кремнийорганических ПАВ, кроме того исследовали набухание их в воде и устойчивость к агрессивным средам (NaOH, H₂SO₄).

Физико-механические испытания вулканизированных и невулканизированных плёнок проводили на разрывной машине РМИ-5. Полученные результаты приведены в табл. 4. Видно, что прочность при растяжении плёнок, полученных из латекса, синтезированного в присутствии кремнийорганических ПАВ выше, чем у плёнок, полученных из промышленного латекса. У вулканизированных плёнок тенденция возрастания прочности сохраняется. Относительное удлинение у невулканизированных плёнок возрастает более заметно, чем у вулканизированных плёнок, у

которых эластичность ниже и меняется незначительно. Следовательно, кремнийоргани-

ческие ПАВ улучшают плёнообразующие свойства и увеличивают прочность плёнок.

Таблица 4. Физико-механические свойства латексных плёнок.

Плёнки, полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ, м.ч.							
	Невулканизированные				вулканизированные		
Количество ОДСД и ОДСТ.	0	0.5	1.0	1.5	0	0.1	1.5
Прочность при растяжении, МПа	5.2	5.23	5.26	5.3	7.8	7.9	8.0
Относительное удлинение при разрыве, %	400	450	450	520	390	430	510
Остаточное удлинение, %	-	-	-	-	10	8	6
Температура хрупкости, °С.	+19	+13	+1	-	-	-	-

Данные по набуханию плёнок в воде показали, что водопоглощение плёнок, полученных из латексов, содержащих кремнийорганические ПАВ, много меньше, чем у плёнок, полученных из промышленного

латекса.

Устойчивость плёнок, полученных из латексов, синтезированных в присутствии кремнийорганических ПАВ, в агрессивных средах также возрастает.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности/ В. И. Елисеева [и др.]. – М. : Химия, 1976. – 235 с.
2. Лебедев, А.В. Коллоидная химия синтетических латексов/ А. В. Лебедев. – Л. : Химия, 1976. – 99 с.
3. Аверко-Антонович, Ю.А. Химия и технология синтетического каучука / Ю. А. Аверко-Антонович, Л. А. Аверко-Антонович. – М. : КолосС, 2008. – 350 с.
4. Лазарев, С. Я. Лабораторный практикум по синтетическому каучуку / С. Я. Лазарев, В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.