Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. М. АЛЕКСАНДРОВА и Ю. КЕРТЕС-МУРЕШАН

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ЛАТЕКСОВ ПОЛИСТИРОЛА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 II 1955)

Получение синтетических латексов с положительно заряженными частицами, имеющих технологическое значение для проклеивания отрицательно заряженных волокон, еще не освоено производством, а их коллоидно-химические свойства до настоящего времени почти не изучены.

Латексы с положительно заряженными частицами могут быть получены непосредственно методом эмульсионной полимеризации при условии применения подходящего катион-активного стабилизатора. Такие латексы обладают высокой агрегативной устойчивостью и большой склонностью к гетерокоагуляции на целлюлозных волокнах без применения какого-либо коагулятора. Выбор стабилизатора сильно сказывается на всех коллоидно-химических свойствах латексов, в том числе на их устойчивости против различных факторов (электролит, сорбент, отрицательно заряженный латекс, старение и т. д.).

Мы применили в качестве стабилизаторов некоторые из изученных нами катион-активных веществ ([1]).

Стабилизаторами служили:

1) Два вещества, представляющие собой хлориды пиридиновых оснований:

$$C_{18}H_{37}NC_5H_5]^+\,Cl^- \quad \text{и} \quad [C_{18}H_{37}OCH_2NC_5H_5]^+\,Cl^-.$$

Эти вещества мы называем, соответственно, ОПХ и ООПХ, что отражает химическое строение гидрофобного радикала. Оба вещества кристаллические, растворимость в воде около 0,1 г / 100 мл.

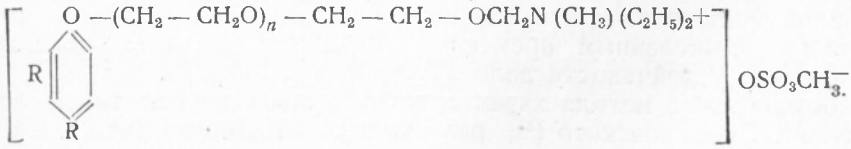
2) Два вещества, относящиеся к солям замещенных аммониевых оснований.

Первое вещество

$$[CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH(CH_2)_2-NH(C_2H_5)_2]^+\,Cl^-$$

относится к группе так называемых сапаминов; мы обозначаем его CKW. Растворимость в воде около 1 г / 100 мл; препарат химически чистый.

Вторым веществом этой же группы был технический препарат, выпускаемый производством под названием «выравниватель А» (ВА):



Его формула точно не установлена, он является смесью моно- и диалкилпроизводных, $n \cong 9$, R обычно C_8H_{17}. ВА смешивается с водой во всех отношениях.

3) Одно вещество, выпускаемое в производственном масштабе под названием «Закрепитель ДЦУ». Это уксуснокислая соль продукта конденсации дициандиамида с формальдегидом. ДЦУ хорошо растворяется в воде (больше 30%). Особенностью растворов ДЦУ является отсутствие критической концентрации мицеллообразования. Сама уксуснокислая соль относится, повидимому, к истинно растворимым высокомолекулярным соединениям. В результате гидролиза получается нерастворимое основание, образующее гидрозоль.

Мы синтезировали ряд положительно заряженных латексов одного и того же полимера — полистирола (латексы полистирола, стабилизованные различными катион-активными веществами, обозначаем: Л-ООПХ, Л-СКW, Л-ВА и Л-ДЦУ).

Было определено направление движения частиц при электрофорезе и вычислен ζ-потенциал.

Все латексы обладали положительно заряженными частицами. Величина ζ-потенциала изменялась от 0,021 в (для Л-ДЦУ) до 0,046 в (для Л-ООПХ).

Для характеристики дисперсности полученных латексов и наблюдения за ее изменением использовался оптический метод, основанный на измерении оптических плотностей латексов при различных длинах волн. Найдены следующие величины средних радиусов (в мμ): Л-ООПХ 35; Л-СКW 54; Л-ВА 72; Л-ДЦУ 75.

Все латексы обладали высокой агрегативной устойчивостью и сохранялись долгое время без заметных изменений дисперсности. Очень слабо выраженное старение наблюдалось лишь в случае Л-ВА и Л-ДЦУ, что необходимо связать с меньшей структурностью растворов этих стабилизаторов.

Все латексы устойчивы к нагреванию; даже кипячение не вызывает в них видимых изменений. Разбавление латексов, вплоть до практически бесконечного, также не вызывает коагуляции.

При контакте латекса с отрицательно заряженными поверхностями (бумажный фильтр, стеклянные бусы) наблюдалась гетерокоагуляция.

Отрицательно заряженный латекс того же полимера коагулирует все полученные нами положительно заряженные латексы, кроме Л-ВА. Повидимому, астабилизация латексных частиц происходит за счет образования на их поверхности мало диссоциированного, слабо растворимого соединения.

Положительно заряженные латексы обладают высокой устойчивостью к электролитам. Коагуляция наступает лишь вследствие высаливания стабилизатора; если же стабилизатор не высаливается, коагулировать латекс электролитами не удается.

Для наблюдения за ходом электролитной коагуляции мы измеряли D_λ латексов Л-СКW, причем соблюдались те же условия опыта, что и при высаливании растворов стабилизаторов ([1]). Ход электролитной коагуляции латексов аналогичен процессу высаливания растворов стабилизаторов как в отношении кинетики процесса, так и в отношении зависимости от концентрации добавляемого электролита.

Более интенсивная коагуляция имела место при добавлении K_2SO_4. Удалось рассчитать время половинной коагуляции ϑ_x для частично астабилизованного золя и путем сопоставления этой величины с теоретически вычисленным временем коагуляции ϑ_0 найти показатель агрегативной устойчивости золя $1/E = \vartheta_x/\vartheta_0$.

В основе этого метода характеристики устойчивости золей лежат работы М. Смолуховского ([2]), развитые Б. В. Дерягиным ([3]). Метод

был успешно применен Е. М. Александровой и П. В. Мочаловым [4] при изучении коагуляции отрицательно заряженных золей полистирола.

Высокие величины $1/E$, характеризующие отдаленность рассматриваемых золей от полностью астабилизованного состояния, указывают на высокую стабильность латексов, обеспеченную структурно-механическим фактором устойчивости. $1/E$ значительно падает при разбавлении латекса и особенно резко при увеличении концентрации K_2SO_4.

Различие в коагулирующей способности ионов Cl^- и SO_4^{2-} сравнительно мало, что не отвечает правилу Шульце — Гарди. При переходе к более концентрированным латексам влияние валентности аниона становится еще слабее.

Для сопоставления проклеивающей способности различных латексов применительно к целлюлозному волокну была определена гетерокоагуляция латексов и гидрофобность фильтров, проклеенных положительно заряженными латексами, а также латексом, стабилизованным некалем (смачиватель НБ). Опыты носили предварительный характер, но могли быть с успехом использованы для сравительной оценки различных латексов. Было показано, что Л-СКW и особенно Л-ООПХ обладают исключительной проклеивающей способностью. Повидимому, астабилизация латексных частиц происходит вследствие образования прочной связи между целлюлозным волокном и катионом стабилизатора.

Проведенные опыты приводят к следующим выводам:

1. Стабилизаторами латексов могут служить лишь вещества, способные к структурообразованию в водном растворе (полуколлоиды или высокомолекулярные соединения).

2. Разнообразие коллоидно-химических свойств латексов одного и того же полимера (полистирола) определяется свойствами применяемых стабилизаторов. По своим наиболее важным в коллоидно-химическом отношении свойствам латексы располагаются в тот же ряд, что и растворы стабилизующих веществ:

$$\text{ООПХ} > \text{СКW} \gg \text{ВА}; \quad \text{Л-ООПХ} > \text{Л-СКW} \gg \text{Л-ВА}.$$

Место стабилизатора в ряду характеризует его стремление к коллоидизации и структурообразованию в растворе. Ряд для латексов характеризует их дисперсность и устойчивость против старения. Отсюда следует, что стабилизующая способность коллоидных электролитов определяется в первую очередь структурно-механическими свойствами их растворов. По устойчивости к электролитам латексы и растворы стабилизаторов располагаются в обратном порядке. Это объясняется тем, что явно выраженные структурно-механические свойства растворов стабилизаторов сопровождаются обычно их легкой высаливаемостью.

Такой же (обратный) ряд характеризует устойчивость латексов против гетерокоагуляции и против коагуляции отрицательно заряженными латексами (взаимная коагуляция).

3. Установленные закономерности позволяют выбрать такой стабилизатор, который придал бы латексам определенные, заранее заданные свойства (устойчивость против электролитной коагуляции и гетерокоагуляции или же, наоборот, против старения и пр.).

4. Сделанные заключения носят общий характер, так как закономерности, установленные применительно к латексам полистирола, остаются в силе при переходе к золям многих других не растворимых в воде полимеров.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
15 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. М. Александрова, Ю. Кертес-Мурешан, Тр. МХТИ им. Менделеева, в. 20 (1955). [2] М. Смолуховский, Сборн. Коагуляция коллоидов, 1936. [3] Б. В. Дерягин, Колл. журн., 6, 291 (1940). [4] Е. М. Александрова, П. В. Мочалов, Колл. журн., 16, 161 (195).