



**В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро**

---

# **КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАТЕКСОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

УДК 678.031:544.77

**Кошевар, В. Д.** Коллоидно-химические свойства латексов и их применение / В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро. – Минск : Беларуская навука, 2019. – 271 с. – ISBN 978-985-08-2464-6.

В монографии представлены результаты исследований коллоидно-химических свойств широкого круга водных дисперсий полимеров (латексов) и композиций на их основе, а также механизмы их регулирования под влиянием различных воздействий.

Центральное место в книге занимает обсуждение проведенного ее авторами систематического исследования поведения латексов в присутствии иностранных микроповерхностей – минеральных порошков различного химического состава, размеров и морфологии. Дается обстоятельная оценка возможности применения для описания кривых течения концентрированных пигментированных латексов классических реологических моделей и уравнений. Продемонстрированы направления практического использования полученных за последние годы собственных экспериментальных и теоретических результатов.

Рассчитана на научных работников и инженеров-технологов промышленности синтетических латексов, а также может представлять интерес для преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

Табл. 55. Ил. 114. Библиогр.: 315 назв.

#### Р е ц е н з е н т ы :

член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор Н. Р. Прокопчук;  
доктор химических наук, профессор Л. П. Круль

**ISBN 978-985-08-2464-6**

© Кошевар В. Д., Кажуро И. П., 2019  
© Оформление. РУП «Издательский дом  
«Беларуская навука», 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Предисловие.....</b>                                                                                                                                                      | <b>3</b>  |
| <b>Глава 1. Факторы, обуславливающие устойчивость и гемокоагуляцию латексов .....</b>                                                                                        | <b>8</b>  |
| 1.1. Особенности гемокоагуляции латексов с различной степенью насыщенности поверхности в присутствии электролитов .....                                                      | 10        |
| 1.2. Гемокоагуляция латексов под действием ПАВ, водорастворимых полимеров, рН-среды, органических низкомолекулярных жидкостей и внешних воздействий.....                     | 18        |
| 1.3. Поведение латексов в присутствии инородных микрофаз .....                                                                                                               | 33        |
| 1.4. Гетероадагуляция латексов на инородных макрофазах .....                                                                                                                 | 35        |
| <b>Глава 2. Коллоидно-химические основы гетероадагуляции низкоконцентрированных латексов при взаимодействии их с инородными микроповерхностями.....</b>                      | <b>37</b> |
| 2.1. Агрегативная и седиментационная устойчивость модельных низкоконцентрированных смешанных дисперсных систем на основе синтетических латексов и минеральных порошков ..... | 42        |
| 2.1.1. Устойчивость смешанных дисперсий латексов и каолина ...                                                                                                               | 44        |
| 2.1.2. Смешанные дисперсии латексов и диоксида титана.....                                                                                                                   | 56        |
| 2.1.3. Дисперсии карбоната кальция (кальцита) в латексах.....                                                                                                                | 66        |
| 2.2. Свойства суспензий некоторых промышленных минеральных наполнителей, получаемых диспергированием в латексных средах                                                      | 72        |
| 2.3. Микрочастицы латексов – стабилизаторы водных дисперсий промышленных полимеров .....                                                                                     | 77        |
| 2.3.1. Исследование влияния размеров капель и микрочастиц латексов, распределения их по размерам и степени взаимодействия на тип и устойчивость смешанных дисперсий .....    | 82        |
| 2.3.2. Установление взаимосвязи между стабилизационной активностью микрочастиц латексов и адсорбционной насыщенностью их поверхности.....                                    | 85        |

|                                                                                                                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 2.3.3. Влияние ультрамикрочастиц латекса на локализацию капель дисперсной фазы эпоксиолигомера в условиях сильной стабилизации дисперсий и при их коагуляции .....                | 94         |
| <b>Глава 3. Гетерокоагуляция в концентрированных дисперсных системах на основе синтетических латексов и минеральных порошков ...</b>                                              | <b>101</b> |
| 3.1. Особенности структурообразования в модельных индивидуальных дисперсиях полимеров и содержащих минеральные порошки.....                                                       | 107        |
| 3.2. Влияние химической природы и концентрации минеральных наполнителей на реологическое поведение пигментированных латексов.....                                                 | 118        |
| 3.3. Гетероадагуляция латексов в смешанных концентрированных дисперсиях, содержащих реологические добавки .....                                                                   | 131        |
| <b>Глава 4. Применение процессов гетероадагуляции латексов на инородных поверхностях для решения ряда технических задач .....</b>                                                 | <b>141</b> |
| 4.1. Разработка нового состава антикоррозионной водно-дисперсионной грунтовки и исследование ее физико-химических и эксплуатационных свойств .....                                | 142        |
| 4.1.1. Выбор пленкообразователя для грунтовки.....                                                                                                                                | 143        |
| 4.1.2. Влияние пигментной части на реологические свойства грунтовки и защитные параметры формируемых покрытий.....                                                                | 147        |
| 4.1.3. Влияние малых функциональных добавок на свойства грунтовой композиции и покрытий на ее основе .....                                                                        | 153        |
| 4.2. Комплексные замедлители потери подвижности для суперпластифицированных бетонных смесей на основе стирол-бутадиеновых латексов .....                                          | 163        |
| 4.3. Разработка составов, содержащих латексы, для изготовления гидроизоляционных перемычек и воздействие на них водорассолов ..                                                   | 169        |
| 4.4. Исследование низкотемпературного процесса получения и свойств оболочковых пигментов-наполнителей, колер-паст и структурно-декоративных покрытий на их основе .....           | 181        |
| 4.4.1. Получение оболочковых пигментов-наполнителей путем гетероадагуляции синтетических латексов, содержащих дисперсные органические красители, на микрочастицах минералов ..... | 182        |
| 4.4.2. Физико-химические свойства оболочковых пигментов-наполнителей основных цветов полиграфической триады.....                                                                  | 190        |
| 4.4.3. Колер-пасты на основе микрокапсулированных пигментов-наполнителей.....                                                                                                     | 194        |
| 4.4.3.1. Разработка состава колер-пасты голубого цвета .....                                                                                                                      | 197        |
| 4.4.3.2. Колер-пасты желтого и пурпурного (красного) цветов ..                                                                                                                    | 198        |
| 4.4.4. Полихроматические структурно-декоративные покрытия несущих конструкций зданий и сооружений.....                                                                            | 212        |

|                                                                                                                                                                                                         |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5. Перспективы дальнейшего развития исследований и возможные варианты применения искусственных латексов, стабилизированных органическими микрочастицами, для решения научных и прикладных задач ..... | 218        |
| 4.5.1. Разработка рецептуры двухупаковочного клея на базе водной дисперсии эпоксидного олигомера и применение его для реставрации бетонных конструкций с использованием волокнистых материалов.....     | 221        |
| 4.5.2. Применение эпоксидных композиций, модифицированных синтетическими латексами, для нанесения структурно-декоративных слоев на теплоизоляционные строительные плиты.....                            | 223        |
| 4.5.3. Композиции для создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах на основе полимерцементов.....                                                                    | 226        |
| 4.5.4. Гидрофобизирующая композиция на основе искусственного латекса. Механизм образования, структура и свойства покрытий на ее основе .....                                                            | 228        |
| <b>Заключение .....</b>                                                                                                                                                                                 | <b>244</b> |
| <b>Литература.....</b>                                                                                                                                                                                  | <b>248</b> |

## ФАКТОРЫ, ОБУСЛАВЛИВАЮЩИЕ УСТОЙЧИВОСТЬ И ГОМОКОАГУЛЯЦИЮ ЛАТЕКСОВ

Понимание механизма взаимодействия дисперсных частиц разной химической природы и размеров имеет важнейшее значение при проведении большого количества химико-технологических процессов [1–3]. Современная теория гетерокоагуляции, предложенная Б. В. Дерягиным [4], рассматривающая процессы взаимодействия различных по природе частиц ДФ, нашла свое подтверждение в исследованиях устойчивости смешанных зелей кремнезема и микроглобул латексов, гетерокоагуляции латексов и высокодисперсных металлов на органических и минеральных волокнах и т. п. [5–9].

М. А. Луниной и А. А. Хачатуряном введен параметр, характеризующий индивидуальную способность (гетероадагуляционную активность) лиофобных микрочастиц к выходу на межфазную поверхность [1]. Этот безразмерный параметр представлен авторами в виде:

$$Q_a = - (d(\Delta\mu/RT)/dq) = -(d(\ln(C_k/C_0))/dq,$$

где  $\Delta\mu$  – изменение химического потенциала моля частиц;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $q$  – отношение поверхностей взаимодействующих фаз;  $C_0$ ,  $C_k$  – начальная и равновесная концентрация лиофобных частиц (мономеров) в единице объема.

Гетерокоагуляция в системах с разнородными частицами является сложным и малоизученным процессом, и для выяснения его механизма необходимо полное понимание особенностей протекания коагуляции в соответствующих более простых гомосистемах.

Синтетические латексы как гомосистемы представляют собой типичный пример коллоидного состояния полимеров. Коллоидная химия этих систем включает научные основы технологических процессов их переработки, которые базируются на решении проблем их АУ и коагуляции. В отличие от растворов полимеров их дисперсии термодинамически неустойчивы, так как для значительной части таких систем присуща высокоразвитая межфазная поверхность. Чтобы добиться приемлемой АУ латексов, необходимо обеспечить образование энергетического барьера, препятствующего сближению частиц и снижению эффективности их соударений, практически исключив возможность образования контактов. К рассмотрению причин устойчивости латексов необходимо подходить с разных позиций, учитывая тот факт, что в одних случаях они стабилизированы ионогенными ПАВ, в других – неионогенными эмульгаторами, в третьих – водорастворимыми полимерами, и, наконец, – функциональными (например, гидроксильными группами), присутствующими в составе самих полимеров, из которых состоит ДФ.

При теоретическом рассмотрении вопроса устойчивости синтетических латексов необходимо строго разграничивать следующие виды воздействий, способные привести к преодолению потенциального барьера и нарушению стабильности коллоидной системы: старение при длительном хранении (срок хранения не более 0,5 года), воздействие температурного фактора, введение электролитов и изменение рН водной фазы, механическое воздействие (в особенности на высококонцентрированные композиции), введение высокодисперсных наполнителей и органических жидкостей [5–9]. Следует заметить, что некоторые из перечисленных воздействий широко используются для агломерации частиц при переработке композиций на основе латексов. Сложность и разнохарактерность всех этих астабилизирующих латексные системы факторов затрудняет в значительной степени создание единой количественной теории АУ этих широко применяемых материалов, различающихся прежде всего природой полимера и стабилизирующих агентов. Теория ДЛФО, успешно

используемая для описания более простых коллоидов, неверно трактует роль гидратированных адсорбционных слоев, применяемых при эмульгировании ПАВ. Она не позволяет учитывать энтропийного члена энергии отталкивания, вызывающего дополнительное осмотическое расклинивающее давление и ограничивается рассмотрением АУ таких коллоидных систем лишь к действию электролитов. Строгой количественной теории астабилизации при других воздействиях пока не существует.

### **1.1. Особенности гомокоагуляции латексов с различной степенью насыщенности поверхности в присутствии электролитов**

В результате исследований многочисленных авторов было найдено, что пороги коагуляции электролитами латексов, стабилизированных ионогенными эмульгаторами, в общем и целом подчиняются правилу Шульце – Гарди (табл. 1).

*Таблица 1. Пороги коагуляции латексов (ммоль/л) электролитами [10–13]*

| Латексы                       | NaCl | CaCl <sub>2</sub> | AlCl <sub>3</sub> |
|-------------------------------|------|-------------------|-------------------|
| Полярные производные дивинила | 440  | 6,7               | 1,8               |
| Полистирольные                | 470  | 8,8               | 6,6               |
| Дивинилстирольные:            |      |                   |                   |
| СКС-30 ШХП                    | 395  | 6,5               | —                 |
| СКС-30 АРК                    | 295  | 5,75              | —                 |
| СКС 34 А                      | 315  | 4,1               |                   |

Данные, приведенные в табл. 1, указывают на существование определенной связи АУ латексов с зарядом частиц и диффузным ДЭС. Такое заключение согласуется с результатами исследования влияния pH на заряд латексных глобул [14]. В этой работе С. С. Воюцкий с коллегами наблюдали перезарядку латекса в зоне pH, близкой к изоэлектрической точке, и потерю АУ. По мнению авторов [15], при наблюдаемой коагуляции происходят два процесса: 1) сжатие диффузных ионных атмосфер ДЭС; 2) снижение степени диссоциации кислотных групп эмульгаторов или переход их в нерастворимое состояние.

Весьма важные сведения о механизме нарушения стабильности латексов (коагуляции) можно получить, исследуя кинетику коагуляции электролитами большого числа различных латексов и влияние на нее как можно большего количества факторов. Этому были посвящены систематические исследования Р. Э. Неймана и его сотрудников [15–25], а также других ученых [26–34]. В частности, было установлено на основании сходства кинетических кривых разбавленных и неразбавленных латексов общность основных закономерностей их коагуляции. В одной из работ, например, исследовался вопрос, в какой мере сохраняют значения найденные закономерности при переходе к достаточно концентрированным латексам, коагуляция которых осуществляется в промышленных процессах [35]. Было показано, что коагуляция концентрированных латексов также, как и разбавленных, проходит в две стадии, разделенные индукционным периодом. Однако с увеличением концентрации ДФ длительность первой стадии коагуляции и индукционного периода закономерно уменьшается. При достаточном увеличении концентрации латекса индукционный период вообще может исчезнуть. Длительность первой стадии коагуляции концентрированных латексов резко убывает с увеличением концентрации электролита. При концентрации полистирольных латексов, превышающей 5 %, коагуляционный процесс после первой ее стадии завершался пространственным структурообразованием (латекс переходил в пастообразное состояние). По характеру коагуляционного процесса латексы, стабилизированные ионогенными ПАВ, можно разделить на две категории: адсорбционно ненасыщенные и адсорбционно насыщенные. Было определено, что коагуляция ненасыщенных латексов протекает в две стадии, разделенные индукционным периодом, в течение которого коагуляция резко затормаживается. При гомокоагуляции адсорбционно насыщенного латекса первая стадия не наблюдается, а началу процесса предшествует длительный индукционный период. Присутствие данной стадийности при гомокоагуляции было подтверждено электронно-микроскопическими данными. Установленные механизмы коагуляции свидетельствуют о возможном существо-

вании как минимум двух различных факторов АУ латексных систем. Так, первая стадия коагуляции адсорбционно ненасыщенных латексов контролируется энергетическим барьером электростатического отталкивания: пороги быстрой коагуляции адсорбционно ненасыщенных латексов подчиняются правилу Шульце – Гарди. Следовательно, теория ДЛФО может быть распространена на первую стадию коагуляции адсорбционно ненасыщенных латексов. В то же время индукционные периоды, наблюдаемые при коагуляции адсорбционно насыщенных и между первой и второй стадиями коагуляции адсорбционно ненасыщенных латексов, нельзя объяснить, пользуясь только теорией ДЛФО. Коагуляция в последних двух случаях связана со структурой и свойствами адсорбционных слоев и контролируется неэлектролитическими факторами АУ. Только неэлектростатической природой стабилизации может объясняться отмечающаяся в литературе высокая устойчивость к электролитам некоторых латексов, синтезированных с использованием неионогенных ПАВ. В работе [36] в результате испытаний водно-дисперсионной краски на основе стирол-акрилового сополимера установлено, что для получения качественного покрытия адсорбционная насыщенность дисперсии должна приближаться к 95 %, что достигается введением ОП-10, занимающего на поверхности полимерной глобулы площадь больше, чем у молекулы используемого анионного эмульгатора. Применение ОП-10 позволяет таким образом повысить адсорбционную насыщенность до нужной величины при минимально возможной дозировке эмульгатора (не менее 2 мас.%).

К латексам, стабилизированным неионными ПАВ, теория ДЛФО практически вообще не применима по причине отсутствия в них существенного заряда частиц на межфазной поверхности и наличия толстых адсорбционно-гидратных оболочек. Этим объясняется и весьма высокая устойчивость таких латексов к действию электролитов.

К сожалению, при количественной проверке применимости основных уравнений теории ДЛФО к латексам встречаются серьезные затруднения в связи с практической невозможностью доста-

точно точного экспериментального определения ряда параметров в указанных уравнениях: потенциала диффузной части ДЭС, константы Гамакера (дисперсионного взаимодействия), скорректированной с учетом наличия гидратированных адсорбционных слоев.

Механизм стабилизации латексом ионогенными ПАВ нефелометрическим и электронно-микроскопическим методами изучали в работах [36, 37]. В них предложен двухстадийный механизм стабилизации/коагуляции в случае латексов с насыщенными адсорбционными слоями ПАВ-эмульгатора на поверхности частиц. Первая стадия контролируется остаточным электростатическим барьером отталкивания, вторая – связана с формированием насыщенного слоя эмульгатора на поверхности образующихся первичных агрегатов и возникновением при этом еще дополнительно сильного защитного фактора адсорбционно-сольватной природы, определяющего кинетику дальнейшего протекания процесса [38–41].

Во многих работах, посвященных исследованию устойчивости и коагуляции синтетических латексов, к сожалению, недостаточно внимания оказывалось изучению характера агрегации частиц. В большинстве случаев была изучена необратимая коагуляция латексов, тогда как при определенных условиях при сближении частиц возможны контакты и по наружным границам адсорбционных оболочек. В этом случае может происходить обратимая коагуляция системы, обусловленная образованием коагуляционных структур [42–46]. Электронно-микроскопические и нефелометрические исследования показали, что размеры пептизированных частиц соответствовали диаметрам полимерных глобул в латексе до коагуляции. Характер агрегации латексов существенно зависит от размеров частиц и плотности упаковки адсорбционных слоев. И. Ф. Ефремовым и А. Г. Усьяровым [47] было изучено взаимодействие полимерных частиц одной и той же природы, но разного размера. Выполненные расчеты показали, что при определенных отношениях размеров и концентраций частиц возможна коагуляция мелких частиц вокруг крупных на дальних расстояниях, при этом происходит стаби-

лизация дисперсной системы в целом. Систематическим исследованиям этой проблемы посвящены также материалы статьи [48]. Таким образом, из вышесказанного следует, что латексные системы способны коагулировать как необратимо, так и с сохранением прослоек дисперсионной среды между частицами, что является причиной обратимости устойчивости систем. В качестве объектов изучения в [48] были выбраны полистирольные латексы с размерами глобул от 350 до 3700 Å, стабилизированные анионными ПАВ. Применяли латексы с примерно одинаковыми степенями адсорбционной насыщенности ПАВ и  $\zeta$ -потенциалами. Исследования показали, что при постоянном весовом содержании полистирола наблюдается экстремальная зависимость критических концентраций коагуляции от диаметра частиц. При небольших степенях адсорбционной насыщенности ПАВ латексы наиболее устойчивы при наличии частиц размером 100–1050 Å и они подчиняются правилу Шульце – Гарди. Для латексов частиц больших размеров наблюдается отклонение от этого правила. Так, для частиц диаметром 1600 и 1960 Å значения показателя  $v$  в равенстве:

$$n_c z v = \text{const},$$

где  $n_c$  – критическая концентрация коагуляции;  $z$  – валентность противоиона, соответственно, равны 3,49 и 3,40. А. Г. Усъяровым и И. Ф. Ефремовым [49, 50] ранее также было установлено, что по величине  $v$  можно судить о характере коагуляции системы. Было найдено, что если  $v = 2,5$ – $3,5$ , то фиксация частиц происходит на дальних расстояниях (т. е. агрегация латекса происходит во вторичном энергетическом минимуме). Коагуляты, образованные из частиц больших размеров во вторичном минимуме, при уменьшении концентрации электролита легко распадались. Электронно-микроскопические и нефелометрические исследования показали, что размеры пептизированных частиц соответствовали диаметрам полимерных глобул в латексе до коагуляции (обратимая коагуляция). В работе было отмечено, что латексы, содержащие частицы с диаметром свыше 1000 Å, способны агре-

гировать и в первичном минимуме при введении достаточно больших количеств электролитов. Следовательно, для крупных частиц характерно наличие двух критических концентраций  $n_c$  обратимой и необратимой коагуляции. В работах [48, 51] установлено, что коагуляции адсорбционно насыщенных латексов предшествует длительный индукционный период скрытых изменений, продолжительность которого увеличивается с возрастанием избыточного содержания эмульгатора. Причины существования такого периода авторы объясняют изменением состояния устойчивых граничных полимолекулярных пленок жидкости, образующихся у поверхности глобул, покрытых ПАВ. Толщина граничных слоев убывает с ростом концентрации электролитов крайне медленно. Лишь после завершения этого процесса становится возможным прорыв более тонких оболочек и агломерация глобул.

Авторами работы [52] была исследована коагуляция концентрированных латексов, наблюдаемая в промышленности. Как и в случае лабораторных исследований, коагуляция протекает в две стадии, разделенные индукционным периодом, причем их длительность закономерно снижается, а при очень высоких концентрациях индукционный период исчезает вообще. Такая же картина наблюдается с возрастанием концентрации электролитов.

Таким образом, имеющиеся к настоящему времени данные о закономерностях коагуляции синтетических латексов приводят к выводу о том, что не существует единственной причины их АУ. Устойчивость определяется совместным действием нескольких различных факторов электростатической и неэлектростатической природы. Относительная роль каждого из них может изменяться в зависимости от ряда обстоятельств: типа эмульгатора, степени насыщенности адсорбционных слоев на поверхности частиц, их концентрации, размера и др. Неэлектрические факторы связаны со структурой и гидратацией насыщенных адсорбционных слоев эмульгаторов, расположенных на поверхности латексных частиц, приводящих в некоторых случаях к их

гидрофобизации. В одной из работ было продемонстрировано, что отрицательный по знаку  $\zeta$ -потенциал уменьшается при разбавлении латекса. Это становится понятным, если принимать во внимание тот факт, что возможна десорбция с поверхности потенциалоопределяющих ионов, например, анионов стабилизатора, находящихся в подвижном равновесии с мицеллами.

При введении электролитов (чаще с поливалентными катионами) в состав латексов помимо сжатия диффузного слоя происходит образование нерастворимых мыл, сопровождаемое снижением общего потенциала поверхности частиц и дегидратацией защитных слоев (астабилизацию по первому механизму называют концентрационной, а по второму – нейтрализационной). При исследовании устойчивости к электролитам смесей различных латексов было установлено, что она определяется порогом коагуляции менее стабильного компонента, который и образует первичные центры коагуляции. В результате оценки раздельной роли действия концентрационного и нейтрализационного механизмов коагуляции можно сделать вывод, что образование нерастворимых мыл может происходить после достаточного сжатия ДЭС. Таким образом, в настоящее время большинство исследователей, занимающихся этой проблемой, считают, что первая стадия гомотокоагуляции ионостабилизированных латексов протекает по дисперсионно-электростатическому механизму и ее можно описать уточненной теорией ДЛФО. Единого мнения по второй стадии пока не выработано из-за существования большого множества влияющих на процесс факторов, действие которых еще не до конца исследовано.

Влияние pH на кинетику медленной коагуляции дивинилстирольных латексов исследовали в работе [51]. В частности, установлено, что начиная с pH близких к 5, происходило резкое возрастание скорости коагуляции по мере дальнейшего перехода в более кислую область независимо от природы анионного ПАВ. Следует заметить, что при изменении pH в данном интервале такая же картина наблюдалась и в отсутствии коагулирующего электролита (хлористых натрия и кальция). В нейтральной и щелочной среде скорость коагуляции практически не зави-

сит от pH. Закономерности влияния pH на кинетику первой стадии медленной коагуляции разбавленных латексов, стабилизированных анион-активными эмульгаторами типа мыл, необходимо связывать, по мнению авторов, с гидролизом последних, усиливающимся со снижением pH. Накопление при этом свободной кислоты в дисперсионной среде приводит к падению заряда глобул и электростатического потенциального барьера, препятствующего агломерации.

В [53] изучена коагулирующая способность хлоридов лития, натрия и калия при выделении каучуков при различных температурах из бутадиен-стирольного (БС) латекса, но о степени насыщения их адсорбционных слоев в работе не сообщается. Установлено, что коагулирующая способность возрастает от хлорида лития к хлориду калия, что, по-видимому, связано с размерами гидратированных ионов. Оценка электрокинетических потенциалов латексов с различными добавками всех трех электролитов позволила авторам утверждать, что одним из определяющих факторов процесса коагуляции при введении этих электролитов является сжатие диффузной части ДЭС на поверхности латексных глобул, что приводит к падению АУ систем. В латексах с концентрацией 18 % и менее эффективность коагулирующего действия электролитов мало зависит от изменения температуры в интервале 20–60 °С.

Оценка АУ БС латекса в присутствии неорганических электролитов произведена также методом электрофореза [54]. Установлены различия АУ БС и натурального (НЛ) латексов с адсорбционно ненасыщенной поверхностью в присутствии неорганических электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) в зависимости от pH дисперсионной среды, которые обусловлены молекулярной природой адсорбционных слоев латексов и зарядом коагулирующего катиона электролита [55]. Коагулирующая способность электролитов на БС латекс уменьшается в ряду  $\text{SnCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2$ , а для НЛ увеличивается в том же ряду.

При этом установлено, что при введении  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  протекает нейтрализационная, а в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  – концентриционная коагуляция. Увеличение радиуса катиона металла

от 68 у лития до 132 нм для калия способствует заметному расходу коагулянта, т. е. приводит к возрастанию коагулирующей способности. Радиус гидратированных ионов в этом лиотропном ряду наибольший в случае маленьких ионов (ион лития), поэтому наилучшее вхождение в ДЭС будет наблюдаться для менее гидратированного иона калия, что и приведет к самому большому сжатию его диффузной части.

## **1.2. Гомокоагуляция латексов под действием ПАВ, водорастворимых полимеров, рН-среды, органических низкомолекулярных жидкостей и внешних воздействий**

К объяснению причин устойчивости синтетических латексов следует всегда подходить с разных позиций, в зависимости от того, каким путем она достигается: 1) за счет стабилизации ионогенными эмульгаторами (при этом при различных степенях адсорбционного насыщения полимерных глобул); 2) неионными ПАВ; 3) водорастворимыми полимерами; 4) гидрофильными группами в макромолекулах самой ДФ. С другой стороны, и при теоретическом рассмотрении этих систем, и при их применении на практике важно строго разграничивать виды воздействий, которые могут приводить к преодолению потенциального барьера. Главными из возможных воздействий являются:

- 1) старение латексов при хранении;
- 2) механическое воздействие (создание градиента скорости течения, которое в ряде случаев приводит к утончению и разрыву защитных оболочек);
- 3) нагревание в отсутствие развитой открытой поверхности;
- 4) испарение растворителя (воды) с открытой поверхности латекса;
- 5) введение электролитов и изменение рН водной фазы;
- 6) замораживание–оттаивание (приводит к перераспределению гидратной воды, степень связывания которой зависит от химического состава полимера и рН водной среды);

7) взаимодействие с инородными макроповерхностями и введение твердых наполнителей;

8) введение органических жидкостей, в том числе коалесцентов, сопровождающееся дегидратацией защитных слоев, сжатием ДЭС за счет снижения диэлектрической постоянной дисперсионной среды;

9) возможная частичная десорбция эмульгатора с поверхности полимерных глобул.

**Гомокоагуляция латексов под действием ПАВ.** В работах [56, 57] представлены латексные системы, полученные с использованием непереломных ПАВ. Так, автором [57] применен новый тип неионогенного ПАВ (диэтоксикалмалеината) на основе высших спиртов малеинового ангидрида и диэтиленгликолей (эмульгатор-сомономер), позволяющий не только улучшить свойства латексов, в частности, повысить устойчивость к действию электролитов, но и исключить стадию пластификации латексов низкомолекулярными пластификаторами. Получены самостабилизирующиеся латексы на основе стирола и винилацетата и определены их коллоидно-химические характеристики и термодинамические параметры. Установлено, что основную роль в стабилизации винилацетат-малеинатных латексов играет гидратирование химически локализованных гидрофильных групп эмульгатора-сомомера. Изучена АУ латексов и проведен анализ кинетических кривых коагуляции электролитами, свидетельствующий о том, что индукционный период, а также скорости агрегации и коагуляции зависят от степени насыщенности поверхности глобул гидрофильными группами и концентрации коагулирующего электролита. Получена эмпирическая зависимость длительности индукционного периода коагуляции от величины гидратной оболочки латексных частиц.

В настоящее время известно некоторое количество органических коагулянтов различной природы [58–60]. Значительный интерес в этом отношении представляют полимерные четвертичные аммониевые соли, обладающие высокой реакционной способностью, относительной доступностью и дешевизной [61]. Приведены результаты исследований флокулирующей активности поли- $N,N^1$ -диметил- $N$ -2-гидроксипропиламмоний хлорида

в процессе выделения эмульсионных бутадиен-(альфа)-метилстирольных каучуков в широком интервале концентраций ДФ синтетического латекса, значений рН серума и температур. Показано, что флокулирующее действие полимера обусловлено реакцией образования ионных комплексов структурными звеньями макромолекул полиэлектrolита с лейканолом, входящего в адсорбционный слой латексной частицы. Эффективность флокуляции данного латекса повышается при увеличении кислотности среды серума, что связано с дополнительным сжатием ДЭС латексных частиц. Содержание лейканола в серуме при выделении каучука с помощью этого полимерного полиэлектrolита снижается в 10 раз и демонстрирует ценное свойство исследованного реагента – связывать в нерастворимый комплекс бионеразлагаемый лейканол, препятствуя попаданию его в сточные воды.

Большой интерес представляют случаи взаимодействия латексных частиц с противоположно заряженными субстратами, как это имеет место, например, при модифицировании целлюлозных волокон бумажной массы или натуральных и синтетических волокон катионными ПАВ [62–64].

В [65] исследовано взаимодействие двух латексов, полученных сополимеризацией ионогенных мономеров N-диметиламиноэтилметакрилата и метакриловой кислоты со стиролом и имеющих соответственно положительные и отрицательные заряженные частицы. Ставилась задача выяснить характер влияния на эффективность взаимной коагуляции латексов величины рН-среды, а также природы и концентрации неорганических солей. В частности, установлено, что эффективность процесса гетерокоагуляции наиболее высока в сильнокислой и сильнощелочной средах. При введении электrolитов наблюдается подавление гетерокоагуляции, причем этот эффект усиливается при увеличении размера коагулирующих ионов и их заряда, что может свидетельствовать об обращении правила Шульце – Гарди [65].

**Гомокоагуляция латексов под действием водорастворимых и водоразбавляемых полимеров.** Данные о влиянии водоразбавляемых и водорастворимых полимеров на устойчивость латексов, например, поливинилметилового эфира, полиэтилен-

полиамин и др., в том числе к действию электролитов рассматривались в [66]. Однако этот метод регулирования устойчивости имеет существенный недостаток – длительное последствие. В более поздней работе В. Н. Вережников с сотрудниками предложили в качестве агломерирующего агента латекс карбоксилсодержащего сополимера и провели систематические исследования закономерностей и механизма химической агломерации с его помощью [67]. Рассматриваемый процесс агломерации имеет сходство с первой стадией коагуляции адсорбционно насыщенного латекса под действием электролитов. В обоих случаях он приводит к повышению адсорбционной насыщенности агломератов, о чем свидетельствует понижение поверхностного натяжения системы, наблюдаемое как при коагуляции, так и при агломерации. В первом случае укрупнение частиц приостанавливается в связи с формированием на поверхности первичных агрегатов плотно упакованного насыщенного адсорбционно-гидратного слоя ПАВ-эмульгатора и появлением неэлектростатического фактора устойчивости. Подобное, как считают авторы, происходит и во втором случае, однако, по их мнению, возможен и другой механизм формирования дополнительного защитного барьера. В частности, глобулы введенного полимерного флокулянта становятся центрами агломерации, на которых происходит закрепление частиц основного латекса и образование композитных агломератов. Благодаря высокой молекулярной подвижности коротких полимерных цепей высококарбоксилированного соединения и сильного сродства к водной фазе протекает самопроизвольное перераспределение звеньев этих цепей по объему агломератов с выходом на поверхность раздела фаз. Таким образом, на межфазной поверхности формируется тонкая оболочка из макромолекул карбоксилированного полимера (толщина 0,4–0,6 нм), сообщающая поверхности гидрофильность и дополнительный заряд – важнейших факторов, затормаживающих дальнейшую агломерацию. Р. Г. Оттевил с коллегами [8] объясняли астабилизацию латекса метилцеллюлозой частичной нейтрализацией отрицательного заряда его глобул за счет взаимодействия с макромолекулами этого полимера, имеющих положительный

заряд. В то же время Д. Е. Фишер, анализируя результаты своих исследований по влиянию различных водорастворимых полимеров на устойчивость полистирольного латекса к действию электролитов считает, что эффект сенсibilизации (астабиллизации–стабилизации) имеет общий характер независимо от заряда вводимых полимеров. Максимум сенсibilизирующего действия не связан с концентрацией полистирола и добавками, а определяется соотношением полимер–поверхность полистирольных глобул. На основании полученного им выражения для энергии взаимного отталкивания двух частиц вычислена энтропийная компонента потенциального барьера, на 1–2 порядка превышающая электростатическую.

Установлено также, что при невысокой растворимости полимеров в воде астабиллизация ими латексов в присутствии электролитов может происходить по другому механизму. В работе [67] описаны исследования взаимодействия додецилсульфата натрия и лейконола (натриевые соли продукта конденсации  $\beta$ -нафталинсульфокислоты и формальдегида), входящих в состав защитной оболочки латексных частиц, с катионным полиэлектролитом (гидрохлоридом полидиметиламиноэтилметакрилата). Установлено, что в эквивалентном отношении этих веществ происходит полное связывание додецилсульфата натрия, приводящее к коагуляции латекса. В случае присутствия лейконола в системе для флокуляции требуется более высокое содержание гидрохлорида полидиметиламиноэтилметакрилата (в 1,5 раза превышающее стехиометрическое). Подтверждаются данные, полученные ранее другими исследователями [68], о том, что при выделении каучука из латекса методом флокуляции катионными полиэлектролитами значительную роль играет нейтрализационный фактор дестабилизации – химическое связывание анионов ПАВ-стабилизаторов катионными группами макромолекул. В результате такого взаимодействия образуются нерастворимые недиссоциируемые ионно-солевые комплексы. При этом происходит снижение заряда и уменьшение барьера электростатического отталкивания частиц. Максимум флокуляции достигается при полной нейтрализации всех отрицательных зарядов на поверх-

ности частиц. При избытке же катионного полиэлектrolита возможна перезарядка частиц и повторная стабилизация системы.

Влияние неионогенного ПАВ (моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля на основе полимердистилата – ОП-10) на свойства стирол-акриловой дисперсии с концентрацией 50 мас. % исследовали в работе [36]. 30 %-ный раствор препарата ОП-10 вводили в охлажденную и  $\text{pH} = 8,5\text{--}9$  стирол-акриловую дисперсию и исследовали изменения ее свойств. В частности, установлено, что при введении 2 мас. % 30 %-ного ОП-10 происходит увеличение адсорбционной насыщенности с 47 до 95 % и полное отсутствие образования коагулюма в стирол-акриловом латексе. При значении  $\text{pH}$  более 7 полимерные частицы стабилизируются ионизированными полярными группами находящимися на поверхности метакриловой кислоты. Следовательно, введение ОП-10 в данный латекс не вызывает снижения его устойчивости. Дисперсии с таким количеством добавки неионогенного ПАВ обеспечили более высокие показатели полученных на их основе лакокрасочных материалов (ЛКМ) по сравнению с бездобавочной стирол-акриловой дисперсией.

Изучены коллоидно-химические свойства и дисперсный состав стирольных и метилметакрилатных эмульсий, полученных в присутствии олигомерных пероксиэфиров – продуктов поликонденсации полиэтиленгликолей (ППЭГ). Действие ППЭГ обусловлено их строением: возможностью создания структурно-механического барьера на границе фаз, предотвращающего коалесценцию частиц с различной степенью оксиэтилирования и содержания дитретбутилпероксипиомеллитинового кислоты. Полученные данные свидетельствуют о том, что полимерно-мономерные частицы образуются из капель мономера. Диаметр частиц полистирольных суспензий существенно зависит от длины оксиэтилированной цепи ППЭГ. Большинство частиц имеют диаметр 0,45 мкм с достаточно узким их распределением. Для полиметилметакрилатных суспензий, полученных в присутствии ППЭГ, также характерно узкое распределение частиц по размерам (их средний диаметр составлял 0,2 мкм и не зависел от степени оксиэтилирования ППЭГ) [69].

**Гомокоагуляция латексов при изменении их концентрации и рН-среды.** Исследование седиментационной устойчивости смешанных дисперсий латексов и минеральных порошков и связи ее с коагуляционными процессами требует создания условий свободного оседания частиц ДФ (исключающего их заметное взаимодействие). Этого можно достичь в случае получения таких дисперсий в условиях низкой концентрации частиц. Но существенное разбавление латексов может вызвать нарушение их АУ как в результате возможной десорбции ПАВ с поверхности глобул, так и при изменении  $\zeta$ -потенциала системы, что существенным образом может повлиять на агрегативную и кинетическую устойчивость композиций. Следует учитывать также тот факт, что и изменение рН системы может быть вызвано не только введением электролитов, но и введением в латексы минеральных порошков с различной химической природой поверхности.

С учетом этого в работах [70–72] была изучена АУ индивидуальных латексов в зависимости от указанных факторов (их концентрации и изменения рН-среды). С этой целью использовали наиболее широко практикуемые в качестве пленкообразующих систем для изготовления водно-дисперсионных материалов промышленные латексы различного химического строения:

акриловый (АК) марки «Finndisp RSD 20» (Forcit, Финляндия);

акрилат-стирольный (АС) марки «Lipaton AE 4620» (Polymer Latex, Германия);

стирол-бутадиеновый (СБ) латекс «Lipaton SB 5521» (Polymer Latex, Германия).

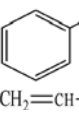
Все указанные латексы, полученные эмульсионной полимеризацией в присутствии анионоактивных ПАВ, относятся к латексам с адсорбционно-ненасыщенной эмульгатором поверхностью. Основные характеристики их приведены в табл. 2.

На рис. 1 показано изменение оптической плотности латексов различной химической природы от длины волны падающего света при их разбавлении водой в объемном отношении 1:1000 (концентрация полимера при таком разбавлении составляет 0,05 мас.%). Все системы при таком разбавлении имеют макси-

мум поглощения при длине волны падающего света  $\lambda = 395$  нм. Оптическую плотность латексов поэтому регистрировали при этой длине волны (рис. 1).

Латексы при таком разбавлении имеют приемлемую для турбидиметрического измерения оптическую плотность в течение всего периода исследования (табл. 3). Из табл. 3 видно, что изменение pH этих разбавленных латексов в широком интервале значений существенно не влияет на оптическую плотность, а значит и на их устойчивость.

Таблица 2. Физико-химические свойства применяемых латексов

| Показатель                                    | Вид латекса                         |                                                                                                                          |                                                                                   |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|                                               | АК                                  | АС                                                                                                                       | СБ                                                                                |
| Формулы мономерных звеньев                    | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$<br> |  |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                  | 1,03                                | 1,04                                                                                                                     | 1,01                                                                              |
| pH                                            | 8,5±0,5                             | 7,5±0,5                                                                                                                  | 8,5±0,5                                                                           |
| Минимальная температура пленкообразования, °C | 20–22                               | 18                                                                                                                       | 0                                                                                 |
| Средний размер частиц, мкм                    | 0,08                                | 0,10                                                                                                                     | 0,20                                                                              |
| Вязкость, Брукфилд, мПа·с                     | 200–800                             | 650±250                                                                                                                  | 100±50                                                                            |
| Тип эмульгатора                               | Анионный                            | Анионный                                                                                                                 | Анионный                                                                          |
| ζ-потенциал, мВ, при                          |                                     |                                                                                                                          |                                                                                   |
| pH = 3,5                                      | –26,2                               | –16,0                                                                                                                    | –14,8                                                                             |
| pH = 6,8                                      | –29,3                               | –18,6                                                                                                                    | –27,7                                                                             |
| pH = 9,5                                      | –35,3                               | –22,4                                                                                                                    | –29,8                                                                             |

Аналогичные опыты были проведены для латексов с разбавлением в 500 и 2000 раз (концентрация полимера соответственно 0,1 и 0,025 %). Оптическая плотность их при этом в течение 120 сут возрастала не более чем на 0,02 отн. ед.

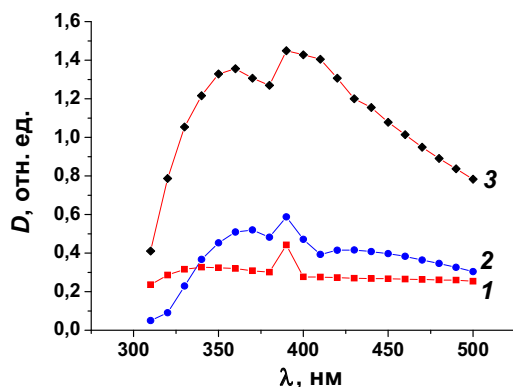


Рис. 1. Зависимость оптической плотности разбавленных латексов от длины волны: 1 – АК; 2 – СА; 3 – СБ

Таблица 3. Изменение оптической плотности латексов в зависимости от времени и рН

| рН  | Оптическая плотность |         |       |         |       |         |
|-----|----------------------|---------|-------|---------|-------|---------|
|     | АК                   |         | СА    |         | СБ    |         |
|     | 1 сут                | 120 сут | 1 сут | 120 сут | 1 сут | 120 сут |
| 3,5 | 0,65                 | 0,63    | 0,66  | 0,64    | 1,29  | 1,29    |
| 6,8 | 0,69                 | 0,68    | 0,67  | 0,65    | 1,32  | 1,31    |
| 9,5 | 0,71                 | 0,70    | 0,69  | 0,68    | 1,29  | 1,28    |

При смещении рН дисперсионной среды из щелочной в кислую область сохраняются отрицательные значения  $\zeta$ -потенциала (рис. 2). При снижении рН от 9,5 до 3,5 у акрилового латекса  $\zeta$ -потенциал уменьшается на 9 мВ, у АС – на 6,5 мВ, у СБ – на 15 мВ. Тем не менее, несмотря на такое снижение  $\zeta$ -потенциала, латексы не теряют АУ, что может указывать на существование факторов их устойчивости неэлектрической природы, например, адсорбционно-сольватного, возникающего за счет образования водородных связей между эфирными и карбоксильными группами полимерных глобул и гидроксильными группами воды. Таким образом, эксперименты показали, что для исследуемых индивидуальных латексов АУ остается высокой при их суще-

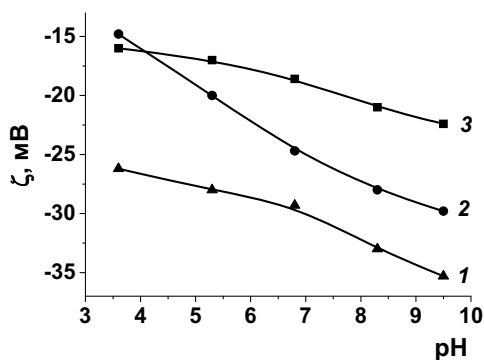


Рис. 2. Зависимость  $\zeta$ -потенциала латексов от pH-среды:  
1 – АК; 2 – СБ; 3 – СА

ственном разбавлении водой и в определенном диапазоне изменений pH-среды.

Дестабилизация латексов, как показывает практика, может наступить при введении высокодисперсных пигментов и наполнителей, что в некоторых случаях наблюдается при изготовлении ВД ЛКМ путем их интенсивного перемешивания при высоких сдвиговых напряжениях. Исходя из приведенного выше примера, изучение причин нарушения устойчивости подобных систем при их пигментировании представляет научный и практический интерес. Этому будут посвящены следующие главы.

**Влияние органических низкомолекулярных жидкостей на устойчивость латексов.** Снижение АУ при добавлении в латексы органических жидкостей, смешивающихся с водой, например, этилового спирта, ацетона или больших доз, так называемых коалесцентов, авторы [73] объясняют дегидратацией защитных слоев, а также сжатием ДЭС в результате снижения диэлектрической постоянной дисперсионной среды. Возможно также частичная десорбция эмульгатора с поверхности частиц, вызванная повышением его молекулярной растворимости в непрерывной фазе. При относительно низких или умеренных концентрациях латексов (объемных долей полимера) введение в них органического растворителя вызывает лишь локальную агломе-