

Қ. Б. МҰСАБЕКОВ, Н. Қ. ТҮСПБАЕВ, А. Ч. БУСУРМАНОВА

ЛАТЕКСТЕРДІ КОМПЛЕКСТҮЗУШІ ТҰЗДАРМЕН КОАГУЛЯЦИЯЛАУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Тәжірибелік бөлім

Зерттеу нысаналары ретінде белгілі әдістермен [1–3] синтезделген, бөлшектері оң зарядталған (эмульгатор – цетилпиридиний бромиді), бөлшектері теріс зарядталған (эмульгатор – натрий олеаты) және теріс зарядталған эмульгаторсыз полистиролды модельді латекстері тандап алынды. Электролиттер ретінде «хт» маркалы натрий, күміс, барий және мыс нитраттары алынды.

Коллоиды жүйелердің электролиттер қатысында тұрақтылығы «Shimadzu» фирмасының UV-1700 спектрофотометрінде 540 нм толқын ұзындығында анықталған жүйенің оптикалық тығыздығының өзгеруі бойынша анықталды.

Нәтижелерді талқылау

Латекстердің агрегаттық тұрақтылығы ең алдымен беттік-активті заттардың адсорбцияланған қабатының тұрақтандырушы әсерімен байланысты. Сонымен бірге, латекс бөлшектерінің тұрақтылығы, оның беттерінде полимер тізбектерімен ионды топтардың, яғни бөлшек зарядының болуымен де қамтылады [4]. Осындай дисперстік жүйелердің тұрақтылығының төмендеуі, бөлшек бетіндегі ионды топтармен қиын еритін қосылыстар түзетін иондарды енгізген кезде жүруі мүмкін.

Бұл жұмыста полистиролды латекстерді тұз ерітінділерімен, оның бетіндегі эмульгаторлармен де, латекс полимері молекуласымен де суда аз еритін қосылыстар түзетін коагуляция процесінің заңдылықтары зерттелді. Зерттелетін латекстердің сипаттамалары кестеде келтірілген.

1-суретте полимер концентрациясын $4 \cdot 10^{-3}$

Зерттелген полистиролды латекстердің сипаттамалары (инициатор $K_2S_2O_8$)

Латекстер	Эмульгатор	Бөлшек диаметрі, нм	Латекстің бастапқы концентрациясы, мас. %
№ 1	Натрий олеаты	110	1,62
№ 2	Цетилпиридиний бромиді	63,6	1,21
№ 3	Эмульгаторсыз	120	0,43

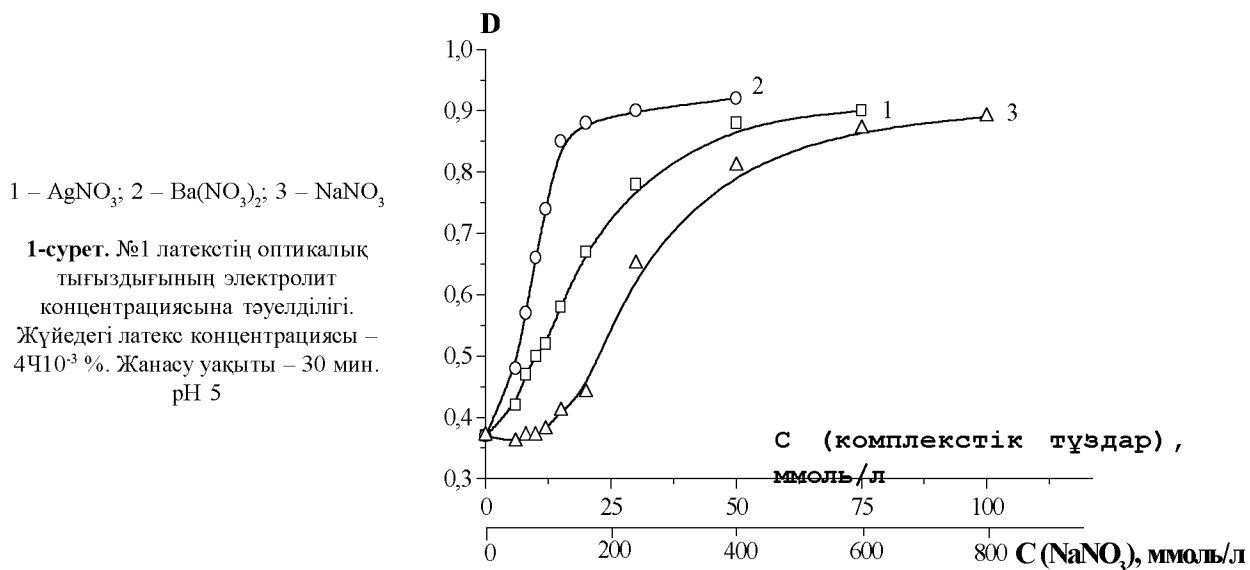
мас. % дейін сұйытылған №1 латекс үлгісінің оптикалық тығыздығының электролит концентрациясына тәуелділігі келтірілген. Бір жағдайда коагулянт ретінде $AgNO_3$ және $Ba(NO_3)_2$ комплекстүзуші тұздардың ерітінділері (1, 2-кисықтар), екінші жағдайда салыстыру үшін, $NaNO_3$ бір зарядты жай электролит ерітіндісі (3-кисық) қолданылды. 1-сурет бойынша, $NaNO_3$ электролитімен салыстырғанда, $AgNO_3$ және $Ba(NO_3)_2$ ерітінділерімен коагуляциялағанда, оптикалық тығыздықтың максимал мәніне сәйкес келетін жылдам коагуляция табалдырығы (ЖКТ) мәнінің азаюы байқалады. Латекстің №1 үлгісі үшін ЖКТ сәйкес келетін латекстегі $AgNO_3$ және $Ba(NO_3)_2$ концентрациясы 37 және 16 ммоль/л сәйкес келсе, $NaNO_3$ ерітіндісімен коагуляциялау кезінде ЖКТ – 410 ммоль/л құрайды. Коагуляцияның шектік мәні қандай электролит қолданғандығына байланыссыз.

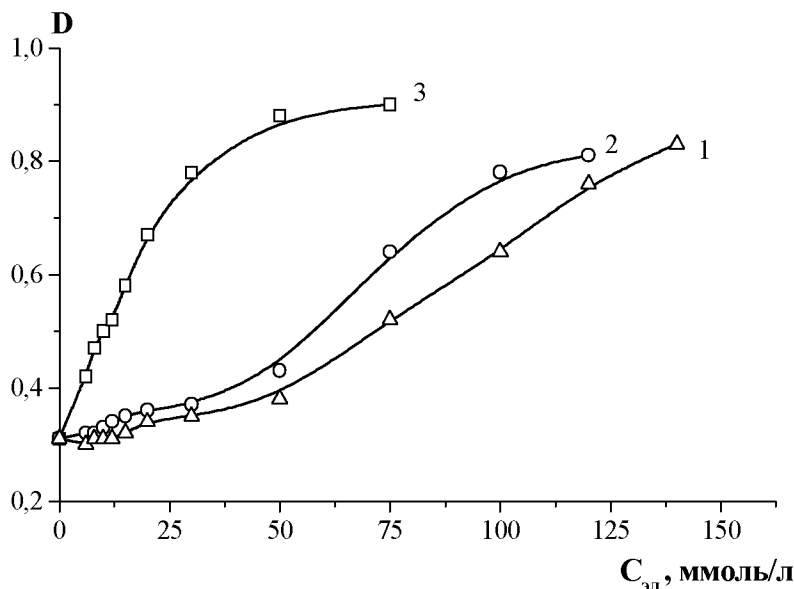
2-суретте оң зарядталған латекстің №2 үлгісінің оптикалық тығыздығының коагуляциялаушы электролиттер ($NaNO_3$, Na_2SO_4) мен $Cu(NO_3)_2$ комплекстүзуші тұздардың концентрациясына тәуелділігі келтірілген. Бірақ бұл суреттен көргеніміздей, мыс нитраты латекс эмульгаторы цетилпиридиний бромидімен (ЦПБ) әрекеттеспейді, №1 латекс үлгісіндегідей бұл тұздың ЖКТ тез

төмендемейді. Бұл оң зарядталған ЦПБ құрамындағы азот атомы төртіншілік күйде болады, сондықтан ауыспалы элементтердің катиондарымен комплекс түзуге қабілетсіз. Мыс нитратының ЖКТ мәні натрий нитратының ЖКТ мәнімен сәйкес келеді, сәйкесінше 112 және и 128 ммоль/л құрайды (2-сур.). Анионактивті эмульгатормен тұрақтанған және эмульгаторсыз латекстердің электролиттік коагуляциясын салыстыру мақсатында $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$ және $NaNO_3$ әртүрлі концентрацияларында №3 латекстің ЖКТ мен коагуляция табалдырығы анықталды. Зерттелінген №3 латекс үлгісінде полимер концен-трациясы № 1,2 латекс үлгілеріндегідей болды.

3-суретте №3 латекс үлгісінің оптикалық тығыздығының дисперстік жүйедегі электролит концентрациясына тәуелділігі келтірілген. Суреттен көргеніміздей, эмульгаторсыз латекстерді $NaNO_3$ ерітіндісімен коагуляциясы кезінде ЖКТ 910 ммоль/л құраса, $AgNO_3$ және $Ba(NO_3)_2$ ерітінділерімен коагуляциялағанда сәйкесінше – 124 және 58 ммоль/л құрайды.

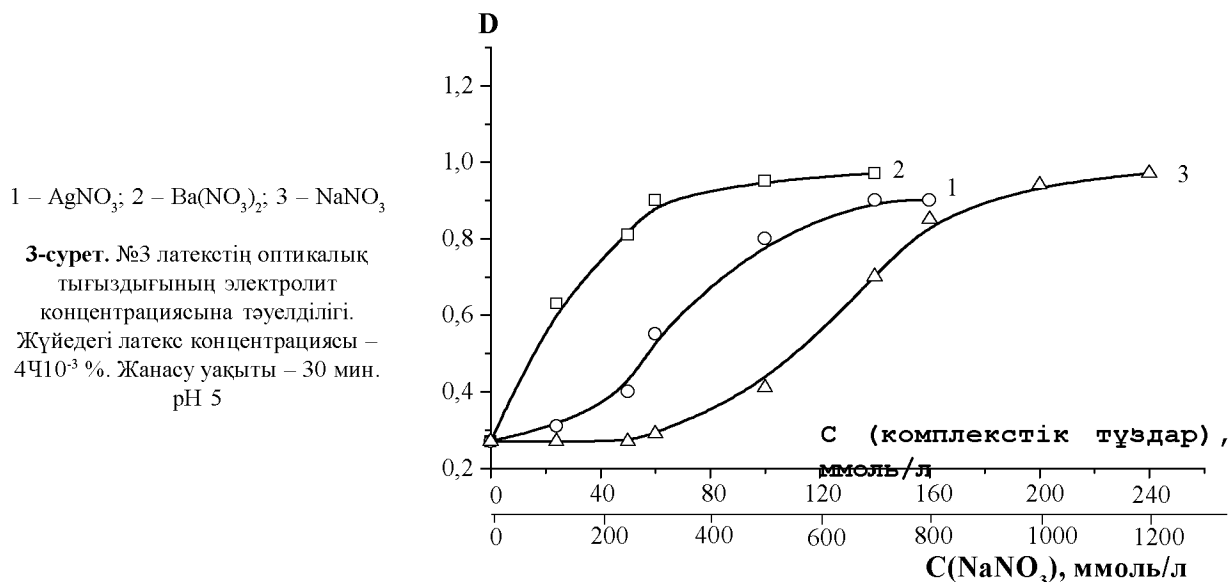
№ 1, 3 латекс үлгілерінің коагуляциялау параметрлерін салыстыра отырып, №3 латекс үлгісі тәжірибе жағдайында $NaNO_3$ жай электролитінің әсеріне тұрақты, екіншіден, катиондары эмульгатор





1 – NaNO_3 ; 2 – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 3 – Na_2SO_4

2-сурет. №2 латекстің оптикалық тығыздығының электролит концентрациясына тәуелділігі. Жүйедегі латекс концентрациясы – $4 \cdot 10^{-3} \%$. Жанау уақыты – 30 мин



1 – AgNO_3 ; 2 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 3 – NaNO_3

3-сурет. №3 латекстің оптикалық тығыздығының электролит концентрациясына тәуелділігі. Жүйедегі латекс концентрациясы – $4 \cdot 10^{-3} \%$. Жанау уақыты – 30 мин. pH 5

анионымен және сондарында SO_4^{2-} топтары бар полистирол молекулаларымен қиын еритін тұздар (комплекстер) түзетін AgNO_3 және $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ электролиттерімен салыстырғанда, NaNO_3 жоғары тұрақтылыққа ие. Коагуляция жүргізілген жағдайда, №3 латекс үлгісімен салыстырғанда, №1 латекс үлгісінің төмен тұрақтылығы эмульгатордың тұрақтандырушы әсерінің аздығымен байланысты.

Латекстердің зерттелінген үлгілерін pH 5 электролиттермен араластырдық, бұл кезде олеаттың карбоксил топтарының диссоциациялану дәрежесі аз болады. pH өсуі, №1 латекс үлгісінің тұрақтылығының артуына алып келеді.

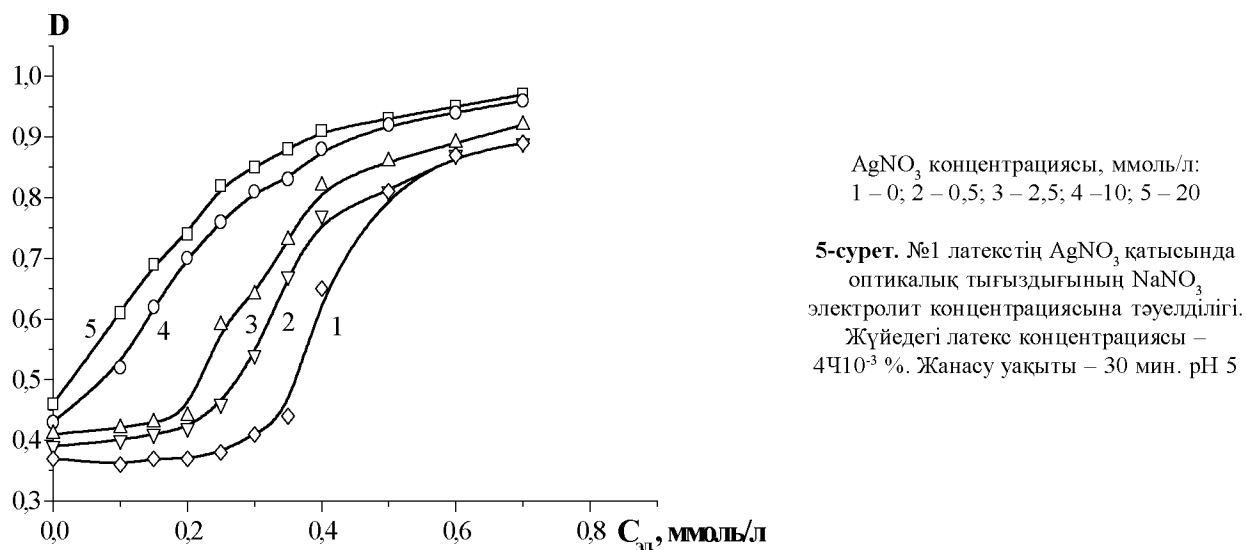
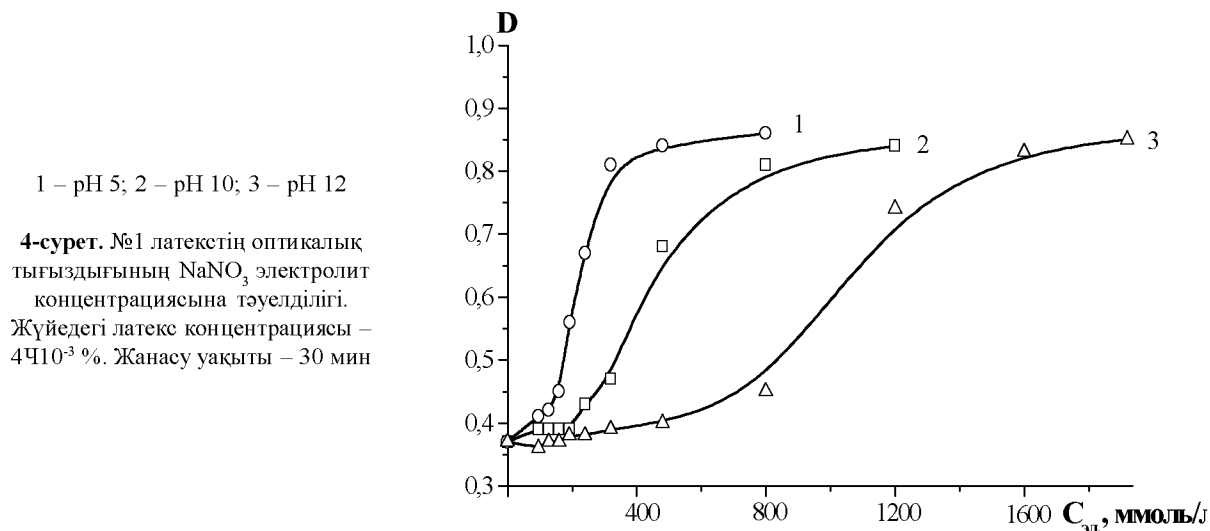
4-суреттен көргеніміздей, бұл латекстің pH 12 мәнінде ЖКТ pH 5 мәніне қарағанда 4 есе үлкен. Осы мәліметтерден көргеніміздей, №2 және

3 латекс үлгілерінің коагуляциясына ортаның pH әсері аз болады.

1-суреттен көргеніміздей, №1 латекс үлгісінің AgNO_3 комплекстүзуші электролиті үшін ЖКТ мәні NaNO_3 электролиті ерітіндісіне қарағанда, 11 есе аз және мына теңдеу [4] бойынша:

$$\text{ЖКТ} = x^4 / A^2 \cdot z^6 \quad (1)$$

латекс бөлшектері бетінің x-потенциалының айырымының 1,5 есе мәніне сәйкес келеді. Бұл латекс бөлшектерінің зарядының өте төмендегендігін растайды. Эмульсиялы латекс жағдайында зарядтың төмендеуін (бастапқы кезеңде), эмульгатордың карбоксил топтарының күміс және барий катиондарымен байланысып, қиын еритін комплекс түзуімен



түсіндіреді. Латекске AgNO_3 және $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ электролиттерінің аз мөлшерлерін қосқан кезде, эмульгатордың карбоксил топтары бөліктерінің бейтараптануы мен латекс бөлшектерінің зарядтарының төмендеуіне алып келеді.

5-суретте комплекстүзуші тұздың концентрациясын бірте-бірте өсіре қосқанда, pH 5 мәнінде №1 латекс үлгісінің оптикалық тығыздығының NaNO_3 электролитінің концентрациясына тәуелділігінің қисықтары тұрғызылды. Осы үлгілер келесі ретте дайындалды. Электролиттің қажетті мөлшері бар стаканға AgNO_3 немесе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ электролиттерінің есептелген мөлшерін қосып, магнит араластырғышымен қарқынды түрде араластыра отырып, алдын-ала сұйытылған латексті қостық. Енгізілген тұз концентрациясын 0,5-тен 20 ммоль/л дейін өзгерттік. 5-суреттен көргеніміздей, AgNO_3 электролитінің концентрациясы артқан кезде, ЖКТ мәнінің азаюына

алып келеді, бірақ латекстің оптикалық тығыздығының шектік мәні өзгеріссіз қалады.

№1 латекс үлгісін комплекстүзуші тұздардың ерітінділерімен коагуляциялау процесінің сипаттамаларын өлшеу нәтижесінде, оның бейтараптау-концентрациялы аралас механизмі бойынша жүретіндігі анықталды. AgNO_3 немесе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ электролиттерінің алғашқы мөлшерін қосқан кезде, эмульгатордың ионды топтарын бейтараптап, латекс бөлшектерінің зарядтары төмендейді. Заряд толық компенсацияланбайды, себебі латекс бөлшектері бетінде эмульгатордың бейтараптанған молекуласы бар болғандықтан, күміс немесе барий иондарымен байланысу қиындап, полимер молекуласының зарядталған топтары қалады [5–7].

Осы латекстің кейінгі коагуляциясы латекс бөлшектері бетіне жақын жерде қарсы ион концентрациясын арттырған кезде, қос қабаттың диффузия-

лық бөлігінің сығылуы нәтижесінде жүреді.

№3 эмульгаторсыз латекс үлгісі жағдайында, AgNO_3 немесе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ электролиттерінің әсері латекс бөлшектерінің зарядтарының едәуір төмендеуіне алып келмейді. Осы латексті AgNO_3 ерітіндісімен жылдам коагуляциялау табалдырығы NaNO_3 ерітіндісімен ЖКТ қарағанда, шамамен 7 есе төмен. Егер латекс бөлшектерінің беттерінің потенциалының төмендеуінен ЖКТ азаяды деп есептесек, (1) теңдеу бойынша, шамамен ~ 40% төмендейді. Латекс бөлшектері беттерінің потенциалдарының шамаларының осындай төмендеуі, заряд шамаларының төмендеуі нәтижесінде жүреді. Соңдарында $-\text{SO}_4^{2-}-(\text{M})_n$ $-\text{SO}_4^{2-}$ - ионды топтары бар латекстің полимер молекулалары күміс немесе барий иондарымен аз еритін $\text{MeSO}_4-(\text{M})_n$ $-\text{SO}_4\text{Me}$ қосылыстарын түзуі мүмкін. Осы кезде латекс бөлшектерінің зарядтарының жартылай бейтараптануы жүреді. AgNO_3 немесе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ электролиттерінің жеткілікті мөлшерінде латекс бөлшектерінің зарядтарын толық компенсациялайды. Зерттелінген эмульгаторсыз полистиролды латекстің бөлшектерінің өзіндік заряды 10^4 бірлік электрон зарядына тең [8]. Зерттеу жүргізілген концентрацияда 1 см^3 латексте — $2 \cdot 10^{12}$ бөлшек бар.

Барлық латекс бөлшектерінің зарядтарын толық компенсациялау үшін, 1 см^3 көлемде шамамен $\sim 2 \cdot 10^{16}$ күміс иондары немесе $0,73 \cdot 10^{16}$ барий иондары қажет, бұл AgNO_3 және $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ сәйкесінше $3 \cdot 10^{-5}$ және $0,34 \cdot 10^{-6}$ моль/л концентрациясына тең болады. Бұл шамалар тәжірибе жүзінде ЖКТ өлшенген мәндерінен бірнеше есе кіші. Біз полистирол молекуласының күміс немесе барий иондарымен түзілетін комплекстердің аз ерігіштігін ескермедік, бірақ бұл тәжірибелік мәліметтерді бағалау кезінде едәуір өзгерте қоймайды. Егер күміс - немесе барийполистиролды комплекстерінің ерігіштігі Ag_2SO_4 немесе BaSO_4 ерігіштіктерінен жоғары еместігін ескерсек, онда судағы күміс немесе барий катиондарының концентрациялары комплекске қатысатын иондардан сәйкесінше 10 және 17 есе кіші болады [5, 6]. Тәжірибелік мәліметтерді бағалау нәтижесінен, эмульгаторсыз латекстің коагуляциясы жағдайында ол аралас механизммен: бастапқыда бөлшек зарядының жартылай бейтараптануы, сонан соң толық коагуляция диффузиялық кабатта қарсы иондардың концентрациясын арттыру кезінде жүреді. Эмульгаторсыз латекстің коагуляциясының осындай механизмі латекс бөлшектерінің беттерінің құрылысының өзіндік ерекшеліктерімен қамтылған. Бұл латекс бөлшегінің беті идеалды түрде тегіс емес. Латекс полимерімен

байланысқан $-\text{SO}_4^{2-}$ ионды топтары сулы фазаға әртүрлі арақашықтықта шығады. Латекс бөлшектерінің инелерінің ұзындықтары әртүрлі болатын теңіз кірпікшешені түрінде қарастыруға болады. Эмульгаторсыз латекс бөлшектерінің осындай түрі, полимерлеу процесінің жұмсақ полимер-мономерлі бөлшектер түзілетін кезеңінде, полимер тізбектері бөлшек ішіне қарай қозғалу нәтижесінде алынады. Латекс бөлшектерінің беттері $-\text{SO}_4^{2-}$ сондық топтарымен қаныққан, сондықтан бірдей зарядталған топтар электрстатикалық күштермен тебісіп, олардың кейбір бөліктері сулы фазаға жылжып, кейбір бөліктері органикалық фаза шекарасына жақын жерде қалады. Сулы фазада көбінесе олигомердің сондық зарядтары жүреді. Полимерлеу процесінің соңында полимер бөлшектері қатады, ал олардың беттері кеуекті болып, латекс бөлшектерінің беттерінің зарядтарын анықтайтын ионды топтар органикалық фазадан әртүрлі қашықтықта орналасады. Латекске AgNO_3 немесе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ тұздарының ерітінділерін қосқан кезде, күміс немесе барий иондары тек қана полимер соңдарындағы шығыңқы $-\text{SO}_4^{2-}$ топтарымен әрекеттеседі. Бейтараптанған топтар өзінің гидрофильділігін жоғалтып, сумен жанасудан алшақтап, күміс немесе барий иондары үшін ішкі зарядты қалқалап, бөлшек беттеріне орналасады. Қалған заряд соқтығысу кезінде бөлшектердің бірігуіне жол бермейді, бірақ күміс немесе барий иондарының көп мөлшерін қосқан кезде латекстің концентрациялы коагуляциясын туғызады. Эмульгаторсыз полистиролды латекстердің бөлшектерін теңіз кірпікшешені түрінде [8-11] латекстердің электркінетикалық сипаттамаларын зерттеген жұмыстарда қарастырғандығын атап кетуге болады.

ӘДЕБИЕТ

1. Елисева В.И. Полимерные дисперсии. М., 1980. 212 с.
2. Соловьева Т.С., Нефедова Л.Н., Панич Р.М. Свойства исходных латексов, стабилизированных смесью катионного и неоксиэтилированного неионного эмульгаторов // Латексы. Воронеж.: Изд. Воронежского университета, 1973. С. 52-55.
3. Kotera By.A., Furusawa K., Takeda Y. Colloid chemical studies of polystyrene latex's polymerized without any surface-active agents // Koll. Z. Z. Polym. 1970. V. 239. P. 677-681.
4. Нейман Р.Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж: Изд-во Воронеж ун-та, 1980. 236 с.
5. Клубин В.В., Круглова Л.А., Соколов В.Н. Исследование коагуляции латексов электролитами методом динамического светорассеяния // Коллоид. 1988. Т. 50, № 5. С. 864-872.
6. Клубин В.В., Круглова Л.А., Соколов В.Н. Возможности метода динамического светорассеяния для исследования кинетики процесса медленной коагуляции латексов /

- / Коллоид. журн. 1990. Т. 52, № 2. С. 358-365.
7. *Brown I.C., Pusey P.N., Goodwin J.W., Ottewill R.H.* // J. Phys. A.: Math. Gen. 1975. V. 8. P. 664.
8. *Midmore B.R., Hunter R.J.* // 3. Colloid and Interface Sci. 1988. V. 122, N 2. P. 521.
9. *Snow R.S., Takamura K-f/i.* // Colloid and Interface Sci. 1988. V. 125, N 1. P. 226.
10. *Bensley C.N., Hunter R.J.* // Colloid and Interface Sci. 1983. V. 92, N 2. P. 448.
11. *Van der Put A.G., Bijsterbosch W.H.* // 3. Colloid and Interface Sci. 1983. V. 92.

Резюме

Методом спектрофотометрии исследованы особенности коагуляции латексов, содержащих ионогенные группы на концах полимерных цепей и ионные группы анионного ПАВ, растворами комплексобразующих солей. Установлено, что процесс протекает по смешанному нейтрализационно-концентрационному механизму, что связано со спецификой строения поверхности латексных частиц.

Summary

The peculiarities of coagulation of latexes containing

ionogenic groups at the ends of polymer chains and ionic groups of anion active SAS by solutions of complexforming salts were investigated by spectrophotometric methods. It is stated that the process proceeds according to the mixed neutralization-concentration mechanism due to the specificity of the structure of the surface of latex particles.

ӘОЖ 541.64:678.745(088.8)

Әл-Фараби атындағы

Қазақ Ұлттық университеті

12.10.06 ж. түскен күні