

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СИНЕРЕЗИСА ГЕЛЕЙ ИЗ НАИРИТОВЫХ ЛАТЕКСОВ

Л. С. АЙРИЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН, Р. Г. РОМАХИНА и А. А. СОГОМОНЯН

Изучена кинетика синерезиса в воде и в воздухе гелей, полученных из свежих и состарившихся товарных наиритовых латексов. Установлено, что скорость синерезиса в воде меньше скорости этого же процесса в воздухе, но процесс идет полнее с вымыванием водорастворимых веществ и частично эмульгатора, что приводит к улучшению эксплуатационных качеств пленок. Определены количества вымываемых водорастворимых веществ из гелей в процессе синерезиса. Определены количества связанной воды в гелях из наиритов Л-4, Л-7, Л-МФС, Л-12.

Полученные из латексов ионным отложением сырые гели не являются неизменными, конечными структурами.

В них длительное время наблюдаются процессы самопроизвольного сближения глобул, их ориентация с образованием равновесных структур, вызываемая взаимным притяжением молекул и стремлением системы занять термодинамически наиболее выгодное состояние, отвечающее минимуму свободной энергии. На практике эти процессы приводят к сжатию гелей и выделению из них дисперсионной среды, заключенной между глобулами. Синерезис [1] применяется в технологии изготовления латексных изделий для упрочнения и концентрирования гелей перед их дальнейшей обработкой: синерезис в воздухе используется в технологическом процессе изготовления шаров-зондов. В связи с тем, что в настоящее время в латексной технологии применяются 4 вида полихлоропреновых латексов Л-4, Л-7, Л-12, Л-МФС, представляло интерес изучить процесс синерезиса всех этих латексов в воде и в воздухе.

Гели готовили методом ионного отложения. Из них вырезались образцы весом до 0,2 г, взвешивались и часть из них синерезировали в воздухе, часть — в воде ($T = 27^\circ$). За критерий оценки процесса принималось увеличение концентрации сырого геля по каучуку.

На рисунке 1 изображены кинетические кривые начальной стадии процесса синерезиса в воде и в воздухе (для всех испытываемых наиритов). Наличие двух различных участков на кинетических кривых свидетельствует о двух стадиях процесса синерезиса [2]: I — обусловленной резкой усадкой геля за счет возникновения новых контактов каучук-каучук и выпрессовыванием дисперсионной среды, и II — отражающей процесс синерезиса, идущий за счет более тесного сближения уже слипшихся глобул.

Известно, что в процессе ионного отложения часть эмульгатора выводится из системы по реакции:



Эта часть примерно постоянна для всех латексов, следовательно, в сыром геле, в случае наирита Л-4 и Л-12, где эмульгатора больше

будет больше и поверхность, покрытая эмульгатором, т. е. „активная поверхность“. Обозначим ее S_a . Таким образом, сила, препятствующая синерезису также будет больше (см. ниже). Действительно,

$$S_a = \frac{a}{MV} \cdot N_a \cdot S_0,$$

где: N_a — число Авогадро, S_0 — поверхность, занимаемая молекулой мыла на поверхности раздела, a — количество эмульгатора в граммах, M — молекулярный вес эмульгатора, V — объем системы, S_a — активная поверхность.

$$N_a \cdot S_0 = \text{const} (K_s) \quad \frac{a}{MV} = C_s, \quad \text{т. е.} \quad S_a = K_s C_s,$$

В воде процесс описывается одинаковым характером кривых для всех изученных наиритов.

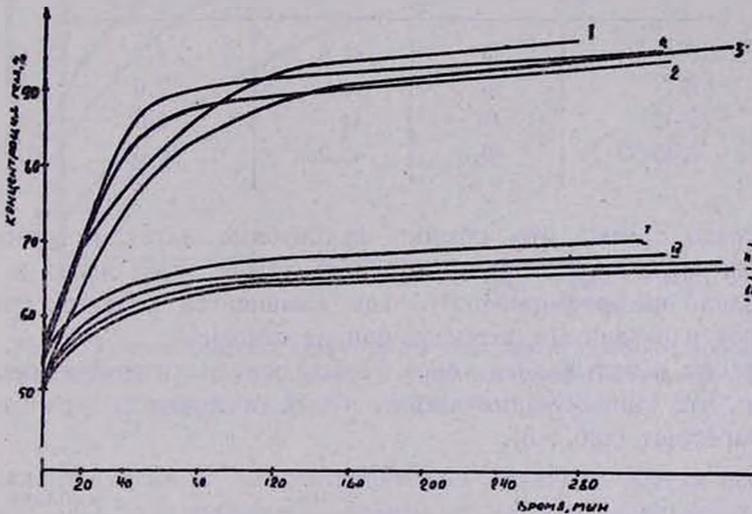


Рис. 1. Кривые кинетики синерезиса сырых гелей в воде и в воздухе. 1 — наирит Л-4 (синерезис в воздухе), 2 — наирит Л-7 (синерезис в воздухе), 3 — наирит Л-12 (синерезис в воздухе), 4 — наирит Л-МФС (синерезис в воздухе). I — наирит Л-4 (синерезис в воде), II — наирит Л-7 (синерезис в воде), III — наирит Л-12 (синерезис в воде), IV — Л-МФС (синерезис в воде).

Равновесие процесса синерезиса достигается в течение длительного времени, очевидно из-за отсутствия в системе броуновского движения глобул (см. табл. 1)

Благодаря преобладающей роли процесса испарения при синерезисе в воздухе выделение воды происходит в этом случае более интенсивно, чем в воде и равновесие наступает значительно раньше. Однако в воде этот процесс идет полнее вследствие вымывания водорастворимых веществ (щелочь, инициатор, частично непрореагировавший с CaCl_2 эмульгатор) (см. табл. 2).

Таблица 1

Тип наирита	Время до наступления равновесия в сутках	
	синерезис в воде	синерезис в воздухе
Л-4	10	4
Л-7	10	4
Л-12	12	3
Л-МФС	10	4

Таблица 2

Тип наирита	Количество вытесняемой дисперсионной среды, в %		Количество водораст. веществ, выделенных с водой
	в воде	в воздухе	
Л-4	45	40,6	4,4
Л-7	46	43	3,0
Л-12	47	44	3,0
Л-МФС	48,3	43,25	5,05

В связи с тем, что обычно наиритовые латексы транспортируются на завод-изготовитель и используются через месяц и более, представляло интерес проверить, как изменяется характер процесса синерезиса у различных латексов при их старении.

Латексы испытывались через месяц после их изготовления. Было выяснено, что концентрация сырых гелей в процессе хранения латекса возрастает (табл. 3).

Таблица 3

Тип наирита	Свежий латекс		Через 1 месяц после изготовления		
	% сухого вещества	концентрация геля, %	% сухого вещества	концентрация геля, %	время наступления равновесия в сутках
Л-4	47	55	47,3	55,6	9
Л-7	42,2	52,8	42,5	56,1	8
Л-12	43,0	50,9	43,0	53,0	10
Л-МФС	40,0	51,7	40,0	52,5	8

Время, в течение которого наступает равновесие, изменяется, но очень незначительно. Кинетические кривые синерезиса гелей имеют одинаковый характер (см. рис. 2). (На рис. представлены кинетические кривые синерезиса только для гелей из наирита Л-12; аналогичные зависимости получены для всех остальных латексов).

Известно [2], что эмульгатор, адсорбированный на поверхности глобул, удерживает адсорбционными и диффузионными силами определенное количество молекул воды из дисперсионной среды. При ионном отложении вода входит в гель частично в виде связанной и в виде свободной (механический захват). Таким образом, концентрация воды в геле (если не принимать во внимание природу полимера) должна быть пропорциональна покрытой эмульгатором поверхности дисперсной фазы. В свете вышеизложенного становится очевидным тот факт, что концентрация сырых гелей по полимеру всегда выше, чем концентрация исходных латексов (табл. 3), а также и то,

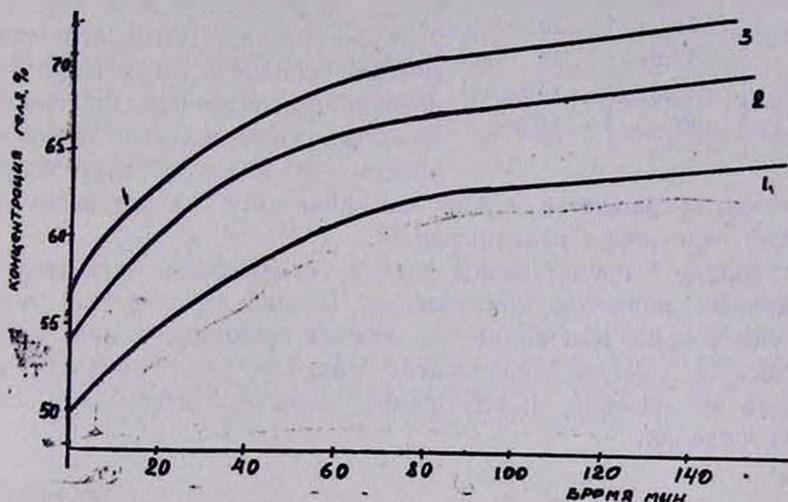


Рис. 2. Кривые кинетики синерезиса в воде для наирита Л-12. 1—Латекс свежий. 2—Латекс после 5 суток теплового старения. 3—Латекс после месяца естественного старения.

что гели, полученные из состарившихся латексов всегда более концентрированы по сравнению с гелями из свежих латексов (табл. 3), так как процесс старения хлоропренового латекса связан с уменьшением количества адсорбированного эмульгатора и сокращением активной поверхности S_a . Старение сопровождается выделением HCl [3], дестабилизирующего эмульгатор по схеме:



Количество мыла уменьшается, глобулы агломерируют, что приводит к сокращению их общей поверхности.

Представляло интерес выяснить, какой процент воды остается связанным в изучаемых гелях [2] и не выделяется в процессе синерезиса. По всей вероятности это количество должно быть пропорционально активной поверхности (S_a). С этой целью синтезируемые образцы после установившегося равновесного состояния высушивались в вакууме. Процент связанной воды определялся по разности весов.

до и после высушивания, отнесенной к начальному весу сырого геля. Данные представлены в таблице 4.

В процессе старения процент связанной воды уменьшается. Разное количество связанной воды в исследованных гелях обусловлено разной величиной активной поверхности, а также природой полимера и хорошо согласуется с данными рецептуры.

Таблица 4

Тип наирита	%о связанной воды в геле, полученном из	
	свежего латекса	после 1 месяца хранения
Л-4	15	10
Л-7	12,9	12
Л-12	16,3	13,5
Л-МФС	21	14,5

Обычно по стандартной технологии изготовления перчаток сырые гели сушат на формах в токе воздуха от 2 до 3-х часов. Нами этот процесс заменен синерезисом в воде. На основании проведенных экспериментов подобрано оптимальное время синерезиса — 30 минут. Таким образом,

значительно сокращается время, затрачиваемое на предварительную обработку геля перед вулканизацией.

В таблице 5 представлены физико-механические показатели вулканизированных перчаток контрольных (сушка на воздухе) и после синерезиса в воде. Как видно из данных таблицы, замена процесса синерезиса в воздухе синерезисом гелей в воде приводит, кроме выигрыша во времени, к улучшению физико-механических свойств готового изделия.

Таблица 5

Тип наирита	Физико-механические показатели образцов			
	из серийных перчаток		из перчаток синерезированных в воде 30 мин. при 30°	
	на разрыв кг/см ² , %о	на раздир. кг/см	на разрыв кг/см ² , %о	на раздир. кг/см
Л-МФС	225—1150	32	235—1150	35

Готовые перчатки выгодно отличаются от изготовленных по серийной технологии также внешним видом. Они имеют более товарный вид (пленка прозрачная) и хорошие эксплуатационные свойства.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 17 VIII 1966

ՆԱԻՐԻՏԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ԺԵԼՆՐԻ ՍԻՆԵՐԻԶԻՍԻ
ՊՐՈՑԵՍՈՒ ՈՐԿԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ. Ս. ԱՅՐԻՑԱՆ, Լ. Գ. ԸՆԴՔՈՆՅԱՆ, Ի. Գ. ԻՈՄԱԿԻՆԱ և Ա. Ա. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է թարմ և ծերացած լատեքսներից ստացված ժելերի սիներեզիսի կինետիկան ջրում և օդում:

Պարզված է, որ սիներեզիսի արագութիւնը ջրում ավելի փոքր է, քան օդում: Սակայն սիներեզիսը ջրում ավելի լիակատար է, քանի որ ջուրն իր հետ տանելով ջրալուծելի նյութերը և մասամբ էմուլգատորը, բարձրացնում է թաղանթի շահագործական հատկութիւնները:

Որոշված է սիներեզիսի պրոցեսում ժելերից անջատված ջրալուծելի նյութերի և Ս-4, Ս-7, Ս-ՄՓՏ, Ս-12 լատեքսներից ստացված ժելերի մեջ կապված ջրի քանակը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. М. Лунатов, Физико-химия коллоидов, Москва, Госхимиздат, 1948 г., стр. 353.
2. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, «Физико-химия процессов образования пленок из дисперсии высокополимеров», Москва—Ленинград, Гизлетпром, 1954 г.
3. D. E. Anderson, P. Kovacic, Ind. Eng. Chem., 47, 171 (1955).