

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 8

УДК 541(64:542.952)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЕЛЯ И КАТИОННОГО ЭКВИВАЛЕНТА ЛАТЕКСА НА СКОРОСТЬ ИОННОГО ОТЛОЖЕНИЯ

Беляев О. Ф., Зеленев Ю. В.

На основе теории диффузии низкомолекулярных веществ сквозь полистые среды рассмотрено влияние объемной доли полимера в геле, концентрации ионов коагулянта в фиксаторе и величины катионного эквивалента латекса на скорость ионного отложения полимера из латекса. Показано, что на кривых «объем полимера, отложившегося за определенное время,— объемная доля полимера в геле или в латексе» должны иметь место максимумы, причем эти максимумы смещаются в сторону меньших объемных долей полимера в геле и в латексе при уменьшении отношения концентрации ионов коагулянта в фиксаторе к величине катионного эквивалента латекса.

В настоящее время для получения многих резино-технических изделий широко используется процесс ионного отложения полимера из латекса. В связи с важностью этого процесса он довольно широко исследован экспериментально и теоретически [1—7]. Однако, несмотря на сравнительно большое количество работ, посвященных теории данного процесса, она

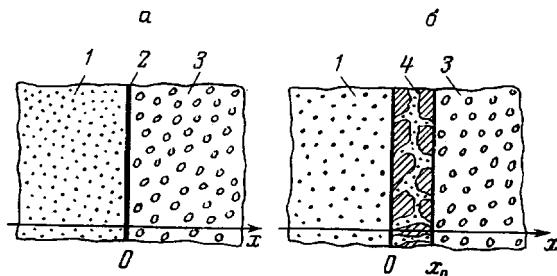


Рис. 1. Схематическая модель процесса ионного отложения. В начальный (a) и в последующие моменты времени (b) (см. текст)

в настоящее время еще недостаточно полно разработана. В частности, не рассмотрено совместное влияние концентрации полимера в геле, концентрации ионов коагулянта в фиксаторе и величины катионного эквивалента латекса на скорость ионного отложения и распределение концентрации ионов коагулянта по толщине геля, что затрудняет анализ экспериментальных данных. Цель настоящей работы — восполнить данный пробел.

Для рассмотрения влияния перечисленных факторов на скорость ионного отложения и на распределение концентрации ионов коагулянта используем следующую модель данного процесса (рис. 1). Имеется коагулянт 1, отделенный от латекса 3 очень тонкой плоской непроницаемой перегородкой 2. В начальный момент времени $t=0$ перегородка убирается, ионы коагулянта диффундируют в латекс, приводя к его коагуляции и к образованию на границе раздела коагулянт — латекс тонкого слоя геля 4, содержащего непрерывные жидкую (серум) и твердую (полимер) фазы. В дальнейшем ионы коагулянта, диффундируя через жидкую фазу

в геле, дестабилизуют глобулы латекса на границе раздела гель – латекс и приводят к увеличению толщины геля со временем.

Положим далее, что: 1) объемная доля полимера в геле постоянна по всей его толщине и не зависит от продолжительности процесса. Это допущение довольно близко к истине [3]; 2) все ионы коагулянта, выходящие на границу раздела гель – латекс, расходуются на отложение новых порций полимера; внутри геля диффундирующие ионы не связываются; это допущение также близко к истине, как следует, например, из данных работы [8]; 3) на границе раздела коагулянт – гель концентрация ионов коагулянта постоянна в течение всего процесса ионного отложения; практически это можно осуществить, используя, например, достаточно большое количество интенсивно перемешиваемого коагулянта; 4) концентрация ионов коагулянта на границе раздела гель – латекс равна нулю; это допущение также близко к истине, поскольку реакция взаимодействия ионов коагулянта с защитным веществом латекса происходит довольно быстро. Поэтому, если концентрация латекса не очень мала, ионы коагулянта, поступающие на границу раздела гель – латекс, расходуются практически мгновенно после поступления их на границу, и концентрация их на границе раздела поддерживается близкой к нулю.

Для определения зависимости скорости ионного отложения от перечисленных выше факторов рассчитаем вначале скорость передвижения границы раздела гель – латекс. Для этого проведем в направлении движения границы раздела ось координат Ox (рис. 1). За начало координат выберем положение границы раздела коагулянт – гель. Координату границы раздела гель – латекс в момент времени t обозначим через x_0 . При этом x_0 будет равна толщине латексного геля, а производная dx_0/dt скорости передвижения границы раздела гель – латекс. Объемную долю полимера в геле обозначим через φ , объемная доля жидкой фазы в нем будет равна $(1-\varphi)$. Концентрацию ионов коагулянта в жидкой фазе в геле обозначим через c . Она меняется с изменением расстояния от начала координат и со временем.

Согласно первому закону Фика, масса dm ионов коагулянта, переходящих за время dt из геля в латекс через площадь S поверхности раздела, определяется выражением

$$dm = -\frac{D_0}{\tau} (1-\varphi) S dt \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=x_0} \quad (1)$$

Выражение (1) учитывает, что диффузия ионов коагулянта в геле имеет место только в жидкой фазе. Поэтому D_0 представляет собой коэффициент диффузии ионов коагулянта в чистой жидкости, а $\frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=x_0}$ –

градиент концентрации ионов коагулянта в жидкой фазе в геле на границе раздела гель – латекс. Сомножитель $(1-\varphi)$ показывает, что диффузия идет не через всю площадь S поверхности раздела, а только через долю поверхности $(1-\varphi)$, занимаемую жидкой фазой. Коэффициент τ учитывает, что путь диффундирующего вещества в жидкой фазе в геле увеличивается в τ раз по сравнению с путем в чистой жидкости из-за необходимости диффундирующему веществу огибать глобулы. Значения τ лежат в пределах $(1-1,5)$ [7, 9].

Проникнув через границу раздела в латекс, ионы коагулянта дестабилизуют глобулы латекса на границе раздела, в результате чего толщина геля постепенно увеличивается.

Пусть для дестабилизации единицы объема полимера требуется масса b ионов коагулянта. Тогда для получения из латекса единицы объема геля с объемной долей φ полимера в нем потребуется масса $b\varphi$ ионов коагулянта. Значит, проникшая в латекс масса dm ионов коагулянта приведет к образованию объема геля, равного $dm/b\varphi$. С другой стороны, объем

образовавшегося геля можно записать как Sdx_0 , где dx_0 – расстояние, на которое продвинулась граница раздела гель – латекс за время dt , а S – площадь поверхности границы раздела. Приравнивая $dm/b\varphi$ и Sdx_0 , получим следующее выражение для скорости передвижения границы раздела

$$\frac{dx_0}{dt} = - \frac{D_0}{\tau b} \frac{1-\varphi}{\varphi} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=x_0} \quad (2)$$

Однако воспользоваться этим уравнением для расчета скорости передвижения границы раздела можно лишь после определения градиента концентрации ионов коагулянта вблизи границы раздела гель – латекс. Для его определения используем уравнение диффузии. Для пористого тела, каким является гель, уравнение диффузии через него ионов коагулянта при условии выполнения допущений (1), (2) можно записать [8, 10]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_0}{\tau} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Начальным для этого уравнения является условие

$$c(x, 0) = 0 \quad (x > 0, t = 0), \quad (4)$$

которое показывает, что в начальный момент времени ионы коагулянта при $x > 0$ отсутствовали.

Границными условиями являются уравнение (2), а также условия

$$c(0, t) = c_0, \quad c(x_0, t) = 0 \quad (5)$$

Первое из этих условий показывает, что на границе раздела коагулянт – гель в любой момент времени поддерживается постоянная концентрация ионов коагулянта, равная c_0 (допущение (3)), второе условие – на границе раздела гель – латекс концентрация ионов коагулянта постоянно равна нулю (допущение (4)).

Уравнение (3) с граничными условиями (2) и (5) и начальным условием (4) представляет собой так называемую задачу со свободной или движущейся границей [10–13] или, как ее иногда называют, – задачу или проблему Стефана [14, 15]. Решение подобных задач подробно описано в работе [12]. Используя метод, развитый в этой работе, легко показать, что решение уравнения (3) имеет вид

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\operatorname{erf} \left[\frac{x}{2} \left(\frac{D_0}{\tau} t \right)^{-1/2} \right]}{\operatorname{erf} y} \quad (6)$$

Выражение (6) описывает распределение ионов коагулянта по толщине геля в различные моменты времени. При этом координата x_0 границы раздела гель – латекс определяется выражением

$$x_0 = 2y \left(\frac{D_0}{\tau} t \right)^{1/2} \quad (7)$$

В выражении (6) $\operatorname{erf} \left[\frac{x}{2} \left(\frac{D_0}{\tau} t \right)^{-1/2} \right]$ и $\operatorname{erf} y$ – интегралы ошибок, равные

$$\operatorname{erf} \left[\frac{x}{2} \left(\frac{D_0}{\tau} t \right)^{-1/2} \right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2} \left(\frac{D_0}{\tau} t \right)^{-1/2}} e^{-a^2} da \quad (8)$$

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-\beta^2} d\beta \quad (9)$$

Объем полимера V , отложившийся за время t от начала процесса, пропорционален толщине геля x_0 , площади его поверхности S и объемной доле φ полимера в геле

$$V = x_0 S \varphi = 2y\varphi \left(\frac{D_0}{\tau} t \right)^{\frac{1}{2}} S \quad (10)$$

Для нахождения параметра y , входящего в выражения (6), (7), (10), можно получить уравнение, подставив (6) и (7) в (2)

$$y \operatorname{erf} y e^{y^2} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi} b} \frac{1 - \varphi}{\varphi} \quad (11)$$

Уравнение (11) легко решается графически (рис. 2).

Проанализируем теперь полученные выражения.

Рассмотрим вначале, как меняется концентрация ионов коагулянта в геле с удалением от границы раздела коагулянт — гель. Для этого, используя выражение (7), упростим выражение (6)

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{\operatorname{erf} \left(y \frac{x}{x_0} \right)}{\operatorname{erf} y} \quad (12)$$

Преобразованное к этому виду данное выражение показывает, что если измерять расстояния в геле в долях его толщины, то распределение концентрации ионов коагулянта в нем не зависит от времени, а определяется только значениями параметра y , т. е. значениями c_0 , b и φ .

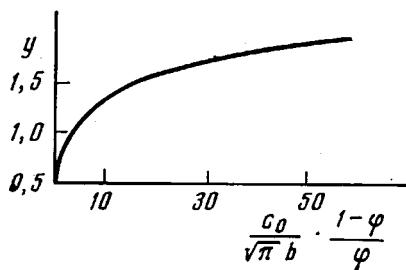


Рис. 2

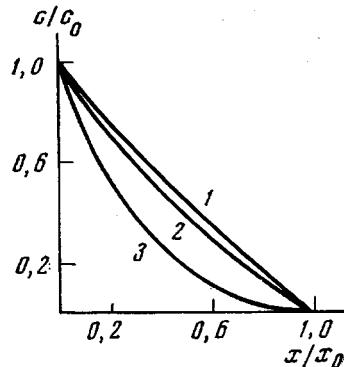


Рис. 3

Рис. 2. Графическая зависимость для определения параметра y

Рис. 3. Зависимость относительной концентрации c/c_0 ионов коагулянта в геле от величины x/x_0 при $y=0,5$ (1), $1,0$ (2), $2,0$ (3)

Графическая зависимость относительной концентрации ионов коагулянта в геле от величины x/x_0 для различных значений y представлена на рис. 3. Можно видеть, что при малых значениях y концентрация ионов коагулянта в геле падает практически линейно с удалением от границы раздела коагулянт — гель, а при увеличении y линейность нарушается. Причина этого следующая. Как показывает выражение (7), увеличение толщины геля со временем при малых значениях параметра y происходит медленно. При медленном увеличении толщины геля диффузионный процесс внутри него успевает установиться. Установившему же диффузионному процессу, как известно, соответствует линейное изменение концентрации с расстоянием [11].

При увеличении y происходит все более быстрое увеличение толщины геля со временем, и диффузионный процесс внутри геля установиться не успевает. Поэтому при больших y линейное изменение концентрации с расстоянием уже не имеет места.

Перейдем теперь к рассмотрению скорости ионного отложения. Выражение (10) показывает, что объем отложившегося при неизменных условиях полимера пропорционален корню квадратному их времени отложения t . Такая временная зависимость получена и в других теориях ионного отложения [5–7, 16] и хорошо согласуется с экспериментом [1–4].

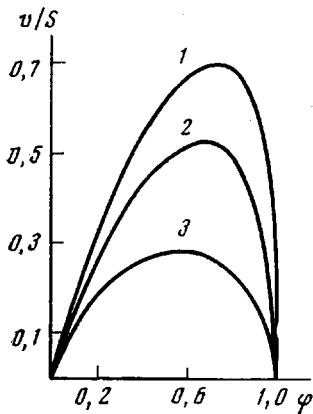


Рис. 4

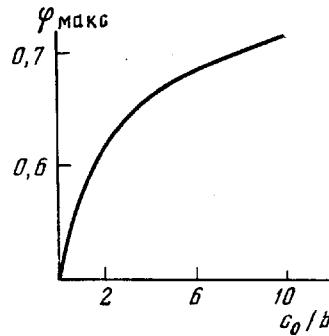


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость объема полимера V/S , отложившегося за определенное время на единице поверхности геля, от объемной доли φ полимера в геле при $c_0/b = 10$ (1), 4 (2) и 0,8 (3)

Рис. 5. Зависимость положения максимумов на кривых рис. 4 от величины c_0/b

При изменяющихся условиях, но при постоянном времени отложения количество отложившегося полимера определяется объемной долей φ полимера в геле и величиной параметра y . Параметр y при этом сам зависит от φ , а кроме того, зависит и от величины отношения c_0/b (см., выражение (10)). Поэтому при постоянном времени отложения объем отложившегося полимера должен определяться величинами φ и c_0/b . На рис. 4 представлена зависимость объема V/S полимера, отложившегося за данное время на единице поверхности геля, от объемной доли φ полимера в геле при различных значениях отношения c_0/b . Объем V/S для удобства сравнения процессов с различными значениями D_0 , τ и t выражен на этом рисунке в единицах $\left[2 \left(\frac{D_0}{\tau} t \right)^{\frac{1}{2}} \right]$. Из рис. 4 можно видеть, что на кривых зависимости V/S от φ имеются максимумы. Значения φ , при которых имеют место максимумы, зависят от отношения c_0/b . Значения φ можно найти из совместного решения уравнений (11) и (13), полученного из условия экстремума $dV/d\varphi = 0$.

$$y + \varphi \frac{dy}{d\varphi} = 0 \quad (13)$$

На рис. 5 приведены зависимости значений φ , при которых имеют место максимумы, от величины отношения c_0/b . Из рис. 4 и 5 можно видеть, что увеличение отношения c_0/b , во-первых, увеличивает количество полимера, отложившегося за данное время, а во-вторых, приводит к смещению

максимума в сторону больших значений объемной доли φ полимера в геле. Значения φ , при которых имеют место максимумы, меняются в пределах 0,5–1,0, т. е. минимальное значение объемной доли полимера в геле, при которой еще можно наблюдать появление максимумов, равно 0,5.

Учитывая, что глобулы большинства используемых латексов довольно жесткие (за исключением в основном глобул в латексах СКИ-3 и бутиловом), максимальное значение объемной доли полимера в геле, при которой еще можно наблюдать максимумы, должно быть меньше единицы, так как в гелях этих латексов трудно достичь высоких концентраций полимера. Это максимальное значение φ должно быть, по-видимому, близко к объемной доле полимера при плотной упаковке сферических частиц (глобул), т. е. близко к величине $\varphi \approx 0,74$. (Для латекса СКИ-3 и бутилового латекса эта величина может быть больше).

Для того чтобы понять причину появления максимумов и причину их смещения при изменении отношения c_0/b , рассмотрим, как меняется время отложения одного и того же объема полимера при увеличении объемной доли φ полимера в геле. С увеличением φ гель, содержащий один и тот же объем полимера, будет иметь меньшую толщину, так как его толщина обратно пропорциональна φ . В связи с этим градиент концентрации ионов коагулянта в геле должен увеличиваться, поскольку он приблизительно прямо пропорционален c_0 и обратно пропорционален толщине геля x_0 . Поэтому увеличение φ должно привести примерно к пропорциональному увеличению количества ионов коагулянта, поступающих в латекс, и следовательно, к увеличению скорости ионного отложения и уменьшению времени отложения. Наибольшее влияние этот фактор должен оказывать при малых значениях φ , где даже небольшое абсолютное изменение φ приводит к большому его относительному изменению, а следовательно, и к большим изменениям x_0 и градиента концентраций, так как их изменение определяется относительным изменением величины φ .

С другой стороны, увеличение φ приводит к уменьшению проницаемости геля, которая характеризуется величиной $(1-\varphi)$. Следовательно, оно приводит к уменьшению количества ионов коагулянта, поступающих в латекс, т. е. к уменьшению скорости и увеличению времени отложения.

Однако этот фактор значительное влияние оказывает лишь при больших значениях φ , так как только при больших φ даже незначительное изменение абсолютного значения φ приводит к значительному относительному изменению величины $(1-\varphi)$.

Поскольку первый фактор действует в основном при малых значениях φ , а второй — при больших, при увеличении φ должно вначале наблюдаться увеличение скорости ионного отложения, т. е. увеличение количества полимера, отложившегося за данное время, а затем — ее уменьшение. При каком-то определенном значении φ объем отложившегося полимера должен быть максимальным.

Увеличение c_0 или уменьшение b приводят к тому, что существенное замедление скорости ионного отложения должно иметь место при меньшей проницаемости геля, т. е. больших φ , чем раньше. Поэтому при увеличении отношения c_0/b максимум сдвигается в сторону больших φ .

Выше мы рассмотрели кривые «количество отложившегося полимера — концентрация полимера в геле». Однако максимумы должны быть также и на кривых «количество отложившегося полимера — концентрация полимера в латексе». Действительно, объемная доля полимера в геле при ионном отложении обычно на 0–0,2 больше объемной доли полимера в латексе [3]. А так как доли полимера в латексе и доли полимера в геле взаимосвязаны, то максимумы должны наблюдаться и на кривых «количество полимера, отложившегося за данное время — концентрация полимера в латексе». Однако эти максимумы должны быть сдвинуты в сторону меньшей объемной доли полимера в латексе по сравнению с долей полимера в геле на величину 0–0,2. При уменьшении отношения c_0/b мак-

максимумы на этих кривых сдвигаются (как и в случае с гелем) в сторону меньших концентраций полимера.

Таким образом, учет совместного влияния c_0 , b и ϕ на скорость ионного отложения позволяет в отличие от предыдущих работ показать, что при определенных значениях отношения c_0/b на кривых «количество полимера, отложившегося за определенное время,— концентрация полимера в геле или в латексе» возможно появление максимумов. Эти максимумы должны сдвигаться в сторону меньших концентраций полимера при уменьшении отношения c_0/b .

Интересно сравнить теоретические выводы о максимумах с имеющимися экспериментальными результатами.

В экспериментах обычно в качестве коагулянтов используются растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и CaCl_2 с концентрациями 5—20 %. Это соответствует значениям c_0 (концентрациям ионов кальция) примерно 15—70 мг на 1 см^3 раствора. Величину b можно оценить по кальциевому числу. При количестве мыла 0,35—0,36 мг-экв/г полимера кальциевые числа для разных мыл соответственно равны [8]: стеаратный латекс — 0,25 мг-экв/г полимера; олеатный, парафинатный, дрезинатный — 0,18 мг-экв/г полимера; сульфонатный — 0,075; некалевый — 0,027 мг-экв/г полимера. Для квалитекса кальциевое число равно $\sim 0,030$ мг-экв/г полимера [17]. Учитывая, что плотности большинства полимеров близки к $1 \text{ г}/\text{см}^3$, перечисленные значения кальциевых чисел соответствуют примерно следующим значениям величины b : стеаратный латекс — 5 мг кальция на 1 см^3 полимера; олеатный, парафинатный, дрезинатный — 3,6 мг кальция на 1 см^3 полимера, сульфонатный — 1,5; некалевый — 0,54 и квалитекс — 0,6 мг кальция на 1 см^3 полимера.

Такие значения c_0 и b соответствуют, согласно рис. 3, следующим минимальным значениям ϕ , при которых могут наблюдаться максимумы: стеаратный латекс — 0,65; олеатный, парафинатный, дрезинатный — 0,66; сульфонатный — 0,72; некалевый — 0,75; квалитекс — 0,75.

Поскольку достичь объемной концентрации полимера в геле, близкой к 0,74, затруднительно, наиболее реально в эксперименте наблюдать появление максимумов для латексов, стабилизированных солями карбоновых кислот, т. е. для стеаратных, олеатных, парафинатных и дрезинатных латексов.

Появление максимумов на кривых «количество полимера, отложившегося за определенное время,— концентрация полимера в латексе» действительно наблюдалось в эксперименте [1—4], причем эти максимумы получены, как и показывает теория в основном для латексов, стабилизированных солями карбоновых кислот.

Получить максимумы согласно теории можно на любых достаточно концентрированных латексах, если при отсутствии в них максимумов искусственно уменьшить для них величину отношения c_0/b путем добавления в латексы дополнительного количества мыла, взаимодействующего с коагулянтом.

В эксперименте действительно наблюдалось появление максимумов для натурального латекса, в обычных условиях максимума не имеющего, при добавлении в него дополнительного количества мыла [3]. Наблюдался также сдвиг максимума в сторону меньших концентраций полимера в латексе при увеличении количества введенного мыла, что находится в соответствии с выводами теории.

Таким образом, полученные теоретические результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными и могут быть использованы для предсказания поведения систем коагулянт — гель или коагулянт — латекс при различных значениях отношения c_0/b , а также для выбора оптимального режима процесса ионного отложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Черная, Сб. Производство и применение синтетических латексов, 1953, стр. 39.
 2. Д. М. Сандомирский, В. В. Черная, Труды НИИРИ, Госхимиздат, 1954, вып. 1, стр. 20.
 3. Д. М. Сандомирский, Б. Л. Корсунский, Каучук и резина, 1961, № 5, 15.
 4. Г. Р. Мазина, Кандидатская диссертация, НИИ резиновых и латексных изделий, Москва, 1968.
 5. С. С. Духин, Докторская диссертация, ИФХ АН СССР, Москва, 1965.
 6. J. J. Hermans, J. Colloid Sci., 2, 287, 1947.
 7. C. V. Stuart, J. Colloid. Sci., 43, 122, 1973.
 8. Г. К. Митрюшкина, Кандидатская диссертация, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, 1970.
 9. P. C. Carman, Flow of Gases through porous media, New York — London, 1956.
 10. J. Crank, Trans. Faraday Soc., 53, 1083, 1957.
 11. J. Crank, The mathematics of Diffusion, Oxford, 1956.
 12. P. V. Dankwerts, Trans. Faraday Soc., 46, 701, 1950.
 13. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, «Высшая школа», 1953.
 14. А. Рубинштейн, Проблема Стефана, Рига, 1967.
 15. В. А. Косс, Ж. техн. физики, 41, 2249, 1971.
 16. Б. В. Дерягин, С. С. Духин, В. А. Короткова, Коллоидн. ж., 23, 53, 1961.
 17. Д. М. Сандомирский, М. К. Вдовченкова, Коллоидн. ж., 20, 80, 1958.
-