

Повышение эффективности латексов полифторалкилакрилатов путем регулирования их коллоидно-химических свойств

Л. В. Редина^{*,1}

** Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия*

Аннотация

С целью повышения эффективности использования фторполимерных латексов для придания волокнистым материалам антиадгезионных (масло-, водоотталкивающих) свойств установлены способы регулирования основных коллоидно-химических свойств водных дисперсий и выявлен диапазон заряда дисперсных частиц латексов полифторалкилакрилатов, при котором создаются наиболее благоприятные условия для образования равномерного полимерного слоя на волокне и для ориентации перфторалкильных радикалов на поверхности субстрата и наблюдается наиболее высокая эффективность снижения смачиваемости волокнистого материала.

Ключевые слова

Полифторалкилакрилаты латексы, коллоидно-химические свойства, поверхностно-активные вещества, электролиты, заряд латексных частиц, энергия взаимодействия

Введение

Одним из важнейших факторов, оказывающих большое влияние на снижение смачиваемости волокон при модифицировании их водными дисперсиями фторсодержащих полимеров, наряду с химическим строением полимера-модификатора, являются их коллоидно-химические свойства. Эти свойства непосредственно влияют на процесс пленкообразования при коагуляции латексов на твердой поверхности, в частности, на волокне. Особенно большую роль играют размер, заряд и насыщенность адсорбционных слоев частиц латекса, которые определяются количеством и природой стабилизатора дисперсии. Знак и величина заряда частиц

латекса при его взаимодействии с заряженной, как правило отрицательно, поверхностью волокна, в конечном счете, отражаются на уровне свойств модифицированных волокон. Насыщенность адсорбционного слоя влияет на агрегативную устойчивость латекса, и как следствие, на качество полимерного слоя, образующегося при коагуляции латекса на поверхности волокна [1-3].

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

Для лучшего взаимодействия частиц латексов с поверхностью волокнистого материала необходимо, чтобы заряд латексных частиц был противоположным знаку

¹ Для переписки

Email: redina-lv@rguk.ru

заряда волокнистого материала. Поскольку большинство волокон имеют отрицательный заряд, то заряд частиц латекса должен быть положительным. Для этого методом эмульсионной полимеризации [4] с использованием в качестве инициатора персульфата аммония были получены латексы на основе полимера 1,1-дигироперфторгептилакрилата (ЛФМ-3), стабилизированные различными типами ПАВ (6% от массы мономеров), в том числе катионоактивным. В качестве ПАВ были использованы неионогенный препарат — неонол (НЛ), анионоактивный — С-10 и катионоактивный — катамин (КТ). Изучение коллоидно-химических свойств проводили по традиционным методикам, приведенным в [5], — размер частиц определяли методом светорассеяния, дзета-потенциал — методом макроэлектрофореза, поверхностное натяжение — методом отрыва кольца.

Для оценки эффективности действия полученных фторполимерных латексов было проведено осаждение полимеров на поверхности волокнистых материалов путем пропитки с последующей сушкой и термообработкой.

Антиадгезионные (водо-, маслоотталкивающие) свойства оценивали путем определения краевого угла смачивания, а также капельным методом с использованием тестовых жидкостей на основе смесей вазелинового масла и гептана для определения маслоотталкивающих свойств и смесей изопропилового спирта с дистиллированной водой — для водоотталкивающих свойств [6].

Результаты

Влияние природы ПАВ на коллоидно-химические свойства латекса и уровень антиадгезионных свойств модифицированных материалов приведен в таблице 1.

Согласно данным таблицы 1, изменяя природу ПАВ при прочих равных условиях, можно регулировать ζ -потенциал от -30 до +48 мВ. Радиус частиц при изменении типа ПАВ также меняется от 80 до 160 нм. Латексы, полученные при одинаковом соотношении мономера и ПАВ (9:1), существенно различаются по степени адсорбционной насыщенности. Наиболее адсорбционно насыщен образец, стабилизированный НЛ или его смесью с КТ. Частицы этих латексов менее склонны к агрегации, о чем говорят данные порога быстрой коагуляции (ПБК) [7].

Решающее влияние величины заряда частиц на смачиваемость волокнистых материалов особенно заметно при переходе к электроположительному заряду, обеспечивающему очевидно уменьшение барьера отталкивания между частицами латекса и волокном.

Однако применение катионоактивных ПАВ для получения латексов полифторалкилакрилатов приводит к образованию нестабильных дисперсий, что нарушает стабильность технологического процесса получения, транспортировки и использования латекса из-за образования коагулюма [7].

Для придания латексной частице положительного заряда возможен и другой путь — введение ПАВ в готовый латекс. На примере латекса поли 1,1-дигидроперфтор-(2-метил-2-пентоксиэтил)-акрилата (ЛФМ-Н) разработана методика регулирования знака и величины заряда частиц путем введения в полимерную систему катионоактивных ПАВ:

- цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ)
- цетилпиридинийхлорида (ЦПХ)
- алкилдиметилбензиламмонийхлорида (катамин АБ).

Таблица 1 — Зависимость коллоидно-химических свойств латекса ЛФМ-3 и свойств модифицированных вязкозных материалов от природы эмульгатора

ПАВ*	Коллоидно-химические свойства				Му, усл.ед
	ζ-потенциал, мВ	радиус частиц, нм	ККМ, г/10мл латекса	ПБК, моль/л КСl	
С-10	-28	85	0.18	-	100
НЛ	0	145	0.05	0.84	120
КТ	+48	81	0.12	0.07	130
НЛ+КТ*	+35	77	0.07	0.71	120
КТ+С-10*	+37	160	0.23	-	120
НЛ+С-10*	-8	113	0.12	0.57	110

*50:50

Таблица 2 — Влияние ПАВ на коллоидно-химические свойства латекса ЛФМ-Н и маслоотталкивающие модифицированных материалов

Тип добавляемого ПАВ	Концентрация ПАВ в рабочей композиции, моль/л	ЭКП, мВ	σ, мН/м	Свойства модифицированных материалов	
				Му, усл.ед.	Θ _м , °
Без добавки	-	-38	39	85	65
ЦТАБ	10 ⁻⁶	-35	50	80	62
	10 ⁻⁵	-30	47	80	64
	10 ⁻⁴	-25	45	85	66
	10 ⁻³	-20	39	95	75
	10 ⁻²	+10	36	80	64
ЦПХ	10 ⁻⁶	-23	50	90	70
	10 ⁻⁵	-15	48	85	67
	10 ⁻⁴	-5	47	80	62
	10 ⁻³	+15	39	70	55
	10 ⁻²	+23	38	60	48
Катамин АБ	10 ⁻⁶	-30	52	95	74
	10 ⁻⁵	-20	51	95	70
	10 ⁻⁴	-15	49	90	65
	10 ⁻³	+15	41	80	62
	10 ⁻²	+28	37	70	52

Определение электрокинетического потенциала (ЭКП) или ζ-потенциала частиц методом макроэлектрофореза (таблица 2) показало, что добавление катионо-активных ПАВ (10⁻³ ... 10⁻² моль/л) позволяет регулировать электрокинетический потенциал (ЭКП) дисперсий в широких пределах, вплоть до перезарядки с

электроотрицательного (-37 мВ) на электроположительные значения (+10...+28 мВ). Одновременно происходит насыщение адсорбционного слоя частиц ПАВ вплоть до точки критической концентрации мицеллообразования, о чем свидетельствует снижение поверхностного натяжения дисперсий [8].

Как видно из данных таблицы 2, маслоотталкивающие свойства модифицированных материалов в значительной мере зависят от величины ЭКП, меняющейся при добавлении ПАВ. При этом максимальные значения обоих показателей антиадгезионных свойств ($\mu_y = 90\text{--}95$ усл.ед, $\Theta_m = 70\text{--}75^\circ$) достигаются при заметно отличающихся для разных катионоактивных ПАВ концентрациях (от 10^{-3} для ЦТАБ до $10^{-5}\dots 10^{-6}$ моль/л для катамина АБ и ЦПХ), но примерно в одной области значений ЭКП ($-20\text{--}-30$ мВ), независимо от типа ПАВ. По-видимому, при таком заряде частиц устанавливается равновесие между процессом взаимодействия частиц между собой и с волокном, что создает наиболее благоприятные условия для образования равномерной пленки и ориентации перфторалкильных радикалов на поверхности волокна.

Для регулирования величины электроотрицательного заряда частиц дисперсной фазы в состав модифицирующей композиции на основе латексов вводили электролиты: NH_4Cl , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и др. Как видно из данных, представленных в таблице 3, при введении электролитов ζ -потенциал частиц латекса снижается примерно в 2 раза. Этот факт объясняется уменьшением эффективной степени ионизации ПАВ на поверхности частицы и возрастанием доли противоионов, связанных с поверхностью мицелл [7].

Уровень маслоотталкивающих свойств модифицированных волокнистых материалов в наибольшей степени повышается при введении сульфата алюминия, что, несомненно, связано с улучшением условий осаждения полимера на волокне.

Согласно данным таблицы 4 эффективность фторсодержащего латекса ЛФМ-Н для модифицирования вязкого материала также повышается при добавлении к нему $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Таблица 3 — Зависимость маслоотталкивающих свойств модифицированных материалов от заряда частиц латекса ЛФМ-3

Электролит	ζ -потенциал, мВ	Маслоотталкивающие свойства материалов, усл. ед.	
		вискозных	полиэфирных
—	–28	75/80	0/0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	–11	80/85	0/0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	–13	85/95	0/3.0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	–12	85-90/95	3.0/3.5

Таблица 4 — Влияние электролита на свойства вязких материалов, модифицированных латексом ЛФМ-Н

Содержание полимера на волокне, %	Антиадгезионные свойства без электролита / с электролитом	
	μ_y , усл. ед.	Θ , баллы
0.25	75/80	0/0
0.50	80/85	0/0
1.00	85/95	0/3.0
1.50	85–90/95	3.0/3.5

Как и в предыдущем случае происходит снижение ЭКП латексных частиц при введении сульфата алюминия примерно в 2 раза с -38 мВ до -20 мВ, что способствует уменьшению или полному исчезновению защитного барьера, который препятствует процессу гетерокоагуляции при контакте латексных частиц с поверхностью волокна (рисунок 1,б). При этом между частицами латекса в присутствии электролита преобладает значительный барьер отталкивания ($V = 7.73$ кТ или $3.20 \cdot 10^{13}$, эрг), что свидетельствует об устойчивости данной системы (рисунок 1а).

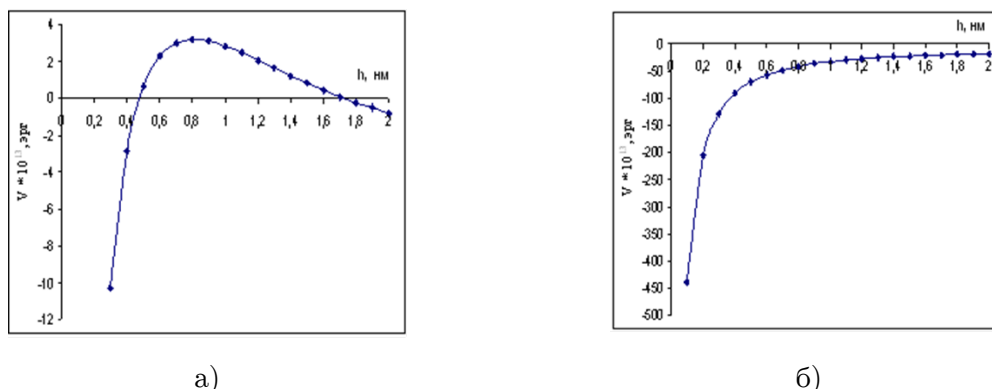


Рисунок 1 — Потенциальная энергия взаимодействия латексных частиц между собой (а) и с вязким волокном (б) в присутствии электролита

Заключение

Таким образом, выявлен диапазон заряда дисперсных частиц латексов полифторалкилакрилатов, при котором создаются наиболее благоприятные условия для образования равномерного полимерного слоя на волокне и для ориентации перфторалкильных радикалов на поверхности субстрата и наблюдается наиболее высокая эффективность снижения смачиваемости волокнистого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Агеев А. А., Волков В. А. Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон. Часть 1. М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2004, 464 с.
- [2]. Бойнович Л. Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. Усп. хим., 2008, № 77, с. 468.
- [3]. Питтман А. Поверхностные свойства фторполимеров. В кн. Фторполимеры / под ред. Кнунянца И. Л., Пономаренко В. А. М.: Мир, 1975, с. 340–364.

- [4]. Pei-Yuan H., Chao Yu-Chou, Liao Yih-Tyan. Preparation of fluoroacrylate nanocopolymer by miniemulsion polymerization used in textile finishing. J. of Appl. Polym. Sci., 2004, vol. 94, pp. 1466–1472.

- [5]. Нейман Р. Э. Практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1972, 176 с.

- [6]. Дружинина Т. В., Слеткина Л. С., Горбачева И. Н., Редина Л. В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование. М. : МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2006, 472 с.

- [7]. Слеткина Л. С., Редина Л. В., Колоколкина Н. В. Модифицирование поверхности химических волокон фторсодержащими сополимерами (обзор). Хим. Волокна, 1995, № 5, с. 27–30.

- [8]. Веденеева И. В. Новые дисперсии на основе фторсодержащих полимеров для поверхностного модифицирования целлюлозных волокон: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Веденеева Ирина Владимировна. М., 2007, 159 с.

Редина Людмила Васильевна — д-р технических наук, профессор, кафедра химии и технологии полимерных материалов и нанокмпозитов Российского государственного университета им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Improving the efficiency of polyfluoroalkyl acrylate latexes by controlling their colloidal chemical properties

L. V. Redina^{*,1}

** The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

In order to increase the efficiency of using fluoropolymer latexes to impart anti-adhesive (oil-, hair-repellent) properties to fibrous materials, methods have been established for regulating the main colloid-chemical properties of aqueous dispersions and the range of charge of dispersed particles of polyfluoroalkyl acrylate latexes has been identified, in which the most favorable conditions are created for the formation of a uniform polymer layer on fiber and for the orientation of perfluoroalkyl radicals on the surface of the substrate and the highest efficiency in reducing the wettability of the fibrous material is observed.

Keywords

Polyfluoroalkylacrylate latexes, colloidal chemical properties, surfactants, electrolytes, charge of latex particles, interaction energy.

REFERENCES

- [1]. Ageev A. A., Volkov V. A. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy v proizvodstve tekstil'nykh materialov i khimicheskikh volokon. [Surface phenomena and disperse systems in the production of textile materials and chemical fibers. Part 1]. Moscow, MSTU im. A.N. Kosygin Publ., 2004, 464 p. (In Russ.)
- [2]. Boinovich L. B., Emelianenko A. M. Gidrofobnyye materialy i pokrytiya: printsipy sozdaniya, svoystva i primeneniye [Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and application]. Usp. Khim. [Advances in Chemistry], 2008, № 77, p. 468. (In Russ.)
- [3]. Pittman A. Surface properties of fluoropolymers. Fluoropolymers / ed. I. L. Knunyants, V. A. Ponomarenko, Moscow, Mir Publ., 1975, pp. 340–364. (In Russ.)
- [4]. Pei-Yuan H., Chao Yu-Chou, Liao Yih-Tyan. Preparation of fluoroacrylate nanocopolymer by miniemulsion polymerization used in textile finishing. J. of Appl. Polym. Sci., 2004, vol. 94, pp. 1466–1472.
- [5]. Neumann R. E. Workshop on colloid chemistry. Moscow, Higher School Publ., 1972, 176 p. (In Russ.)
- [6]. Druzhinina T. V., Sletkina L. S., Gorbacheva I. N., Redina L. V. Chemical fibers: basics of production, research methods and modification. Moscow, MSTU im. A.N. Kosygina, 2006, 472 p. (In Russ.)
- [7]. Sletkina L. S., Redina L. V., Kololkina N. V. Modifitsirovaniye poverkhnosti khimicheskikh volokon ftorsoderzhashchimi sopolimerami (obzor). [Surface modification of chemical fibers with fluorine-

¹ Corresponding author

Email: redina-lv@rguk.ru

containing copolymers (review)] Khim. Fibers [Fiber Chemistry], 1995, No. 5, pp. 27–30.

[8]. Vedeneeva I V. Novyye dispersii na osnove ftorsoderzhashchikh polimerov dlya poverkhnostnogo modifitsirovaniya tsellyuloznykh volokon [New dispersions based

on fluorine-containing polymers for surface modification of cellulose fibers]: Cand. ...cand. chem. Sciences: 02.00.06 / Vedeneeva Irina Vladimirovna. Moscow, 2007, 159 p.

Redina L. V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology Of Polymeric Materials And Nanocomposites, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Повышение эффективности латексов полифторалкилакрилатов путем регулирования их коллоидно-химических свойств / Л. В. Редина // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 4(6). С. 59 – 65.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-4(6)-59-65

Please cite this article as:

Redina L. V. Improving the efficiency of polyfluoroalkyl acrylate latexes by controlling their colloidal chemical properties. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2, no. 4(6), pp. 59 – 65.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-4(6)-59-65