

К ВОПРОСУ СИНЕРЕЗИСА ЛАТЕКСНЫХ ГЕЛЕЙ

Н.В. Амелина, П.С. Беляев, А.С. Клинков, М.В. Соколов

Кафедра «Переработка полимеров и упаковочное производство», ТГТУ

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: внешнее давление и аутогезия; водный синерезис латексных гелей; капиллярные силы.

Аннотация: Рассмотрено влияние капиллярных сил, внешнего давления и аутогезии на процесс удаления межглобулярной жидкости при синерезисе латексных гелей.

В процессе изготовления резиновых изделий из латекса необходимо проводить водный синерезис латексных гелей, в процессе которого происходит удаление межглобулярной жидкости и повышение прочности отложившегося геля. В работах [1, 2] отмечается, что пленкообразование происходит под действием капиллярного давления, возникающего за счет поверхностного натяжения на границе жидкость-полимер, и аутогезии полимера, обусловленной взаимодиффузией молекул полимера. Под действием этих сил межглобулярная жидкость по капиллярам выжимается из геля, глобулы коалесцируют, концентрация каучука в геле повышается. Известно [2], что повышение температуры воды интенсифицирует процесс синерезиса.

Рассмотрим влияние капиллярных сил внешнего давления и аутогезии на процесс удаления межглобулярной жидкости при синерезисе латексных гелей, считая, что в начальный момент глобулы каучука занимают гексагональный порядок в упаковке (рис. 1).

За бесконечно малое время $d\tau$ из объема геля удалится объем межглобулярной жидкости, равный

$$dV = \vartheta N f d\tau, \quad (1)$$

где ϑ – скорость движения межглобулярной жидкости в капилляре, м/с; N – число капилляров; f – сечение капилляра, м².

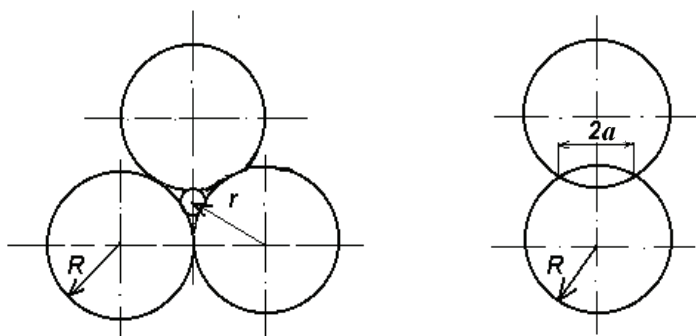


Рис. 1 Схема упаковки и коалесценции глобул каучука в пленке геля

Скорость капиллярного потока [3]

$$V = -\frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (2)$$

где r – радиус капилляра, м; μ – вязкость межглобулярной жидкости, Па·с; $\frac{\partial p}{\partial x}$ – градиент давления, Па/м.

Капиллярное давление [2]

$$P_1 = \sigma \left(\frac{2}{R} + \frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right), \quad (3)$$

где R – радиус глобулы, м; σ – поверхностное натяжение на границе полимер-жидкость, Н/м; a – радиус поверхности контакта глобул, м.

Эта формула имеет смысл при условии, что $r > 0$ и $a > 0$. Если приложить внешнее давление к поверхности воды, в которую погружен гель, то оно будет дополнительно деформировать глобулы только при условии образования поверхности контакта глобул, т.е. при $a > 0$. Тогда повышение напряжения внутри глобул, воздействующего на межглобулярную жидкость, определим из соотношения

$$P_2 = P_b \left(\frac{a}{R} \right)^2, \quad (4)$$

где P_b – внешнее гидростатическое давление.

При контакте глобул друг с другом происходит взаимодиффузия молекул каучука, которая интенсифицирует коалесценцию и увеличивает давление на межглобулярную жидкость. Скорость взаимодиффузии молекул можно описать уравнением Ланжевена [4]

$$\frac{d\vartheta_M}{d\tau} + \frac{f_k}{m} \vartheta_M = F(\tau), \quad (5)$$

где ϑ_M – скорость молекулы; f_k – коэффициент трения, m – масса молекулы; $F(\tau)$ – флуктуирующая сила, при самодиффузии равна нулю.

Решение уравнения (5) имеет вид

$$\vartheta_M = \vartheta_{0,M} e^{-\frac{f_k \tau}{m}}, \quad (6)$$

где $\vartheta_{0,M}$ – начальная скорость молекулы.

Считаем, что повышение напряжения в глобулах за счет аутогезии, пропорционально пути проникновения молекул. Тогда

$$dP_3 = C \vartheta_M d\tau = C \vartheta_{0,M} e^{-\frac{f_k \tau}{m}} d\tau. \quad (7)$$

Интегрируя (7) при условии $P_3 = 0$ при $\tau = 0$, имеем

$$P_3 = \frac{cm\vartheta_{0,M}}{f_k} \left(1 - e^{-\frac{f_k \tau}{m}} \right). \quad (8)$$

Движущей силой процесса удаления межглобулярной жидкости является градиент давления $\frac{\partial p}{\partial x}$, обусловленный капиллярным давлением, внешним дав-

лением и аутогезией. Считаем градиент давления в пленке геля постоянным, т.е.

$$\frac{\partial p}{\partial x} \approx \frac{\Delta p}{x_0}, \text{ и число капилляров на поверхности пленки } N = S/\pi R^2.$$

Перепад давления в пленке $\Delta p = p_1 + p_2 + p_3$. Считаем, что в процессе деформации глобул величина a линейно связана с r , а r изменяется во времени [5] по зависимости

$$a = \frac{R}{2} - br, \quad (9)$$

$$r = r_0 e^{-\frac{\tau}{k}}, \quad (10)$$

где k – константа, а $r_0 = 0,155R$ [2], $b = 3,22$.

Подставив значение из (10) в (9), получим

$$a = 0,5R \left(1 - e^{-\frac{\tau}{k}} \right). \quad (11)$$

Подставим в (1) все значения величин

$$dV = -\frac{r^4 S}{8\mu x_0 R^2} \left[\sigma \left(\frac{2}{R} + \frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right) + P_b \left(\frac{a}{R} \right)^2 + \frac{cm\vartheta_{0,M}}{\xi} \left(1 - e^{-\frac{\xi}{m}\tau} \right) \right] d\tau. \quad (12)$$

Интегрирование уравнения (12) приводит к зависимости

$$\begin{aligned} V = S \left\{ \frac{a'k}{3} \left(1 - e^{-\frac{3\tau}{k}} \right) + b'k \left[\frac{1}{3} \left(1 - e^{-\frac{3\tau}{k}} \right) + \frac{1}{2} \left(1 - e^{-\frac{2\tau}{k}} \right) + 1 - e^{-\frac{\tau}{k}} - \right. \right. \\ \left. \left. - \ln \left(1 - e^{-\frac{\tau}{k}} \right) + \frac{k}{4} (b' + d) \left(1 - e^{-\frac{4\tau}{k}} \right) + kAP_b 0,25 \left[\frac{1}{4} \left(1 - e^{-\frac{4\tau}{k}} \right) - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \frac{2}{5} \left(1 - e^{-\frac{5\tau}{k}} \right) + \frac{1}{6} \left(1 - e^{-\frac{6\tau}{k}} \right) \right] - \frac{d}{\left(\frac{4}{k} + \frac{\xi}{m} \right)} \left[1 - e^{-\left(\frac{4}{k} + \frac{\xi}{m} \right)\tau} \right] \right\}, \quad (13) \end{aligned}$$

где $a' = A\sigma/(0,155R)$, $A = r^4/(8\mu x_0 R^2)$, $d = Acm\vartheta_{0,M}/\xi$.

С другой стороны, этот объем удаляемой жидкости можно определить по формуле

$$V = S(x_0 - x), \quad (14)$$

где x – текущая толщина пленки геля.

Приравнявая (13) и (14), получим выражение для текущей толщины пленки

$$x = x_0 - B, \quad (15)$$

где B – правая часть уравнения (13).

Изменение концентрации каучука в пленке геля:

$$C = \frac{C_0 x_0}{x_0 - B}, \quad (16)$$

где C_0 – начальная концентрация каучука в геле.

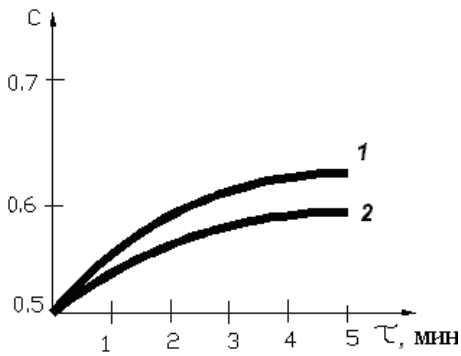


Рис. 2 Зависимость концентрации каучука в пленке при синерезисе в воде с температурой $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$:
1 – толщина пленки 0,4 мм;
2 – толщина пленки 1,0 мм

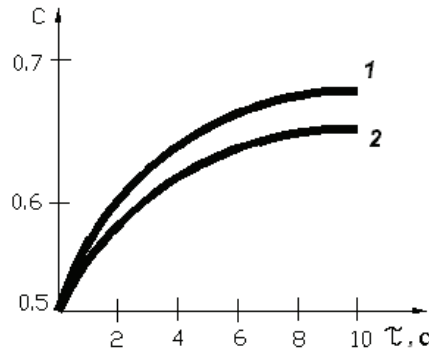


Рис. 3 Зависимость концентрации каучука в пленке толщиной 1 мм при высокотемпературном синерезисе:
1 – температура 100 °C;
2 – температура 80 °C

На рис. 2 приведены графические зависимости, полученные на основе расчетов по уравнению (16). Как показывает анализ, расчеты на основе уравнения (16) адекватны экспериментальным исследованиям при отсутствии внешнего давления. Влияние внешнего давления на изменение текущей концентрации оказывается лишь при значениях $P_b > 10^8$ Па.

Как было сказано выше, увеличение температуры воды ускоряет процесс синерезиса, видимо за счет повышения скорости взаимодиффузии молекул. Зависимость скорости взаимодиффузии молекул от температуры можно описать уравнением аррениусова вида по аналогии с химической реакцией

$$\vartheta_{0,M} = \vartheta_{\infty} e^{-\frac{U}{R(T-T_0)}}, \quad (17)$$

где U – энергия активации молекул каучука; R – универсальная газовая постоянная; T – температура синерезиса; ϑ_{∞} – максимальная скорость взаимодиффузии.

С учетом (17) уравнение (16) будет иметь вид

$$C = \frac{C_0 x_0}{x_0 - \left[\frac{a'k}{3} \left(1 - e^{-\frac{3\tau}{k}} \right) + b'k[\bullet] + \frac{k}{4} \left[b' + C'e^{-\frac{U}{R(T-T_0)}} \right] \left(1 - e^{-\frac{4\tau}{k}} \right) \right]}, \quad (18)$$

где $[\bullet]$ – второй член уравнения (13) в фигурных скобках; C' – константа.

Уравнение (18) имеет по сути дела только две константы: k и $C' = Am\vartheta_{\infty}/\xi$, требующие определения. Проведенные экспериментальные исследования по синтезу латексных гелей (рис. 3) в диапазоне перепада температур 80...100 °C показали адекватность уравнения (18) при значениях $k = 12$ и $C' = 2,0 \cdot 10^{-6}$.

Список литературы

1. Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетических латексов. – Л.: Химия, 1976. – 100 с.
2. Грубман Ю. В. Исследование в области синерезиса латексных гелей. – Автореф. канд. дисс., ВГУ, 1971.

3. Лыков А.В. Тепломассообмен. Справочник. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.
4. Малкин А.Я., Чалых А.Е., Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
5. Бахшиева Л.Т., Чесунов В.М. Механизм и кинетика удаления дисперсионной среды при формовании пленок из синтетических латексов. – Технология легкой промышленности. Изв. Вузов. 1976. № 4. С. 52-57.
-

To the Question of Latex Gels Syneresis

N.V. Amelina, P.S. Belyaev, A.S. Klinkov, M.V. Sokolov

Department «Polymers Processing and Packing Production», TSTU

Key words and phrases: external pressure and autohesion; water syneresis of latex gels; capillary force.

Abstract: The problem of capillary force, of external pressure and autohesion influence on the process of removing inter-globular liquid at syneresis of latex gels is considered.

Zur Frage der Synäresis von Latexgelen

Zusammenfassung: Es ist die Frage der Einwirkung der Kapillarkräfte, des Außendrucks und des Autogesiums auf das Prozeß der Entfernung der Interglobulärflüssigkeit bei der Synäresis von Latexgelen betrachtet.

Sur le problème de la synérèse des gels de latex

Résumé: Est examiné le problème de l'influence des forces capillaires, de la pression extérieure et de l'autohésion sur le processus de l'évacuation du liquide interglobulaire au cours de la synérèse des gels de latex.
