

УДК 678.01:53:678.744

СТРОЕНИЕ ЧАСТИЦ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК  
НЕКОТОРЫХ ЛАТЕКСОВ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, Э. И. Евко,  
В. М. Лукьянович*

Проведенные нами исследования показали, что практически важные свойства латексных пленок: их механическая прочность, водопоглощение, оптическая однородность сильно зависят от наличия в составе полимера небольшого количества полярных групп, способных образовывать водородные связи. В зависимости от характера полярных групп полимера латексные пленки отличаются своими свойствами и структурой. Эта зависимость связывалась нами с влиянием полярных групп, расположенных на границе с водной фазой, на характер коалесценции латексных частиц и, в связи с этим, на структуру образующихся пленок.

В этой работе методом электронной микроскопии были изучены строение частиц и пленок латексов акриловых полимеров. Исследование проводили на специально синтезированных латексах сополимеров метилакрилата (МА) и бутилакрилата (БА) и этого же сополимера с различными количествами метакриловой кислоты (МАК). Латексы синтезировали при соотношении компонентов: мономер — 100; инициатор (персульфат калия) — 0,1% к мономерам; эмульгатор (сульфанол) — 1% к мономерам; вода — 150%. Раствор эмульгатора и мономеровсливали в реакционную смесь постепенно в течение 4 час. при 75—78°, затем реакционную смесь выдерживали при той же температуре в течение 45 мин. при непрекращающемся перемешивании. Состав сополимера и физико-химические свойства синтезированных латексов приведены в таблице.

Из полученных латексов формировали пленки на горизонтально установленных стеклянных рамках и высушивали в условиях помещения до равновесной влажности.

Для исследования строения латексных частиц и структуры пленок методом электронной микроскопии был применен метод их низкотемпературного «травления» активным кислородом, получаемым в безэлектродном высокочастотном разряде. В литературе [1] имеются сведения о целесообразности применения активного кислорода для низкотемпературного сжигания и травления органических объектов.

Образцы травили на специально сконструированной приставке к вакуумному посту УВР-М. После введения образца, трубку откачивали до давления  $10^{-3}$  мм рт. ст., при помощи игольчатого клапана устанавливали ток кислорода при давлении  $3-4 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. и создавали разряд [2]. При прохождении через высокочастотное поле кислород активируется и взаимодействует с органическим веществом. Имеются все основания предполагать, что при воздействии активного кислорода на полимер в первую очередь будут выгорать наименее упорядоченные его участки, выявляя при этом более организованные элементы. Действительно примененный метод дал возможность постепенно, с легко регулируемой скоростью и без

заметного повышения температуры удалять поверхностные слои исследованных объектов и выявлять их структуру.

Латексы наносили на кварцевые подложки, подвергали травлению и оттеняли платиной под углом 20°. Пленки изучали методом одноступенчатых углеродных реплик, оттененных платиной. Оптимальное время травления частиц и пленок определяли экспериментальным путем. Исследование проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100А.

### Полученные результаты

Действие кислородного травления на структуру латексных частиц показано на рис. 1, где приведены микрофотографии частиц латекса 3 (см. таблицу) до травления (снимок 1, а, см. вклейку к стр. 2352) и после различного времени травления (снимки б, в, г, д). Как видно из рис. 1, частица латекса представляет собой сферу, внутри которой содержатся более мелкие частицы, имеющие форму глобул. По-видимому, после разрыва поверхностной пленки под влиянием активного кислорода (снимок 1, б), она под действием сил поверхностного натяжения собирается по периферии частиц в уплотненное кольцо. При последовательном кислородном травлении латексных частиц уменьшаются размеры первичных глобул и плотность колец, призывающих при соприкосновении друг с другом гексагональную форму. Первичные глобулы наиболее отчетливо выявляются после 8 мин. травления (снимок 1, в), при котором обнаруживается, что кольца также состоят из плотно уложенных первичных глобул. Время 8 мин. мы избрали в качестве оптимального при исследовании латексных частиц данным методом. После травления в течение 1 часа следов частиц на кварцевой подложке обнаружить не удается.

### Состав полимера и физико-химические свойства синтезированных латексов

Образец, №	Состав сополимера, мол. %			Сухой остаток латекса, %	Молекулярный вес сополимера *	Размер частиц латекса **, d, мк		рН латекса
	МА	БА	МАК			нефелометрически	электронно-микроскопически	
1	65	35	—	37,95	214000	0,122	0,118—0,210	2,9
2	65	35	2,6	39,34	203000	0,119	0,120—0,220	2,8
3	65	35	4,3	39,60	227000	0,118	0,118—0,200	2,8

\* Молекулярный вес рассчитывали из удельной вязкости сополимера в диоксане с использованием коэффициента Штаудингера для полиалкилакрилатов [3].

\*\* Величина частиц, определенная при помощи электронного микроскопа и методом свето-рассеяния, несколько отличается, что обычно имеет место при определении размера частиц различными методами [4].

Из снимка 1, в следует, что диаметр первичных глобулярных образований находится в пределах 150—200 Å.

При травлении латексов 1 и 2 (см. таблицу) была получена аналогичная картина, но размер первичных глобул в латексе 1 составлял 400—450 Å, а в латексе 2 — 250÷300 Å. Для подсчета содержания первичных глобул в латексной частице определяли диаметр последних. Из электронных микрофотографий нетравленых латексных частиц (рис. 1, а и 2 — верхние части снимков) видно, что в процессе препарирования частицы деформируются и теряют сферическую форму. Известные из литературы способы фиксирования формы латексных частиц путем бромирования или структурирования (спивки) при облучении [5] в данном случае непригодны ввиду отсутствия ненасыщенных связей в цепях сополимера. Поэтому диаметр деформированных частиц определяли как диаметр шара, объем которого равнялся объему части сферы с диаметром, измеряемым по микрофотографиям, с высотой, рассчитываемой по углу оттенения и по длине

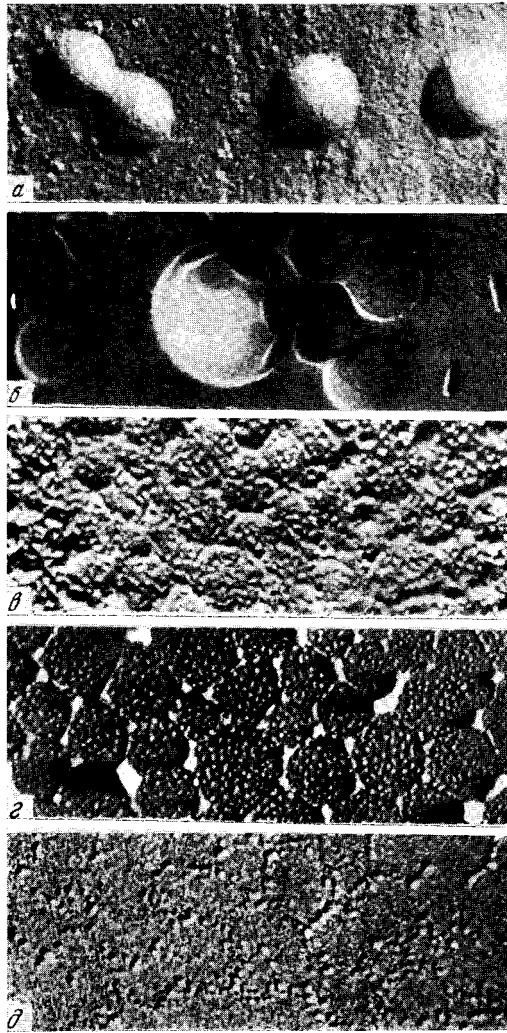


Рис. 1

Рис. 1. Электронные микрофотографии ( $\times 45\,000$ ) латексных частиц сополимера алкилакрилатов с 4,3 мол.-% МАК:

*a* — исходные частицы; частицы после кислородного травления в течение 2 мин. (*b*), 8 мин. (*c*), 10 мин. (*d*) и 20 мин (*e*)

Рис. 2. Электронные микрофотографии ( $\times 45\,000$ ): *a*—*г* — углеродных реплик с поверхности латексных пленок:

*a* — нетравленые пленки; пленки после кислородного травления в течение 20 мин.: полиалкилакрилата (*b*), сополимера алкилакрилата с 2,6 мол.% МАК (*c*), сополимера алкилакрилата с 4,3 мол.% МАК (*d*) (в верхней части рисунка, *b* — *г* приведены микрофотографии латексных частиц (при том же увеличении), из которых получены пленки); *д* — реплики с поверхности травленой пленки сополимера алкилакрилата с 4,3 мол.% МАК, полученной из раствора в диоксане.

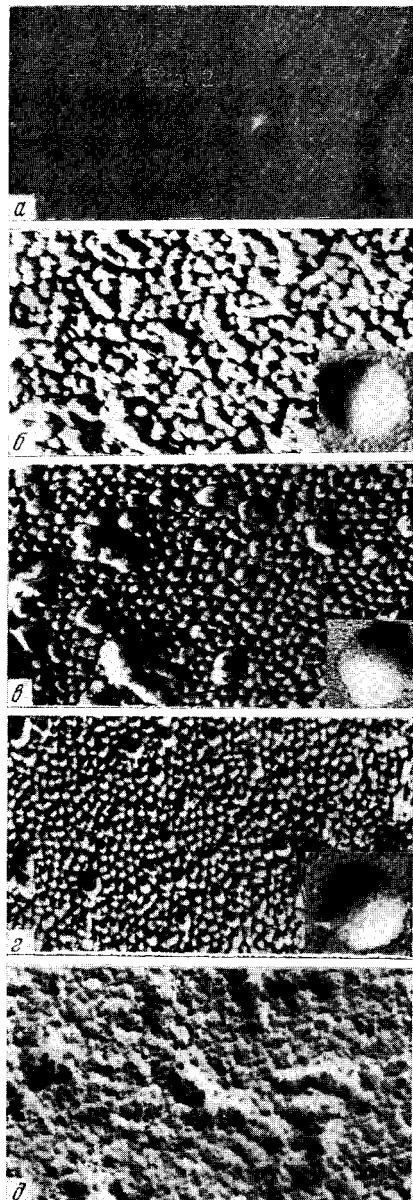


Рис. 2

отбрасываемой тени. В последующих расчетах и в таблице использованы значения диаметра, определенного таким образом. Учитывая объем частиц латекса и первичных глобул, можно подсчитать, что каждая частица латекса содержит от 100 до 2000 первичных структур, в зависимости от химического состава полимера (содержания карбоксильных групп).

Исследование поверхности необработанных латексных пленок при помощи метода реплик показало, что таким способом не удается обнаружить в них какой-либо характерной структуры.

На рис. 2, а в качестве примера приведена микрофотография реплики с одной из нетравленых пленок. После кислородного травления в течение 20 мин. во всех пленках отчетливо выявляется глобулярная структура (снимки 2, б, г), причем размеры глобул соответствуют размерам первичных глобул, наблюдавшихся в травленых латексных частицах (рис. 1).

Характерно, что наибольший размер первичных глобул с нечетко ограниченными контурами, наблюдается в случае исходного полимера, не содержащего полярных групп (рис. 2, б). При введении в полимер карбоксильных групп величина первичных глобул уменьшается, а их контуры становятся резко ограниченными (снимки 2, в, г). Для того, чтобы убедиться, что выявленная структура полимера присуща только латексной пленке, исследовали тем же методом структуру пленки сополимера того же латекса З (см. таблицу), но полученного после растворения сополимера в диоксане и последующего высушивания с вакуумированием (пленку выдерживали в вакууме до постоянства ее механических свойств). Структура пленки полимера, полученного из раствора, показана на рис. 2, д, из которого следует, что она резко отличается от структуры латексной пленки отсутствием четко выраженных глобул.

### Обсуждение результатов

Исследование методом электронной микроскопии латексных частиц и пленок с их предварительным травлением активным кислородом позволило показать, что частицы латекса не состоят из клубка переплетенных макромолекул, как это предполагалось до сих пор, а характеризуются определенной надмолекулярной структурой. Эта структура обусловливает надмолекулярную структуру пленок, получаемых при высыхании латекса. Таким образом, структурными элементами латексной пленки являются не остатки латексных частиц, как это предполагалось ранее, а более мелкие глобулярные структуры, образовавшиеся в процессе эмульсионной полимеризации.

Как следует из полученных данных, частицы латекса полиалкилакрилата диаметром от 1200 до 2100 Å состоят соответственно из 20—200 первичных глобул диаметром 400  $\div$  450 Å. Учитывая средний молекулярный вес полимера (латекс 1, см. таблицу) можно подсчитать, что каждая первичная глобула состоит из 90—150 макромолекул.

Введение в макромолекулу небольшого количества метакриловой кислоты методом эмульсионной сополимеризации приводит к уменьшению размера первичных глобул, хотя размер латексных частиц приблизительно сохраняется. В первичных глобулах сополимера алкилакрилатов с 2,6 мол. % МАК, диаметр которых колеблется в пределах 250—300 Å, содержится 25—40 макромолекул; в первичных глобулах сополимера с 4,3 мол. % МАК, с диаметром около 150  $\div$  200 Å, содержание макромолекул уменьшается до 5  $\div$  11. В этом случае в латексных пленках наблюдается резкое ограничение контуров первичных глобул, что не имеет места в случае пленок латекса полиалкилакрилата, не содержащих карбоксильных групп.

Можно думать, что обнаруженные в данной работе глобулярные структуры, из которых состоит частица латекса, являются первичными надмолекулярными структурами, которые образовались в процессе эмульсион-

ной полимеризации. Ввиду значительной растворимости в воде использо-  
ванных мономеров (растворимость МА при 20° составляет 5,2%), иниции-  
рование и рост полимерных радикалов —  $\text{SO}_4(\text{M}_n)\text{M}^+$  происходит в водном  
растворе с их последующим выпадением (при достижении определенного  
значения  $n$ ) и агрегированием. Стабилизация агрегатов может происходить  
не только путем адсорбции эмульгатора, но и за счет собственных поляр-  
ных групп, как это было показано в работе [6]. По мнению авторов ра-  
бот [4, 7, 8], количество агрегирующихся полимерных молекул и частиц,  
несущих электрический заряд, определяется кулоновским взаимодейст-  
вием. Агрегация возможна, когда заряд полимерных молекул или час-  
тиц невелик; с увеличением плотности заряда на поверхности частиц  
уменьшается возможность их агрегирования, т. е. в этом случае уменьшает-  
ся размер агрегатов. Плотность заряда полимерных молекул, содержащих  
карбоксильные группы, должна быть больше, чем аналогичных молекул не-  
содержащих таких групп. Этим можно объяснить, почему размер первич-  
ных глобул полимера, содержащего карбоксильные группы, меньше первич-  
ных глобул полимера, не содержащего их. Как видно из полученных в  
работе данных, процесс эмульсионной полимеризации протекает в первич-  
ных глобулах, агрегирование которых в латексные частицы является про-  
цессом вторичным.

### Выводы

1. Методом электронной микроскопии с использованием кислородного  
травления препаратов показано, что латексные частицы полиалкилакри-  
латов и сополимеров алкилакрилатов с метакриловой кислотой представ-  
ляют собой агрегаты первичных глобул. Величина этих глобул зависит от  
химического строения полимера.

2. Показано, что надмолекулярная структура латексных пленок опреде-  
ляется структурой полимера в латексной частице и отлична от структуры  
пленок, полученных из растворов полимеров.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 XII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Jakopic, Electron Microscopy, v. 1, Delft, 1960, p. 559.
2. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
3. H. Staudinger, E. Trommsdorff, Liebig's Ann. Chem., 502, 201, 1933.
4. A. E. Alexander, J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 49, 3, 187, 1966.
5. E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, J. Colloid. Sci., 14, 543, 1959.
6. В. И. Елисеева, К. М. Зурабян, А. Л. Заидес. Докл. АН СССР, 162, 1086.  
1965.
7. D. H. Napper, A. C. Parts, J. Polymer Sci., 61, 113, 1962.
8. D. H. Napper, A. E. Alexander, J. Polymer Sci., 61, 127, 1962.

---

### STRUCTURE OF THE PARTICLES AND STRUCTURE OF THE FILMS OF SOME LATEXES OF ACRYLIC COPOLYMERS

*V. I. Eliseeva, N. G. Zharkova, E. I. Evko, V. M. Lukyanovich*

#### Summary

By means of electron microscopy using oxygen etching of the samples latex parti-  
cles of polyalkylacrylates and copolymers of alkylacrylates with methacrylic acid have  
been shown to be aggregates of primary globules. Supermolecular structure of latex  
films is conditioned by polymer structure in latex particle and differs of structure of the  
films casted from solutions.