

УДК 678.01:53

О СВЯЗИ СТРОЕНИЯ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ С ХАРАКТЕРОМ
ИХ КОАЛЕСЦЕНЦИИ И СТРУКТУРОЙ
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПЛЕНОК

*В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, Т. Н. Павлинова,
В. М. Лукьянович*

Как было показано, введение в состав полиалкилакрилата до 5 мол. % амида метакриловой кислоты методом эмульсионной сополимеризации приводит к существенному улучшению пленкообразующих свойств латекса [1]: процесс пленкообразования ускоряется, увеличивается оптическая однородность ненаполненных пленок, а величина их водопоглощения снижается до 12%, по сравнению с 130% для латекса исходного полиалкилакрилата, не содержащего метакриламида.

Этот эффект нами связывался с изменением характера коалесценции латексных частиц при введении амидных групп в макромолекулы полимера.

В данной работе, с целью подтверждения высказанного предположения, мы исследовали с применением методов электронной микроскопии и ИК-спектроскопии структуру пленок, полученных из латексов и из растворов в диоксане одних и тех же сополимеров, содержащих и не содержащих боковые амидные группы, в связи со строением латексных частиц и процессом их коалесценции.

Были специально синтезированы латексы сополимеров метилакрилата (МА) и бутилакрилата (БА) без метакриламида (АМК) и содержащих различные количества АМК.

Для полимеризации использовали мономеры, очищенные обычными методами; в качестве эмульгатора применялся сульфат натрия, в качестве инициатора персульфат калия. Эмульгатор и инициатор во всех случаях вводили в одинаковом количестве. Полимеризацию проводили при постепенной дозировке компонентов в течение 3 час. при 75°; после окончания дозировки давали выдержку 45 мин. при 75°. Конверсия мономеров во всех опытах была не менее 93%.

Состав полимера и физико-химические свойства полученных латексов приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, латексы сополимеров с метакриламидом характеризуются большой механической устойчивостью; по своим остальным свойствам полученные латексы заметно не различались.

При исследовании строения латексных частиц большое внимание уделялось приготовлению препаратов, которые готовили на угольной подложке. При препарировании обычным методом вследствие эластичности полимера происходила деформация частиц — незначительное растекание.

Поэтому с целью сохранения формы частиц применялся метод замораживания препаратов с последующей сушкой замороженных образцов в вакууме [2]. Кроме того, применялся метод замораживания латекса с последующим оттаиванием для выяснения характера коалесценции частиц.

На рис. 1а и б показаны электронномикроскопические фотографии частиц латекса 3 (табл. 1), полученные при замораживании образцов с после-

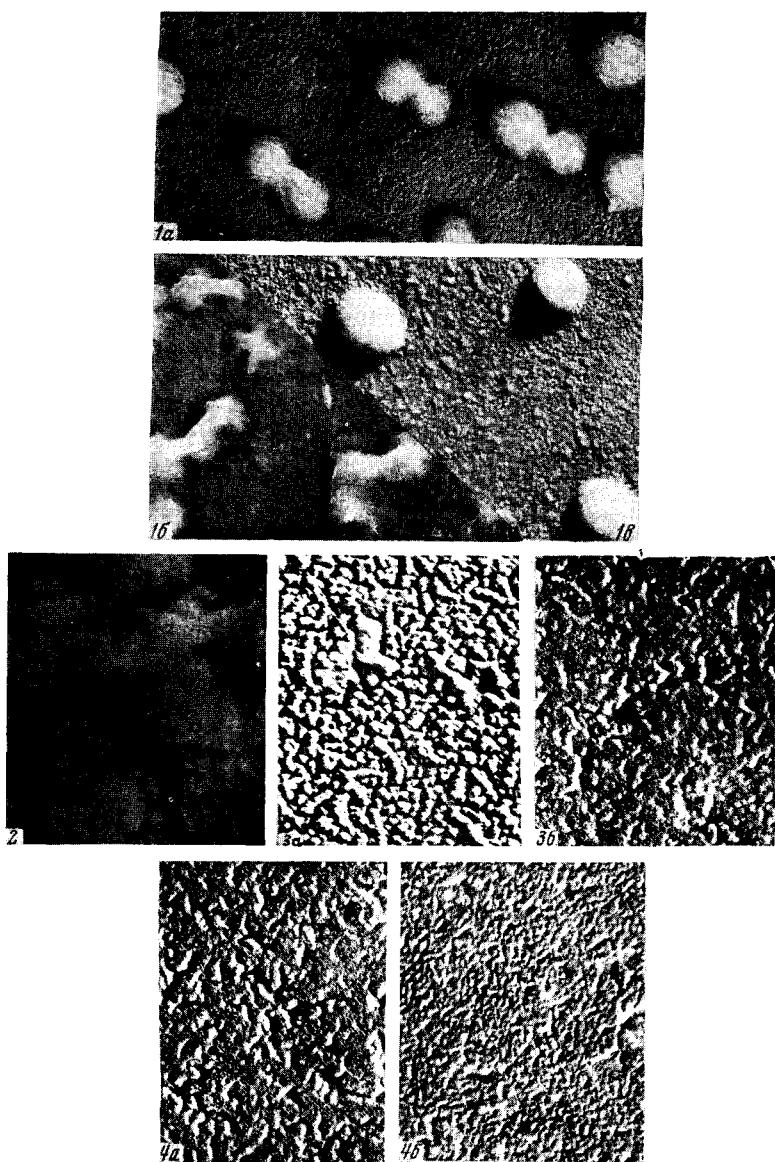


Рис. 1. Электронные микрофотографии латексов (позитивные изображения) $\times 48\,000$:

a — сополимера с 5% метакриламида — замороженный препарат; *b* — того же сополимера — замороженный препарат с последующим оттаиванием;
c — полимера, не содержащего амидных групп

Рис. 2. Электронная микрофотография скола латексной (недосушенной) пленки сополимера с 5% метакриламида $\times 48\,000$

Рис. 3. Электронные микрофотографии пленки латекса:

a — полимера, не содержащего амидных групп; *b* — сополимера с 5% метакриламида

Рис. 4. Электронные микрофотографии пленки сополимера с 5%, метакриламида $\times 48\,000$

a — полученной из латекса; *b* — полученной из раствора полимера в диоксане

дующей их сушкой в вакууме и при оттаивании образцов. Из рис. 1а видно, что частицы имеют шарообразную форму с диаметром от 3100 до 1700 Å, плотность упаковки макромолекул в которых не одинакова по объему частиц. Сердцевина частиц более плотно упакована, чем их периферийные части, причем имеет место фибриллярная ориентация полимера в объеме частиц. Это также демонстрируется фотографией, представленной на рис. 1б, из которой видно, что при замораживании частиц происходит их деформация с уплотнением полимера, который после оттаивания не заполняет первоначального объема частиц. Рис. 1в показывает, что латексные частицы полимера, не содержащего АМК, препарированные в тех же условиях, не характеризуются какой-либо структурой. Коалесценция частиц

Таблица 1

Физико-химические свойства и состав полимера синтезированных латексов

Ла- текс, №	Состав полимера, %			Сухой остаток латекса, %	Удельная вязкость по- лимера, $\eta_{уд}$	Размер частиц латекса, $d_{мк}$	Механиче- ская устой- чивость ла- текса, вес коагulum, г	рН ла- текса
	МА	БА	АМК					
1	62	35	0	37,95	3,64	0,118—0,210	0,1784	2,9
2	62	35	3,0	38,15	3,73	0,150—0,280	0,0170	3,3
3	60	35	5,0	37,09	7,57	0,170—0,310	0,0228	3,4

происходит с образованием фибриллярных структур, что отличает ее от флокуляции с сохранением шарообразной формы частиц, характерной для обычных латексов.

Для наблюдения за процессом коалесценции латексных частиц при пленкообразовании делалась угольная реплика со скола сформированной, но не вполне высущенной (мутной) пленки. Из электронной микрофотографии скола (рис. 2) видно, что в структуре пленки имеются образования фибриллярного характера.

При исследовании структуры высохших пленок методом электронной микроскопии применялось травление их активным кислородом, получаемым в безэлектродном высокочастотном разряде [3]. Этот метод давал возможность постепенно, с легко регулируемой скоростью и без заметного повышения температуры, удалять поверхностные слои полимера и выявлять структуру нижнего слоя. С травленой пленки снимали одноступенчатые угольные реплики, которые исследовали при помощи электронного микроскопа. Таким образом были сделаны реплики с пленок, полученных при высыхании латексов 1 и 3 (табл. 1), а также с пленки, полученной при высыхании раствора в диоксане полимера латекса 3.

На рис. 3а и 3б показаны электронные микрофотографии реплик с пленок латексов 1 и 3 (табл. 1). На этих фотографиях отчетливо заметна разница между структурой пленок латекса полимера, не содержащего и содержащего амидные группы: в первом случае пленка характеризуется глобулярной структурой, во втором — фибриллярной. Размер глобул при этом значительно меньше размера латексных частиц.

На рис. 4а и 4б сопоставлены электронные микрофотографии реплик с пленок сополимера с 5% АМК (табл. 1), полученных из его латекса и из его раствора. Сопоставление показывает, что в латексной пленке имеется значительно больше образований фибриллярного характера, чем в пленке полимера, полученного из раствора.

С целью выяснения связи между структурой пленок и их свойствами были определены механические характеристики и водопоглощение пленок, полученных из латексов и из растворов сополимеров с АМК. Растворы полимера получали растворением в диоксане высущенной до постоянного веса латексной пленки. Пленки, полученные из растворов полимера в диоксане, высушивали в комнатных условиях, а затем выдерживали в ва-

куумном шкафу до постоянства их механических свойств. Кривые напряжение — деформация пленок, полученных из латексов и из раствора метакриламидных сополимеров, представлены на рис. 5.

Из приведенных кривых видно, что латексные пленки характеризуются существенно большей прочностью, чем пленки, полученные из растворов.

О большей плотности структуры латексных пленок по сравнению с пленками из растворов говорят также данные по равновесному водопоглощению пленок, показанные в табл. 2. Как видно из приведенных данных, сополимеризация с амидом приводит к резкому снижению водопоглощения латексными пленками; причем водопоглощение латексных пленок значительно ниже, чем водопоглощение пленок, полученных из раствора.

Структуру пленок сополимеров алкилакрилатов с 3 и 5% АМК, полученных из латексов и из растворов, исследовали методом ИК-спектроскопии. Снимали спектры пленок на приборе ИКС-14 в области 3000—3500 cm^{-1} , с призмой из LiF. Для этого готовили пленки одинаковой толщины ($\sim 22 \mu\text{m}$); латексные пленки высушивали из раствора в диоксане выдерживали в вакуумном шкафу до полной потери растворителя. Перед исследованием

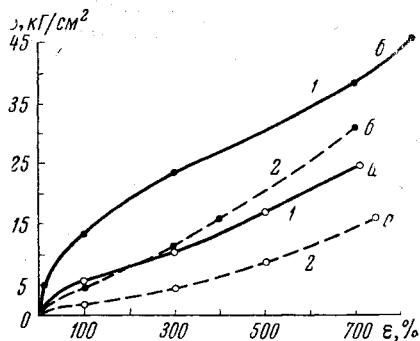


Рис. 5. Кривые напряжение — деформация пленок сополимеров с 3% метакриламида (a) и 5% метакриламида (b):

1 — пленки, полученные из латекса;
2 — пленки, полученные из раствора

пленки одинаковой толщины ($\sim 22 \mu\text{m}$); латексные пленки высушивали из раствора в диоксане выдерживали в вакуумном шкафу до полной потери растворителя. Перед исследованием

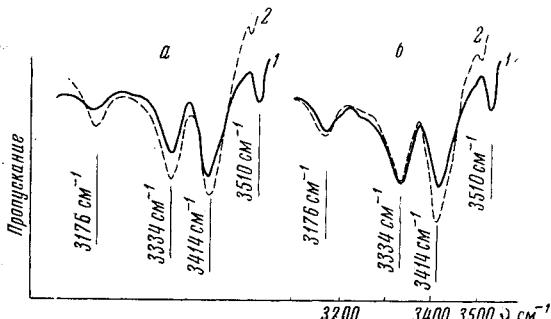


Рис. 6. ИК-спектры пленок сополимеров с 3% метакриламида (a) и 5% метакриламида (b):

1 — пленки, полученные из латекса; 2 — пленки, полученные из раствора

и латексные и растворные пленки высушивали в эксикаторе над P_2O_5 . Полученные спектры приведены на рис. 6, a и 6, b. Из них видно, что как в эмульсионной пленке, так и в пленке, полученной из раствора полимера, наблюдаются полосы с одинаковым значением частот 3176 и 3334 cm^{-1} , которые обусловлены валентными колебаниями ассоциированных групп $-\text{NH}_2$ [4]. Наличие полос с одинаковыми частотами валентных колебаний групп $-\text{NH}_2$ для эмульсионных пленок и пленок из растворов позволяет предполагать, что в тех и других пленках имеются качественно одинаковые водородные связи. Однако из приведенных спектров следует, что интенсивность поглощения соответствующего колебания свободных групп $-\text{NH}_2$ (3414 cm^{-1}) в случае эмульсионных пленок меньше, чем в случае растворных, откуда можно сделать вывод, что количество групп $-\text{NH}_2$, связанных водородной связью, меньше в пленках, полученных из растворов полимеров, чем из латексов.

Обсуждение результатов

Исследование методом электронной микроскопии строения частиц латексов сopolимеров алкилакрилатов с небольшим количеством метакриламида позволяет предполагать, что они значительно гидратированы в своей периферийной части, тогда как сердцевина их более уплотнена. В сердцевине наблюдаются фибриллярные структуры, образующиеся, очевидно, в процессе эмульсионной полимеризации. Учитывая топохимию этого процесса, а также то, что метакриламид растворим в воде и мало растворим в алкилакриатах, можно полагать, что в процессе синтеза латексов наряду с сополимеризацией метакриламида гомополимеризуется в водной фазе. В результате этого, наряду с макромолекулами сopolимеров с чередующимися звеньями алкилакрилат — метакриламида образуются привитые сopolимеры полиакриламида с полиалкилакрилатами. Возможно, наблюдаемая фибриллярная ориентация макромолекул в частицах связана с образованием межмолекулярных водородных связей между цепями с чередующимися амидными группами, тогда как рыхłość периферийной части латексных частиц обусловлена наличием гидрофильных блоков метакриламида, стремящихся расположиться на границе с водной фазой. Гидратация периферийной части макромолекул облегчает коалесценцию и взаимопроникновение латексных частиц, ускоряя процесс пленкообразования. Фибриллярные структуры макромолекул, образующиеся в процессе эмульсионной полимеризации, сохраняются и в латексной пленке. При растворении полимера эти структуры разрушаются и не обнаруживаются в пленке, полученной из раствора. ИК-спектры, показывающие, что в латексной пленке меньше групп $-NH_2$, не связанных водородной связью, чем в растворной, подтверждают большую ориентацию макромолекул в латексной пленке. О том же говорит большая механическая прочность и меньшая величина водопоглощения латексных пленок по сравнению с растворными.

Проведенное исследование намечает путь существенного улучшения свойств ненаполненных латексных пленок путем синтеза латексов сopolимеризацией мономеров с небольшим количеством гидрофильного компонента, способного образовывать водородные связи.

Выводы

1. Методом электронной микроскопии показано, что частицы латекса сopolимера алкилакрилатов с небольшим количеством метакриламида имеют своеобразное строение, характеризующееся наличием фибриллярных структур и различием плотности полимера в объеме частицы — более рыхлой периферийной частью. Это, по-видимому, связано со своеобразием строения данного полимера, в котором наряду с чередованием звеньев метакриламида по цепи имеются также его блоки или привитые сopolимеры с полиалкилакрилатом.

2. Особенности строения латексных частиц сopolимера алкилакрилатов с метакриламидом облегчают их коалесценцию, происходящую без сохранения их первоначальной формы, но с образованием фибриллярной структуры пленки.

3. Структура латексных пленок сopolимеров алкилакрилатов с метакриламидом отличается от структуры пленок, полученных из растворов тех

Таблица 2
Водопоглощение пленок, полученных из латексов и из растворов в зависимости от содержания АМК в сopolимере

Латекс, №	Содержа- ние в со- полимере АМК, мол. %	Пленки из латек- са, %	Пленки из рас- твора, %
1	0	133	182
2	2,6	69	81
3	4,3	12	56

же сополимеров в органическом растворителе, наличием фибрillярных образований и большим количеством межмолекулярных водородных связей. Это обуславливает существенное улучшение свойств латексных пленок — увеличение их механической прочности и снижение величины водонаглощания по сравнению с пленками, полученными из растворов тех же сополимеров и из латексов исходных полиалкилакрилатов, не содержащих амидных групп.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
20 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Жаркова, В. И. Елисеева, А. С. Герасимова, К. М. Зурабян, Ю. А. Макаров, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 3, 5.
2. В. И. Бирюзова, В. Л. Боровягин, В. П. Гилев, М. А. Киселев, А. С. Тихоненко, Ю. С. Геницов, Электронно-микроскопические методы исследования биологических объектов, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 77.
3. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.

CORRELATION OF STRUCTURE OF LATEX PARTICLES WITH THE WAY OF THEIR COALESCENCE AND STRUCTURE OF THE FORMED FILMS

*V. I. Eliseeva, N. G. Zharkova, T. N. Pavlinova,
V. M. Luk'yanovich*

Summary

Structure of films and particles of synthesized latexes of copolymers of alkylacrylates with little (to 5%) amount of methacrylamide have been studied. By means of electron microscopy fibrillar structures in the core of particles and swollen boundary regions have been observed. This structure facilitates coalescence and provides better orientation in the films, comparing to one casted from the solution as shown by means of infrared spectra, mechanical behavior and water sorbtion. Emulsion copolymerization of monomers with minor additives of hydrophilic component forming hydrogen bonds is considered as the way of preparation of latexes with enhanced film forming properties.