

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1967

УДК 678.01:53

### ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА НА ПРОЦЕСС ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ИЗ ЛАТЕКСОВ

*Н. Г. Жаркова, В. И. Елисеева, П. И. Зубов*

Изучение механизма образования пленки из латексов приобрело практическое значение в связи с возросшим применением их в качестве пленкообразователей. Кроме того, изучение сложного процесса образования непрерывной пленки из дискретных стабилизованных полимерных частиц коллоидной степени дисперсности представляет общий интерес для понимания физико-химических свойств полимеров. В последнее десятилетие этот процесс привлекал внимание ряда исследователей, в связи с чем высказано несколько предположений о механизме пленкообразования из латексов и проведен ряд исследований, посвященных данному вопросу [1—11].

В большинстве проведенных работ за основной критерий пленкообразования из латекса принималась минимальная температура пленкообразования, и не рассматривались такие зависящие от механизма процесса факторы, как скорость образования и свойства пленок [6]. Не обращалось внимание также на влияние химического строения полимера на процесс формирования латексной пленки.

В этой работе исследовали скорость процесса пленкообразования и свойства пленок из латексов полимеров различного химического строения.

Были синтезированы\* латексы полиэтилакрилата и его сополимеров с разными «отверждающими» виниловыми мономерами: стиролом (Ст), винилацетатом (ВА), метилметакрилатом (ММА), акрилонитрилом (НАК), взятыми в соотношении 0,5 моля на моль этилакрилата (ЭА). Часть опытов проводили в присутствии небольшого количества (0,018 моля) метакриловой кислоты (МАК).

Таким образом получали линейные полимеры, содержащие в боковых цепях заместители, отличающиеся своим строением и полярностью: бензольное кольцо, ацетатный остаток, сложнозефирную и нитрильную группы. Для максимального устранения различия в распределении мономерных звеньев в цепях макромолекул (учитывая различные константы сополимеризации мономеров) латексы синтезировали методом постепенной подачи смеси мономеров в реакционную смесь со скоростью, соответствующей скорости полимеризации.

Для достижения близких физико-химических свойств латексов во всех случаях использовался один реагент:

Смесь мономеров	100 вес. ч.
Персульфат К <sup>+</sup>	0,8%
Эмульгатор (анионогенный)	1,5%
Вода	100 вес. ч.

Температуру синтеза поддерживали в зависимости от скорости процесса от 80 до 90°. Постоянства температуры достигали применением водяного терmostата, снабженного контактным термометром с электронным реле. Для синтеза применяли мономеры, полученные из технических продуктов, очищенные от ингибитора (гидрохинона) промыванием водным раствором щелочи и отогнанные в узких температурных пределах. В готовых латексах определяли: молекулярный вес полимера по удельной вяз-

\* В работе по синтезу принимала участие Т. А. Воробьева.

кости 0,1-основомольного раствора полимера в ацетоне, с использованием коэффициента Штаудингера для полиэтилакрилата [12]; размер частиц (нефелометрически); механическую устойчивость по весу коагулума, на приборе для определения механической устойчивости латекса [13].

Характеристика полученных латексов приведена в табл. 1. Как следует из табл. 1, физико-химические свойства латексов довольно близки: размер частиц колеблется от 0,12 до 0,15  $\mu$ , механическая устойчивость различается в пределах 0,05—0,18 г. Молекулярный вес для различных полимеров колеблется в пределах от 60 000 до 330 000.

Из всех полученных латексов отливали пленки, которые исследовали по механическим характеристикам, скорости образования, водопоглощению.

Таблица 1

Физико-химические свойства латексов

Опыт, №	Мономеры, использованные для синтеза латексов	Концентрация латекса, %	Мол. вес полимера	pH * латекса	Диаметр частиц латекса, $\mu$	Механическая устойчивость латекса, вес коагулума, г
1	ЭА	48,50	328500	8,7	0,146	—
2	ЭА — МАК	49,50	124500	8,1	0,140	—
3	ЭА — НАК	48,08	103400	8,1	0,122	0,1840
4	ЭА — НАК — МАК	47,60	96500	8,0	0,136	0,1068
5	ЭА — стирол — МАК	48,30	59700	8,7	0,148	0,0790
6	ЭА — ВА	48,90	147000	8,0	0,125	—
7	ЭА — ММА — МАК	50,00	254000	8,6	0,125	0,0540

\* pH латексов корректировалось добавлением аммиака.

Таблица 2

Механические свойства латексных пленок при 20°

Опыт, №	Мономеры, использованные для синтеза латексов	Толщина пленок, мм	Напряжение при 100%-ном удлинении, кГ см <sup>-2</sup>	$\sigma_p$ , кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	Ошибка опыта, % [16]
1	ЭА	--	Вязкое течение	--	--	—
2	ЭА — МАК	--	То же	--	--	—
3	ЭА — НАК	0,41	16,62	16,91	430	2,00
4	ЭА — НАК — МАК	0,50	61,92	54,20	210	0,62
5	ЭА — стирол — МАК	0,40	118,10	114,40	210	1,50
6	ЭА — ВА	0,50	4,39	23,86	1400	0,99
7	ЭА — ММА — МАК	0,32	116,87	121,60	200	1,04

Для характеристики механических свойств пленок снимали кривые напряжение — деформация при комнатной температуре на приборе типа Поляни с автоматической записью. Были измерены удлинения при разрыве, сопротивление разрыву при растяжении и напряжение при 100%-ном растяжении (модуль эластичности). Значения этих характеристик получали из 9—10 параллельных определений.

Из данных табл. 2 видно, что из испытанных полимеров два находились при комнатной температуре в состоянии вязкого течения (опыты 1 и 2), все остальные — в состоянии различной степени эластичности, характеризуемой значением модуля.

Скорость пленкообразования из латексов характеризовали по испарению воды гравиметрически и изменению электропроводности слоя латекса определенной толщины [11]. Полученные данные представлялись графиками зависимости  $\lg Q / \tau$  и  $\lg R / \tau$ , где  $Q$  — содержание воды;  $R$  — сопротивление электрическому току;  $\tau$  — время.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена в полулогарифмических координатах кинетика изменения влажности и сопротивления электрическому току для пленок из латексов полимеров, находящихся в высокоэластическом и вязко-текучем физических состояниях. Полученные зависимости графически выражаются ломаными линиями, причем тангенс угла наклона каждого прямолинейного участка может характеризовать скорость протекания процесса пленкообразования на данном этапе. Кривая 1, характеризующая кинетику изменения влажности пленки из высокоэластического полимера, имеет два ясно выраженных излома: первый при влажности пленки 20,1% (табл. 3), показывающий увеличение скорости пленкообразования; второй — при влажности пленки 5,7%, показывающий уменьшение скорости пленкообразования. Кривая 3, характеризующая кинетику изменения электрического сопротивления пленки того же полимера, также показывает увеличение скорости пленкообразования при влажности  $\sim 20\%$ . Кривая 2, полученная для кинетики влажности пленки вязко-текущего полимера, имеет лишь один излом при влажности  $\sim 12,8\%$ , показывающий замедление пленкообразования. Кривая 4 имеет неясно выраженный излом, который соответствует 28,70% влажности.

Учитывая данные подсчета, сделанного при некоторых допущениях для концентрации акрилатных латексов 74,05—89,0% [14, 17], при которой их глобулы приходят в непосредственный контакт, можно понять, почему эта концентрация для латекса полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, соответствует возрастанию скорости пленкообразования: по-видимому, вблизи этой концентрации происходит частичная коалесценция глобул, в связи с чем образуется капиллярная система, стеники которой, с одной стороны, препятствуют прохождению электрического тока и, с другой — выталкивают капиллярными силами оставшуюся в капиллярах воду к поверхности системы, что приводит к увеличению скорости пленкообразования [1]. Увеличение скорости пленкообразования при влажности от

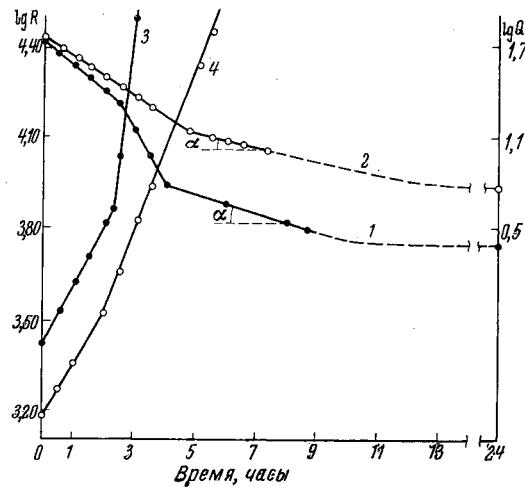


Рис. 1. Кинетика изменения электросопротивления (кривые 3 и 4) и испарения воды из латекса (кривые 1 и 2) в процессе пленкообразования:

1, 3 — ЭА — ММА — МАК; 2, 4 — ЭА — МАК

Таблица 3

**Данные расчета толщины водных слоев между латексными частицами**

Опыт, № (табл. 2)	Мономеры, использованные для синтеза латексов	Диаметр глобул, $d, \mu$	Объем глобул, $(V \cdot 10^{-16}) \text{ см}^3$	Содержание влаги при первом изломе, %	Общая поверхность глобул, $S_1 \cdot 10^4 \text{ см}^2$	Толщина водного слоя между латексными частицами, $\Lambda$	Содержание влаги при втором изломе, %	Общая поверхность глобул, $V \cdot 10^4 \text{ см}^3 \text{ на } 1 \text{ см}^2 \text{ глобул}$	Толщина водного слоя между латексными частицами, $\Lambda$
3	ЭА — НАК	0,122	9,44	28,60	36,46	78,5	2,84	48,23	5,88
4	ЭА — НАК — МАК	0,136	13,20	24,26	33,40	72,6	4,20	42,25	9,95
5	ЭА — стирол — МАК	0,148	16,98	29,10	28,78	101,0	5,89	38,20	15,40
6	ЭА — ВА	0,125	10,25	25,44	35,80	71,0	9,64	43,40	22,00
7	ЭА — ММА — МАК	0,125	10,25	20,10	38,40	52,40	5,70	45,30	12,58

20 до 29% происходит и для других латексов эластичных полимеров, как это видно из рис. 2 и табл. 3.

Капиллярная система не образуется в случае латекса полимера, находящегося в вязко-текучем состоянии в связи с более полной коалесценцией латексных частиц. Поэтому для такого латекса не наблюдается увеличение скорости процесса высыхания при указанной концентрации, хотя скорость возрастания сопротивления электрическому току несколько увеличивается.

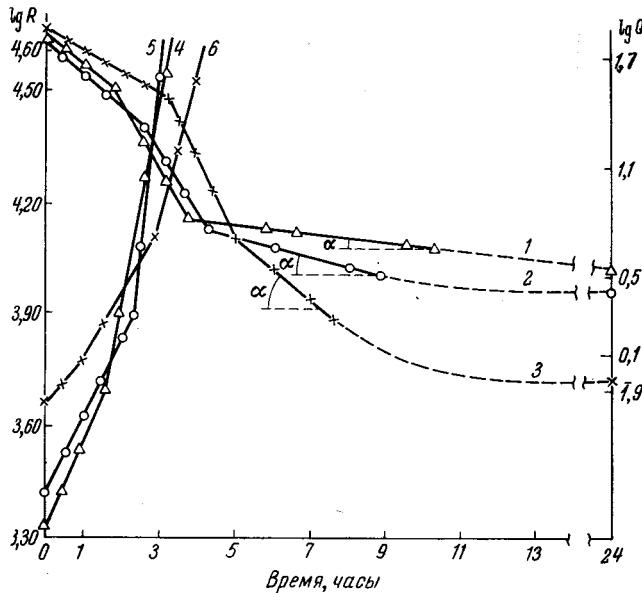


Рис. 2. Кинетика изменения электросопротивления (кривые 4, 5, 6) и испарения воды из латекса (кривые 1, 2, 3) в процессе пленкообразования:

1, 4 — ЭА — стирол — МАК; 2, 5 — ЭА — ММА — МАК; 3, 6 — ЭА — НАК — МАК

Для обоих латексов (рис. 1), так же как и для других латексов, синтезированных в данной работе (рис. 2), пленкообразование замедляется при влажности от 3 до 9% (табл. 3).

В табл. 3 приведены данные расчета диаметра капилляров воды или толщины водных слоев между латексными частицами для влажности латексов, при которой наблюдается изменение (воздрастание или замедление) скорости пленкообразования. Этот расчет сделан при допущении, что вся вода распределяется равномерно на поверхности глобул, содержащихся в 1 мл латекса данной влажности.

Из табл. 3 видно, что для всех латексов полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, увеличение скорости пленкообразования наступает при толщине водных слоев от 50—100 Å, а замедление — при их толщине 6—20 Å. При диаметре капилляров 50—100 Å и поверхностном натяжении латекса около 50 дин/см капиллярное давление (12,9 б/т) составляет около 100 атм. Этим можно объяснить увеличение скорости высыхания. Замедление процесса высыхания наступает тогда, когда прекращается действие капиллярных сил, и испарение воды сопровождается другими процессами, происходящими в пленке. Если представить, что частицы латекса полимера в действительности не строго шарообразны за счет разветвления макромолекулярных участков, расположенных на границе соприкосновения с водной фазой и не подвергающихся межсегментному взаимодействию [15], то на расстоянии 6—20 Å (соответствующем длине разветвлений 3—10 Å) эти макромолекулярные участки могут взаимодействовать между собой, способствуя слиянию глобул.

Как видно из табл. 4, в которой приведены значения тангенса угла, характеризующие скорость протекания последней стадии пленкообразования, эта скорость не определяется модулем полимера [1], но увеличивается с увеличением полярности его боковых заместителей: наибольшая в случае наиболее полярного заместителя ( $-CN$ ), наименьшая — для неполярного заместителя ( $-C_6H_5$ ); полимеры с боковыми заместителями

Таблица 4

**Значения тангенса угла в зависимости ( $\alpha$ ) от полярности боковых заместителей полимера**

Опыт, №	Химический состав сополимера	Боковые заместители		Напряжение при 100%-ном удлинении, кГ/см <sup>2</sup>	$tg \alpha$
		формула	количество, моли		
5	ЭА — стирол — МАК	$C_6H_5$	0,5		
		$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OH \end{array}$	0,018	118,10	0,210
7	ЭА — MMA — МАК	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OCH_3 \\   \\ O \end{array}$	0,5		
		$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OH \end{array}$	0,018	116,87	0,550
6	ЭА — ВА	$\begin{array}{c} O \\    \\ -O-C-CH_3 \end{array}$	0,5	4,39	0,733
3	ЭА — НАК	$-CN$	0,5	16,62	0,833
4	ЭА — НАК + МАК	$\begin{array}{c} O \\    \\ -CN \end{array}$	0,5		
		$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OH \end{array}$	0,018	61,92	1,333

промежуточными по полярности  $\left( \begin{array}{c} OCH_3 \\ | \\ -C=O \end{array} \right)$  и  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C-CH_3 \end{array}$ , занимают

среднее положение. Это может быть связано с большей степенью разветвленности или большей разрыхленностью поверхности частиц полимера, содержащей полярные группы, на границе с полярной фазой (вода) по сравнению с неполярным.

Выражаем большую благодарность за обсуждение материала и полезные советы проф. А. В. Киселеву.

### Выводы

1. Исследован процесс пленкообразования из латексов линейных акриловых полимеров и сополимеров, содержащих в боковых цепях группы, отличающиеся своей полярностью: фенильную группу, ацетатные остатки, сложноэфирные группы и нитрильные группы.

2. Установлено, что для латексов эластичных полимеров процесс высыхания проходит через три стадии, отличающиеся скоростью испарения воды и изменением электропроводности системы. Скорость протекания последней стадии высыхания, наиболее важной для формирования структуры пленки, различается в зависимости от полярности полимера, возрастая с ее увеличением.

3. Высказано предположение о значении полярности полимера, находящегося в состоянии коллоидной степени дисперсности в водной фазе, для подвижности макромолекул или их сегментов, расположенных на поверх-

ности дисперсных частиц, и в связи с этим — для протекания процесса их коалесценции.

4. Если полимер находится в высокоэластическом состоянии, то скорость образования латексной пленки не определяется сопротивлением полимера деформации, а зависит от его химического строения.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 IV 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. L. Brown, J. Polymer Sci., **22**, 423, 1956.
2. H. W. Talen, J. Oil and Colour Chemists. Assoc., **45**, 387, 1962.
3. R. M. Fitch, J. Off. Digg., **34**, 448, 1962.
4. E. B. Bradford, W. A. Henson, D. A. Faber, Industr. and Engng Chem., **45**, 735, 1953.
5. H. D. Cogan, J. Off. Digg., **33**, 365, 1961.
6. T. F. Protzman, G. L. Brown, J. Appl. Polymer Sci., **4**, 81, 1960.
7. R. W. S. Burrell, Paint Technol., **25**, 11, 15, 1961.
8. R. W. S. Burrell, Paint Technol., **27**, 8, 30, 1963.
9. J. G. Brodnyan, T. Konen, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 687, 1964.
10. W. G. Varg, W. Mikucki, J. Polymer Sci., **37**, 499, 1959.
11. Д. М. Сандомирский, Ху Ю-му, Каучук и резина, 1959, № 6, 32.
12. S. M. Marron, J. J. Ulevitch, M. E. Elder, J. Analyt. Chem., **25**, 1087, 1953.
13. H. Staudinger, E. Frommendorf, Leibigs Ann. Chem., **502**, 201, 1933.
14. К. Тузуто, J. Harada, Kolloid-Z. und für Polymere, **201**, 66, 1965.
15. В. И. Елисеева, К. М. Зурабян, А. Л. Зайдес, Докл. АН СССР, **162**, 5, 1086, 1965.
16. Д. Л. Федюкин, Н. В. Захаренко, Обсчет результатов испытания латексных пленок на прочность при разрыве, руководство НИИРП, 1951.
17. Д. М. Сандомирский, Диссертация, М., 1962.

---

#### EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE ON FILM FORMATION FROM LATEXES

*N. G. Zharkova, V. I. Eliseeva, P. I. Zubov*

#### Summary

It has been studied film formation from latexes of linear acrylic polymers and copolymers containing side groups differing on their polarity such as benzene ring, acetate group, ester and nitrile group. For latexes of elastic polymers the drying process proceeds in three stages differing on water evaporation rate and the system electroconductivity. The rate of the last stage which is the most important for the film structure formation increases with the polymer polarity. It has been proposed the effect of polarity of the polymer colloidally dispersed in aqueous phase on the motion of the macromolecules or their segments situated on the disperse particles surface in connection with their coalescence. The rate of latex film formation does not depend on the polymer deformation in block if polymer is in the high elastic state.