

ВЛИЯНИЕ рН ЛАТЕКСА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК

*Л. Ф. Чуйкова, Б. В. Штарх, С. С. Вуюцкий,
Н. С. Репина, Г. С. Ивченко*

За последнее время в ряде работ уделяется большое внимание влиянию рН латексов с карбоксилсодержащими полимерами на физико-механические свойства их пленок [1–7]. При этом чаще всего это влияние авторы объясняют тем, что карбоксилсодержащие полимеры ведут себя как полиэлектролиты. С увеличением щелочности они образуют соли металлов, и их молекулы диссоциируют в водной среде. В этом случае обыч-

Способность латексных пленок к намоканию в воде и набуханию в бензole

рН ла- текса	Намокаемость пленок в воде, %		Вымывание после 24 час. намокания в воде, %	Набухание в бензole в течение 1 часа, %
	2 часа	24 часа		
5,57	1,50	7,25	0,1	836
7,45	1,95	7,25	0,5	798
11,0	40,75	36,05	4,7	535

но имеет место структурирование полимерных цепей за счет химических связей при образовании солей полиметакриловой кислоты [1–3, 7–9]. Такого рода связи возникают при вулканизации карбоксилсодержащих полимеров окислами двухвалентных металлов, а также при получении латексных пленок и изделий методом ионного отложения с использованием в качестве фиксатора солей двухвалентных металлов, в частности, хлористого кальция.

В случае введения в латекс [4, 5] или каучук [9] катионов одновалентных металлов возможность подобного структурирования исключается. Однако и в этом случае возможен эффект упрочнения за счет солеобразования. Иное объяснение предлагают авторы [7]. Молекулы полиметакриловой кислоты, находящиеся обычно в форме скрученного клубка в щелочной среде диссоциируют и постепенно разворачиваются. В результате взаимодействия выпрямленных макромолекул со средой имеет место увеличение вязкости латекса, его структурно-механических свойств и повышение прочности латексных пленок.

Увеличение вязкости латексов, содержащих в составе полимера полиметакриловую кислоту, наблюдали также авторы [10]. Загущающее действие щелочи на такие латексы они объясняют набуханием сополимера в латексных глобулах.

Подводя итоги сказанному, можно предположить, что изменение свойств пленок, полученных из карбоксилсодержащих латексов при повышенных значениях рН, обусловлено сопровождающимися при этом изменениями их структуры.

Представляло интерес проследить, каким образом происходит при различных рН формирование пленок из латексов с карбоксилсодержащим полимером, в частности из латекса СИС-30-1 с 4% метакриловой кислоты.

Активную кислотность исходного латекса с рН = 5,57 понижали добавлением к нему различных объемов 2%-ного раствора KOH. Пленки получали высушиванием при комнатной температуре в стеклянных кюветах.

Деформацию латексных пленок осуществляли на динамометре РМИ-5 при скорости растяжения 100 $\text{мм}/\text{мин}$. ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре ИКС-14 в области от 650 до 3800 см^{-1} при использовании призм из NaCl и LiF . Одноступенчатые кварцевые рефлектиры, оттененные металлическим хромом, снимали после формирования пленок на стекле в течение 16 час. Приведенные в работе микрофотографии выполнены при общем электронно-оптическом увеличении $\times 45\,000$.

На рис. 1 представлены кривые деформации пленок, полученных при различных pH латекса СКС-30-1. Как можно видеть, начальный модуль всех пленок невысок. Рассматривая кривую 1 (pH латекса 5,57), можно заметить, что этим пленкам присуща в значительной мере пластическая деформация. Кривая близко расположена к оси деформаций и на довольно значительном участке в пределах $\epsilon = 200$ —800% она практически параллельна ей. Нагрузка начинает заметно возрастать лишь при удлинениях пленок выше 1000%. Совершенно иной вид имеет кривая 3, характеризующая деформа-

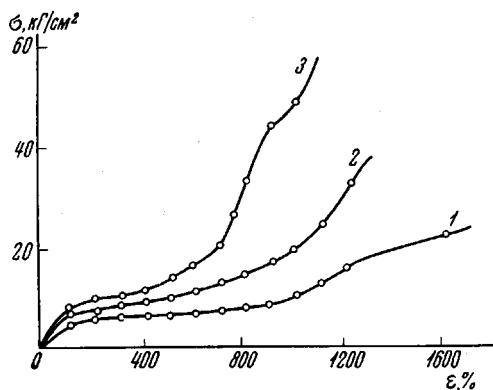


Рис. 1. Кривые деформации пленок, полученных из латекса при pH: 1 — 5,57; 2 — 7,45; 3 — 11,0

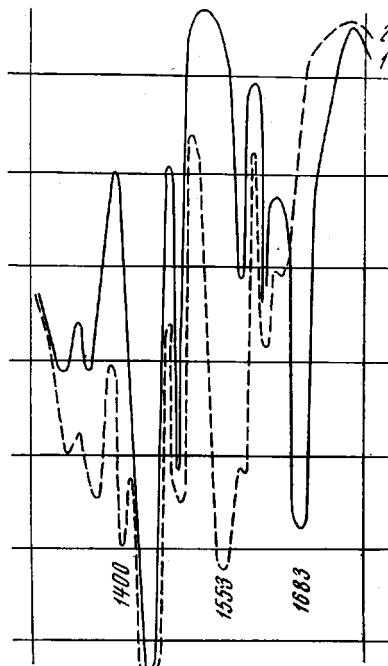


Рис. 2. ИК-спектры пленок, полученных из латекса при pH: 1 — 5,57; 2 — 11,0

цию пленки, полученной из латекса с pH = 11,0. В этом случае при удлинениях выше 600 модуль резко возрастает, и кривая нагрузка — удлинение приобретает форму, характерную для вулканизата. Кривая 2 для латекса с pH = 7,45 занимает промежуточное положение.

В таблице приведены результаты, показывающие способность латексных пленок поглощать воду и растворитель.

Как можно видеть, с увеличением pH латекса гидрофильтность пленок заметно возрастает, а их способность поглощать бензол соответственно уменьшается.

На основе проведенных наблюдений, а также литературных данных [1—7, 11] можно полагать, что при введении в латекс с карбоксилсодержащим полимером натриевой щелочи полиметакриловая кислота диссоциирует и переходит в соответствующую соль.

С целью проверки высказанного предположения были проведены специальные исследования пленок латекса СКС-30-1 методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены ИК-спектры пленок, полученных из исходного латекса с pH = 5,57 (кривая 1) и из латекса с pH = 11 (кривая 2). Спектр поглощения латексной пленки, сформированной из латекса с pH = 7,45, полностью аналогичен пленке исходного латекса.

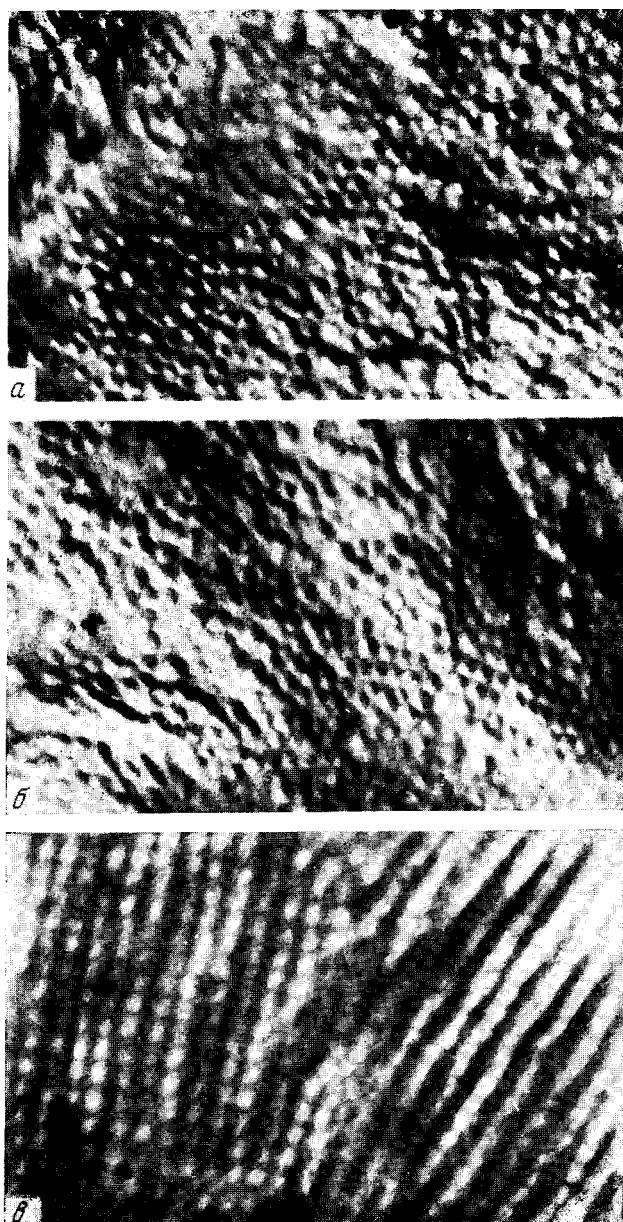


Рис. 3. Электронные микрофотографии реплик с поверхности пленок, полученных из латекса при рН: *a* — 5,57; *b* — 7,45; *c* — 11,0

В работах [12, 13], посвященных исследованиям высокомолекулярных соединений методом ИК-спектроскопии, подробно изучены спектры бутадиенстирольных каучуков, и их авторами даны характеристики имеющихся в них полос поглощения.

Однако, помимо типичных для спектра каучука СКС-30 полос, обращает на себя внимание интенсивная полоса поглощения в спектре 1, находящаяся в области около 1700 см^{-1} . Эта полоса типична для колебаний карбонильной группы, в данном случае составляющей химическую группировку $\text{C}=\text{O}$, обусловленную присутствием в латексе СКС-30-1 метакриловой кислоты [13, 14]. Сопоставление спектров 1 и 2 позволяет наблюдать почти полное исчезновение в спектре 2 полосы при 1683 см^{-1} при одновременном появлении в нем двух новых полос при 1400 и 1553 см^{-1} . Такие существенные изменения в спектрах обычно являются результатами значительных изменений, произошедших в химической природе исследуемого объекта под влиянием на него каких-либо воздействий. Объяснение наблюдаемого явления, по-видимому, заключается в том, что при введении в исходный латекс раствора щелочи происходит образование калиевой соли полиметакриловой кислоты. В результате кислота из недиссоциированного состояния переходит в диссоциированное с образованием группы COO^- . Поэтому не случайно в спектре поглощения пленки из латекса, отлитой при $\text{pH} = 11$, наблюдается появление новых полос при 1553 и 1400 см^{-1} .

Из литературных источников известно [14], что при переходе карбоновых кислот в соответствующие соли имеет место исчезновение в спектре полосы при 1700 см^{-1} и появление двух новых полос в областях 1300 – 1400 см^{-1} и 1550 – 1600 см^{-1} , которые соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям группы COO^- . Таким образом, анализ полученных спектров дает основание считать, что при введении в латекс с карбоксилсодержащим полимером раствора КОН образуется калиевая соль полиметакриловой кислоты.

Очевидно, такого рода изменения в химической природе полимера в какой-то мере сказываются и в субмикроскопической структуре латексных пленок. На рис. 3 представлены электронные микрофотографии реплик, снятых с поверхности пленок, сформированных из латексов с различным pH . Прежде всего следует сказать, что всем трем образцам свойственна глобулярная структура. Средний размер глобул для двух образцов примерно составляет 60 мкм . Существенная разница наблюдается в структуре пленки из латекса с $\text{pH} = 11,0$. В этом случае также сохраняется глобулярная структура. Однако она, как можно видеть из рис. 3, в, имеет более упорядоченный вид. Размер латексных глобул при этом увеличивается с 60 до 80 мкм .

Наблюдаемые явления можно объяснить следующим образом: соли, как известно, обладают повышенной способностью к диссоциации и гидратации по сравнению с соответствующими кислотами. Последнее подтверждается также данными, характеризующими способность пленок, полученных при различных pH латекса, поглощать воду. Гидрофильность пленок, как видно из таблицы, при увеличении pH латекса возрастает. Повышенная способность к гидратации калиевой соли полиметакриловой кислоты, входящей в состав полимерного вещества глобул, приводит к набуханию последних. Увеличение размера глобул наблюдается и после высыхания пленки, о чем можно судить по рис. 3, в. Аутогезия между набухшими латексными частицами, естественно, будет выше по сравнению с частицами исходного латекса, так как сегменты молекул в таких глобулах будут обладать большей диффузионной способностью. За счет этого в процессе пленкообразования из латекса, имеющего $\text{pH} = 11,0$, возникает большее число контактов между глобулами и они плотнее и компактнее располагаются в пленке, что приводит к образованию более упорядоченной структуры.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменения химической и субмикроскопической структуры глобул, наступившие в результате повышения pH латекса с карбоксилсодержащим полимером, обусловливают изменения свойств пленок: возрастает их прочность при деформации растяжения, падают относительные удлинения, увеличивается гидрофильность и уменьшается способность этих пленок набухать в бензоле.

Выводы

Показано, что повышение pH латекса с карбоксилсодержащим полимером приводит к изменению химической и субмикроскопической структуры глобул. Последнее обусловливает увеличение физико-механических свойств латексных пленок.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи

Поступила в редакцию
6 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. М. Сандомирский, Ю. Л. Марголина, Б. А. Догадкин, Л. С. Крохина, Коллоидн. ж., 20, 293, 1958.
2. Ю. Л. Марголина, М. Б. Генель, М. И. Шепелев, Б. Е. Кученюк, Сб. Синтез латексов и их применение, Госхимиздат, 1961, стр. 236.
3. Д. М. Сандомирский, М. К. Вдовченкова, Сб. Синтез латексов и их применение, Госхимиздат, 1961, стр. 176.
4. Р. И. Митяева, М. С. Монастырская, С. А. Павлов, Каучук и резина, 1963, № 3, 30.
5. М. С. Монастырская, К. А. Полякова, Т. А. Скорнякова, Г. И. Чернова, Изв. высш. учебн. завед., Технология легкой промышленности, 1966, № 2, 85.
6. В. С. Белокопытова, А. Е. Калинина, С. А. Павлов, Изв. высш. учебн. завед., Технология легкой промышленности, 1966, № 2, 78.
7. А. Б. Таубман, Г. С. Блыксон, Л. П. Янова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 1, 9.
8. Г. П. Браун, Химия и технология полимеров, 1959, № 3, 15; 1964, № 11, 43.
9. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Г. П. Белоновская, Каучук и резина, 1957, № 3, 11.
10. В. Л. Кузнецов, А. В. Лебедев, А. И. Еремеев, Каучук и резина, 1967, № 5, 6.
11. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 323.
12. H. L. Dinsmore, D. C. Smith, J. Analyt: Chem.: 20, 11, 1948.
13. Р. Хувинк, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», 1965.
14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 678.742:678.01:53

УЛУЧШЕНИЕ АДГЕЗИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ К МЕТАЛЛАМ

Л. М. Виноградова, А. Я. Королев

В работе [1] было впервые установлено, что фторопласт-4 и другие полимеры с низкой поверхностной энергией, плохо склеиваемые kleями на основе полимеров полярной природы, сами могут выступать в качестве адгезивов для металлов и других твердых материалов, если склеивание производится при температуре, превышающей температуру плавления или размягчения полимера. Недавно Шонхорн [2, 3] показал, что прочность склеивания алюминия и нержавеющей стали полиэтиленом может