

УДК 678.743:66.095

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ЛАТЕКСОВ  
СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА ПРИ КОМНАТНОЙ  
ТЕМПЕРАТУРЕ**

***В. Е. Гуль, Э. П. Донцова, А. Г. Снежко,  
Т. Б. Россина, М. Р. Киселев***

В предыдущей работе [1] было показано, что сополимеры винилиденхлорида (ВИХ) и винилхлорида (ВХ), содержащие  $65 \pm 3\%$  ВИХ (ВИХ-65), образуют при комнатной температуре прочные сплошные пленки с высокой водостойкостью и низкой паро- и газопроницаемостью. Известны работы, посвященные изучению процесса пленкообразования из латексов и дисперсий либо жестких, либо эластичных полимеров [2—6]. Особенностью исследуемых сополимеров ВИХ-65 является то, что температурный интервал перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние близок к комнатной температуре (требуемой температуре пленкообразования). При этом жесткость полимера сильно меняется при небольших изменениях температуры, и можно ожидать существенного влияния условий пленкообразования на структуру получаемых пленок. На примере жесткого сополимера ВИХ-65 представляло интерес изучить влияние физического состояния полимера на его способность к пленкообразованию и механизм пленкообразования при комнатной температуре. С этой целью были изучены термомеханические кривые исследуемого сополимера, высыхание латекса при различных температурах, пленкообразование методами испарения влаги и электросопротивления, физико-механические свойства, водопоглощение, паро- и газопроницаемость пленок, а также структура пленок и особенности коалесценции глобул методами электронной микроскопии.

Термомеханические кривые пленок из сополимера ВИХ-65 были получены по методу, описанному в работе [7]. Оказалось (рис. 1), что сополимер имеет два температурных интервала, соответствующих переходу из одного стеклообразного состояния в другое:  $T_{c1} = 3-8^\circ$  и  $T_{c2} = 30-40^\circ$ .  $T_{c2}$  является основным температурным интервалом, где завершается переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Температура текучести сополимера ( $T_t$ ) находится в области  $70-80^\circ$ . Наличие нескольких температурных областей стеклования, соответствующих переходу из одного стеклообразного состояния в другое, объясняется [8, 9] движением двух — четырех атомов основной полимерной цепи относительно ее оси и движением боковых групп относительно основной цепи в плоскости, перпендикулярной ее оси. В исследуемом случае наличие  $T_{c1}$ , кроме того, мо-

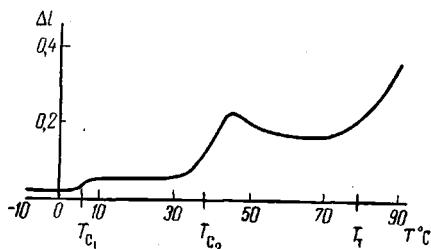


Рис. 1. Термомеханическая кривая сополимера ВИХ-65

жет быть обусловлено присутствием в молекулах сополимеров небольших блоков из звеньев ВИХ, поскольку реакция сополимеризации протекает при избытке ВИХ. Температура стеклования гомополимера ВИХ составляет  $-16^\circ$ , гомополимера ВХ равна  $70-80^\circ$  [10]. Поэтому  $T_{c2}$  можно рассматривать как температуру стеклования статистического сополимера ВИХ : ВХ. Поэтому для исследования связи между жесткостью полимера и структурой пленок представляло интерес изучить процесс пленкообразования при температурах, близких к  $T_{c1}$ , в промежуточной области

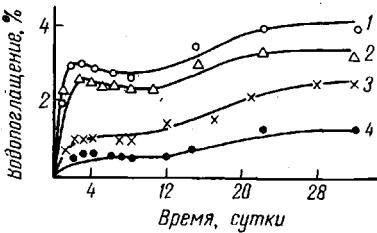


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика водопоглощения латексных пленок в зависимости от температуры формирования:  
1 — 2—6; 2 — 10—12; 3 — 20 и 4 — 50—60°

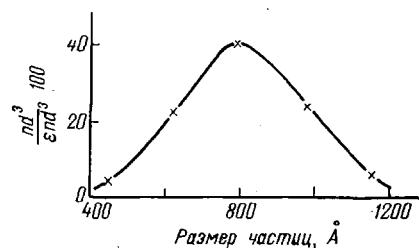


Рис. 4

Рис. 4. Кривая распределения латексных частиц по размерам

между  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ , что соответствует комнатной температуре, вблизи  $T_{c2}$ , в области между  $T_{c2}$  и  $T_t$ , т. е. при температурах, соответствующих высококоэластическому состоянию полимера, и выше  $T_t$ .

Для оценки способности к пленкообразованию латекс ВИХ-65 с сухим остатком 50% заливали в стеклянные кюветы и выдерживали в термостате при заданной температуре до полного высыхания. На рис. 2 представлены фотоснимки поверхности пленок, сформированных при 2—6, 10—12 и  $>16^\circ$ , из которых видно, что при температурах, близких к  $T_{c1}$ , образуется пленка с большим количеством трещин и, лишь начиная с температур  $16-18^\circ$ , наблюдается формирование сплошной, однородной пленки. Приведенные данные показывают, что процесс пленкообразования в латексе ВИХ-65 осуществляется при температурах, значительно меньших, чем  $T_{c2}$ . При исследовании весовым методом водопоглощения одинаковых по толщине, весу и площади образцов из сконденсировавших частей пленок оказалось (рис. 3), что оно уменьшается с повышением температуры пленкообразования, причем вид кривых, характеризующих кинетику водопоглощения из пленок, сформированных при температурах, близких к  $T_{c1}$  и выше  $16-18^\circ$ , отличается. Для первых (кривые 1 и 2) характерно быстрое поглощение значительного количества воды в самом начале процесса, тогда как у пленок, сформированных при более высокой температуре, кривые имеют более плавный характер без начального скачка и близки по виду к кривым, описанным в работе [11]. Эти различия естественно приписать разной степени коалесценции глобул — меньшей при температурах, близких к  $T_{c1}$ , и большей при температурах, превышающих  $T_{c1}$ . Некоторое уменьшение количества поглощенной воды на кривых 1 и 2 в интервале 2—12 суток выдержки связано, по-видимому, с частичным вымыванием эмульгатора из плохо сконденсировавших пленок [6].

Дальнейшие исследования структуры пленок проводили с помощью электронного микроскопа ЭМ-7. Прежде всего счетным методом определили средневероятностный диаметр частиц и построили кривую распределения частиц латекса по размерам (рис. 4). Средний диаметр латексных частиц составляет  $\approx 760$  Å. Электронно-микроскопические снимки реплик с поверхности пленок, сформированных при 2—6, 20 и 50—60°, представлены на рис. 5. Существенной разницы в структуре поверхности сплошных пле-

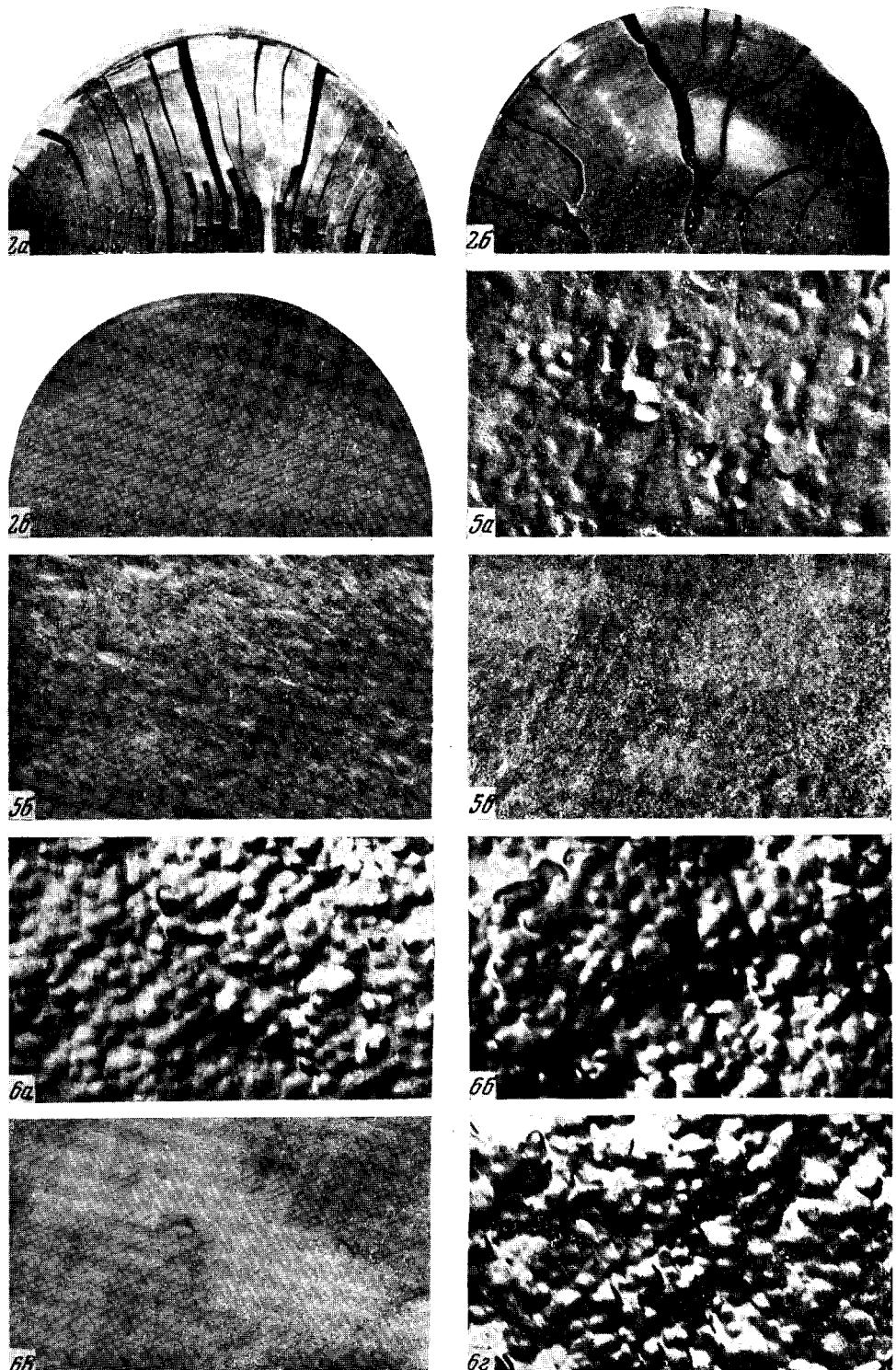


Рис. 2. Вид латексной пленки после формирования при температурах:

*a* — 2—6; *b* — 10—12° и *c* — > 16°

Рис. 5. Структура поверхности пленок при температурах формирования:

*a* — 2—6; *b* — 15—30; *c* — 50—55° ( $\times 36\,000$ )

Рис. 6. Структура поверхности сколов пленок при температурах формирования:

*a* — 2—6; *b* — 15—30; *c* — 50—55; *z* — 20° после 5 месяцев хранения пленки ( $\times 44\,000$ )

Высокомолекулярные соединения, № 3 (вкл. к ст. В. Е. Гуля)

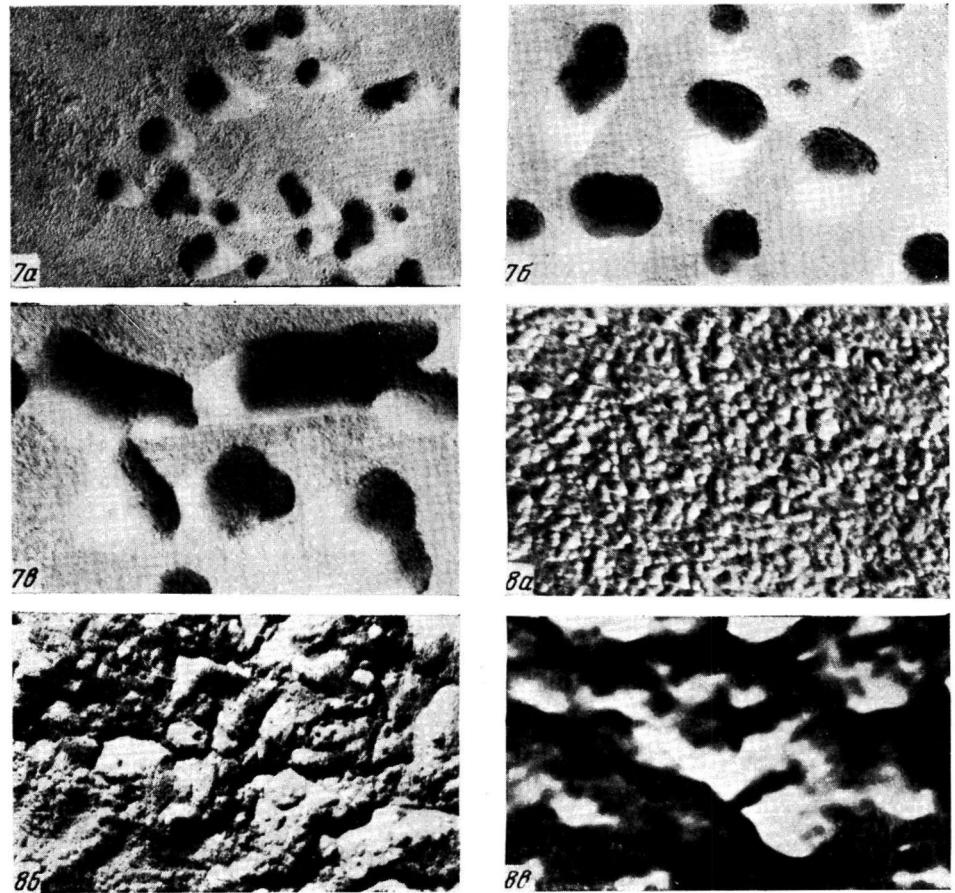


Рис. 7. Размеры латексных частиц после высушивания при  $20^\circ$  в течение 3 суток (а), при  $50^\circ$  в течение 15 мин. (б), при  $50^\circ$  в течение 30 мин. (в) ( $\times 58\,000$ )

Рис. 8. Структура поверхности пленок после кислородного травления при температурах формирования:  
а — 20; б — 50—55 ( $\times 36\,000$ ) и в — 70—80° ( $\times 44\,000$ )

нок, сформированных при 20° (рис. 5, б) и 50° (рис. 5, в), не наблюдается; поверхность пленок довольно гладкая и бесструктурная. У пленок, полученных при 2—6° (рис. 5, а), на поверхности видны хаотически расположенные некоалесцировавшие глобулы. При электронно-микроскопическом изучении реплик с поверхности сколов, приготовленных из пленок толщиной 300—800 мк после выдержки в течение 1,5—2 час. в жидким азоте, наблюдалась несколько иная картина: при температурах пленкообразования вблизи  $T_{c1}$  пленки имеют довольно четко выраженную глобулярную структуру (рис. 6, а); глобулярная структура сохраняется и для пленок, сформированных при 15—30°, хотя четких границ между глобулами не наблюдается (рис. 6, б). Если температура пленкообразования выше  $T_{c2}$  (50—80°), то поверхность скола не имеет четко выраженной структуры, она довольно гладкая, с небольшим числом выступлостей, которые можно рассматривать как вершины неполностью коалесцировавших глобул. Однако подобная структура вряд ли возможна для пленок, сформированных при температурах ниже  $T_{c2}$ . В частности, как видно из рис. 6, г, структура пленки, сформированной при 20°, мало изменяется в результате хранения в течение 5 месяцев при комнатной температуре. Полученные данные показывают, что структура поверхности пленок, сформированных при 20 и 50°, одинакова, тогда как структура сколов этих пленок сильно различается. Для выяснения этого несоответствия исследовали влияние температуры на коалесценцию отдельных глобул. С этой целью на сетки с коллоидными подложками наносили 0,03%-ный латекс, высушивали при различных температурах (15—30 мин. при 50—60° или 3 суток при 20°), полученные образцы подтепняли палладием и просматривали в электронном микроскопе JEM-7. На рис. 7 представлены электронно-микроскопические снимки латексных частиц после высушивания при 20 и 50—60°. Видно, что у образцов, высущенных при 20° (рис. 7а), размеры частиц укладываются на кривую распределения частиц исходного латекса; на рис. 4 видны границы раздела между первичными латексными частицами. Если высушивание производили при 50—60°, то по мере увеличения времени прогрева (рис. 7, б, в) наблюдается возрастающее слияние частиц; постепенно исчезают границы раздела между первичными латексными частицами, и размеры возникающих образований становятся значительно больше, чем диапазон кривой распределения частиц исходного латекса по размерам. Таким образом, коалесценция глобул при 20 и при 50° протекает в разной степени, что должно сказываться на структуре пленки. По-видимому, поверхность высокой пленки не отражает деталей ее структуры. Для выявления истинной структуры пленок их предварительно подвергали кислородному травлению [12]. Экспериментально было подобрано оптимальное время травления, равное 7—10 мин. Электронно-микроскопические снимки с поверхности подвергнутых травлению пленок приведены на рис. 8. Вновь, как и при исследовании сколов, видна существенная разница в структуре пленок, изготовленных при температурах, ниже  $T_{c2}$  (рис. 8, а) и выше  $T_{c2}$  (рис. 8, б, в). Для первых характерна в основном глобулярная структура, а средний диаметр глобул равен  $\approx 630$  Å, что несколько меньше, чем у исходного латекса ( $d_{cp} \approx 760$  Å). Для вторых характерны довольно большие по размерам области, состоящие из коалесцировавших первичных глобул. Однако даже в том случае, когда пленкообразование проводили при температурах, больших, чем  $T_t$  (70—80°), в пленках сохраняется некоторое количество некоалесцировавших латексных глобул. Сколы, подвергнутые кислородному травлению, имеют такую же структуру, как показано на рис. 8. Изменения в структуре, по сравнению с приведенной на рис. 6, связаны с более четким проявлением морфологических особенностей структуры пленок и не имеют принципиального значения. Следовательно, можно считать надежно установленным, что структура пленок при температурах ниже и выше  $T_{c2}$  существенно различна.

Различия в структуре обнаруживаются прежде всего в прочностных свойствах пленок. Оказалось, что при повышении температуры пленкообразования от 20 до 50–60° прочность пленок на разрыв возрастает в два раза (от 150–180 до 300–350 кГ/см<sup>2</sup>), однако при этом существенно не изменяются как паропроницаемость (0,02–0,05 г/дм<sup>2</sup>), так и газопроницаемость (0,02–0,04 · 10<sup>-8</sup> см<sup>3</sup> · см/см<sup>2</sup> · сек · атм) пленок. Изменение прочности подтверждает большую однородность пленок, связанную с лучшей коалесценцией глобул при повышении температуры пленкообразования. Близкие значения газо- и паропроницаемости пленок, имеющих существенно

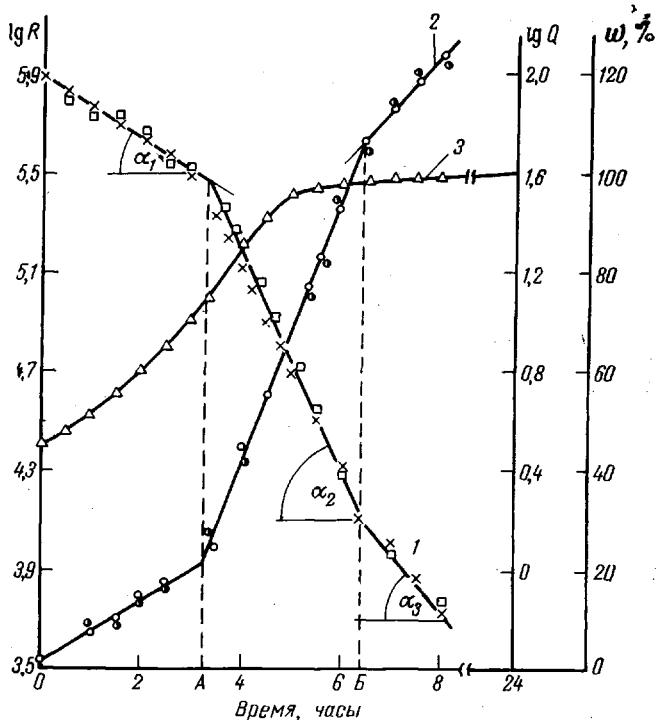


Рис. 9. Кинетика высыхания латекса ВИХ-65:

1 — изменение влажности ( $\lg Q$ ); 2 — изменение электросопротивления ( $\lg R$ ) и 3 — изменение сухого остатка ( $w$ )

разную структуру, показывают, что уже при комнатной температуре (т. е. при  $T < T_{c2}$ ) образуются структуры закрытого типа.

Представляло интерес выявить факторы, обусловливающие возможность получения пленок закрытой структуры при  $T < T_{c2}$ , несмотря на сохранение в ней глобуллярной структуры и незначительную коалесценцию латексных частиц. В качестве модели, характеризующей взаимодействие полимерного вещества в процессе пленкообразования, была использована склейка из двух слоев пленок, сформированных при различных температурах. Если исходить из предположения о том, что основной движущей силой процесса пленкообразования является капиллярное давление [13], то в исследуемом случае для латекса с размером частиц  $d_{cp} = 760 \text{ \AA}$  и поверхностным натяжением на границе вода — воздух 45–55 дин/см оно равно 180 кГ/см<sup>2</sup>. Предполагается, что на пленкообразование, помимо капиллярного давления, влияют и другие факторы [14, 15]. Однако расчеты различных авторов сводятся к тому, что движущая сила процесса коалесценции глобул не превышает 100–170 кГ/см<sup>2</sup>. Поэтому при давлении  $\sim 170 \text{ atm}$  формировались склейки из двух полосок ткани с нанесенным на нее ров-

ным слоем пленки из исследуемого латекса толщиной 0,2 мм, причем температура склеивания менялась от  $T_{c1}$  до  $T_t$ . Максимальное время склеивания не превышало 4 час., так как этого времени достаточно для почти полного высыхания латексной пленки толщиной 0,3—0,4 мм, начиная с момента действия капиллярных сил. За начало действия капиллярных сил принимается момент резкого изменения электрического сопротивления на кинетической кривой пленкообразования (рис. 9). Исследование кинетики сопротивления расслаиванию склеек, приготовленных при различных температурах, показало, что во всех случаях в течение 4 час. достигаются равновесные значения, абсолютная величина которых возрастает при повышении температуры склеивания. Зависимость равновесного сопротивления расслаиванию от температуры в полулогарифмических координатах представлена на рис. 10. Видно, что кривая состоит из двух участков, один из которых характеризует поведение склеек в области  $T_{c1} — T_{c2}$ , а второй — в области  $T_{c2} — T_t$ . Для обоих участков кривой характерно наличие температурной области, в которой сопротивление расслаиванию мало меняется при изменении температуры и времени склеивания, что, по-видимому, свидетельствует о достижении максимально возможной равновесной величины адгезии пленок для определенного физического состояния полимера [16]. При температурах склеивания выше  $T_{c2}$  сопротивление расслаиванию велико, достигает равновесного значения при температурах 50—55° и во всех случаях наблюдается когезионный характер расслаивания. В интервале  $T_{c1} — T_{c2}$  температурная область равновесных значений находится между 20 и 30°. Однако для всех склеек, сформированных ниже  $T_{c2}$ , расслаивание имеет адгезионный характер, хотя зеркальной поверхности расслаивания не наблюдается. Очевидно, при температурах ниже  $T_{c2}$  преобладает диффузия сегментов, находящихся на поверхности первичных латексных глобул, особенно тех частей макромолекулы, которые являются ответственными за  $T_{c1}$ . Достигаемое при этих температурах равновесное состояние довольно устойчиво, так как глобулярная структура пленок существенно не меняется после 5 месяцев хранения пленок (рис. 6, г). Образующийся при этом на границе глобула — глобула диффузный слой достаточен для формирования прочных малопроницаемых пленок с закрытой структурой. При температурах выше  $T_{c2}$  механизм взаимодействия глобула — глобула принципиально меняется, осуществляется процесс коалесценции вещества глобул, находящегося в высокоэластическом состоянии (рис. 7). При этом сопротивление расслаиванию резко возрастает, но сплошность пленок существенно не меняется.

До сих пор распространено мнение, что эффективное пленкообразование протекает лишь при температурах, превышающих основную температурную область стеклования для данного полимера. Полученные нами данные показывают, что возможно пленкообразование стеклообразного полимера, поскольку для получения сплошной прочной паро- и газонепроницаемой пленки не требуется полной коалесценции полимерного вещества глобул, а достаточно обеспечить образование поверхностного диффузионного слоя.

Авторы благодарны Н. Ф. Бакееву за предоставленную возможность проведения экспериментов и ценные советы при обсуждении результатов.

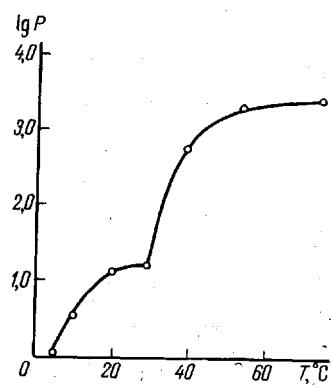


Рис. 10. Зависимость сопротивления расслаиванию  $\lg P$  от температуры контакта

## Выходы

- Показано влияние физического состояния полимера в процессе пленкообразования на структуру и свойства образующихся латексных пленок.
- Из полученных экспериментальных данных следует, что в процессе формирования пленок при температурах, меньших, чем основная температура стеклования сополимера ВИХ-65, образуется диффузный слой на границе глобула — глобула, который обеспечивает образование пленок закрытой структуры.
- Установлено, что даже при температурах, более высоких, чем  $T_g$ , полной коалесценции латексных частиц не наблюдается.

Московский технологический институт  
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию  
24 III 1969

## ЛИТЕРАТУРА

- Э. П. Донцова, А. Г. Снежко, С. В. Светозарский, Д. М. Яновский, Б. Е. Гуль, Пласт. массы, 1969, № 7, 52.
- R. R. Myers, R. K. Shultz, J. Appl. Polymer Sci., 8, 755, 1964.
- L. F. Guziak, W. N. MacLay, J. Appl. Polymer Sci., 7, 2249, 1963.
- J. D. Brodnyan, T. Konen, J. Appl. Polymer Sci., 8, 687, 1964.
- E. Powell, M. J. Clay, B. J. Sauntson, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1765, 1968.
- С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров, Гизлэгпром, 1954.
- И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
- Р. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968, стр. 11.
- T. F. Schatzki, J. Polymer Sci., 57, 496, 1962.
- H. Kakutani, M. Asahina, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1717, 1967.
- Э. А. Живова, Диссертация, 1968.
- М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
- G. L. Brown, J. Polymer Sci., 22, 423, 1956.
- D. P. Shutz, C. Edgarr, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3759, 1965.
- J. W. Vanderhoff, H. L. Tarlkowski, M. C. Jenkins, E. B. Bradford, J. Macromolec. Chem., 1, 361, 1966.
- С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.

---

## MECHANISM OF FORMATION OF FILM FROM VINYLIDENECHLORIDE COPOLYMERS AT ROOM TEMPERATURE

*V. E. Gul', E. P. Dontsova, A. G. Snejhko,  
T. B. Rosstna, M. R. Kiselev*

### Summary

Effect of physical state of the polymer in course of the film formation on structure and behaviour of the film has been studied. Preparation of continuous strong film with low gas-permeability does not require complete coalescence of the globulae, it is sufficient to provide rising of diffuse surface layer on globulae boundaries. Complete coalescence of the globulae does not occur even at temperatures higher than  $T_g$ .

---