

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XII

1970

№ 9

УДК 678.744.541.64

СПЕЦИФИКА ПРОЦЕССА СПИВАНИЯ ЛАТЕКСНЫХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В. И. Елисеева, И. С. Пинская

В последние годы в ряде работ установлена специфичность структуры полимеров, полученных методом эмульсионной полимеризации и содержащих боковые функциональные гидрофильные группы [1—3]. Эта специфика связана с ориентированным расположением таких групп на поверхности латексных частиц, граничащих с водной фазой.

Можно было полагать, что такая особенность структуры латексных полимеров должна влиять на процессы их спшивания. В связи с этим мы исследовали процессы спшивания пленок латексных полимеров на примере полиалкилакрилатов, содержащих метилоламидные группы.

Методика эксперимента и результаты

Латексы синтезированы сополимеризацией алкилакрилатов с различным количеством метилолметакриламида (ММАА). Характеристика исходных веществ, метод синтеза сополимерных латексов и их физико-химические свойства описаны ранее [4].

Для получения пленок рассчитанное количество латекса выливали на горизонтально установленную стеклянную рамку и высушивали при комнатной температуре. Исследовали механические свойства и водопоглощение исходных пленок и те же свойства пленок после спшивания, которое осуществляли либо термообработкой (самосшивание), либо взаимодействием со смолами, содержащими функциональные группы, способными реагировать с метилоламидными группами сополимера.

Водопоглощение определяли гравиметрически выдержкой пленок в воде до равновесного набухания. Механические свойства пленок характеризовали кривыми напряжение — деформация, снятыми на приборе Поляни с автоматической записью.

Для суждения о степени структурирования спищих пленок дополнительно определяли содержание гель-фракции и коэффициент набухания Q . По этим данным можно судить о степени спшивания пленок [5, 6].

Процесс трехмерного спшивания контролировали также методом ИК-спектроскопии. Снимали спектры пленок до и после спшивания на спектрофотометре ИКС-14 в низко- и высокочастотной областях.

Процесс трехмерного спшивания изучали в зависимости от содержания в полимере функциональных групп.

Самосшивание латексных пленок производили при температуре 180—185° в течение 30 мин. При спшивании полимеров, содержащих метилольные группы, обычно используют кислые катализаторы [7, 8]. Мы специальные катализаторы не вводили, так как латексы, из которых получены пленки, характеризовались кислым значением pH (2—3).

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения пленки сополимера, содержащего 6,55 мол. % MMAA до и после термообработки. Наблюдаемое после термообработки уменьшение интенсивности полос в областях 3200—3400 (валентные колебания гидроксильных и амидных групп), 1520—1530 (амидная полоса II) и 1020—1080 cm^{-1} (деформационные колебания метилольных групп) указывает на взаимодействие метилоламидных групп между собой.

В табл. 1 представлены зависимости водопоглощения исходных пленок, а также водопоглощения и степени структурирования спицых пленок от содержания в сополимере метилоламидных групп. На рис. 2 приведены кривые растяжения латексных пленок на основе сополимеров табл. 1 до и после их термообработки.

Как видно из данных табл. 1, водопоглощение исходных латексных пленок резко уменьшается при введении в полимер небольших количеств

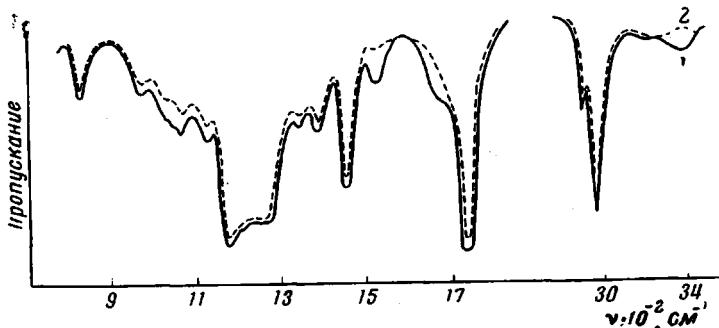


Рис. 1. ИК-спектры пленок сopolимера метилакрилата, бутилакрилата и метилометакриламида (60,75 : 32,7 : 6,55 мол. % соответственно): 1 — исходная пленка; 2 — прогретая 30 мин. при 180°

метилометакриламида. Так, например, не содержащий ММАА полимер набухает до 197% (опыт 5, табл. 1), а полимер, содержащий 8,75 мол. % ММАА, поглощает лишь 15,8% воды (опыт 3, табл. 1). Однако дальнейшее увеличение содержания ММАА до 11,43 мол. % приводит к редиспергированию латексной пленки в воде. Данные рис. 2 (сплошные линии) свидетельствуют о том, что при введении в сополимер метилометакриламида механическая прочность латексных пленок значительно повышается, и полимер переходит из вязкотекучего состояния (кривая 1 рис. 2) в высоко-

Таблица 1

Сшивание пленок латексных сополимеров алкилакрилатов с метилометакриламидом

№ Опыт.	Характеристика исходных сополимеров				Свойства пленок после сшивания					
	состав, мол. %				удельная вязкость 0,1 M раствора в ледяной уксусной кислоте	пределное водопоглощение, %	пределное водопоглощение, %	содержание гель-фракции (в диметилформамиде), %		
	МА *	БА *	ЭА *	ММАА						
1	0	0	97,5	2,50	1,26	125,2	128	76	1400	17,4
2	60,75	32,7	0	6,55	1,3	18,5	50,2	86,5	830	9,2
3	0	0	91,25	8,75	1,12	15,8	33,5	87,1	570	7,1
4	0	0	88,57	11,43	—	—	25	91	310	3,4
5	73	27	0	0	1,04	При набухании пленка разрушается 197	—	—	—	—

Самосшивание

1	0	0	97,5	2,50	1,26	125,2	128	76	1400	17,4
2	60,75	32,7	0	6,55	1,3	18,5	50,2	86,5	830	9,2
3	0	0	91,25	8,75	1,12	15,8	33,5	87,1	570	7,1
4	0	0	88,57	11,43	—	—	25	91	310	3,4
5	73	27	0	0	1,04	При набухании пленка разрушается 197	—	—	—	—

Структурирование смолой ДЭГ-1

6	0	0	97,5	2,50	1,26	—	11,7	70	1500	18,8
7	60,75	32,7	0	6,55	1,3	—	4,1	92	630	7,56
8	0	0	91,25	8,75	1,12	—	5	91	480	5,9
9	0	0	88,57	11,43	—	—	12	93	407	5,0

* МА — метилакрилат, ЭА — этилакрилат, БА — бутилакрилат.

эластическое. Такие же закономерности наблюдали при получении пленок из латексных сополимеров алкилакрилатов с метакриламидом [2].

Из данных табл. 1 и рис. 2 также следует, что свойства латексных пленок при содержании ММАА в сополимере до 8,75 мол. % в результате сшивания ухудшаются; по сравнению с исходными пленками водопоглощение увеличивается, прочность падает. При содержании ММАА 11,43 мол. % прочность пленок в результате термоотверждения увеличивается, а водопоглощение уменьшается по сравнению с исходным. С изменением содержания ММАА в латексном сополимере с 2,55 до 11,43 мол. % степень сшивания monotонно увеличивается.

В качестве внешнего агента структурирования латексных сополимеров использовали водорастворимую эпоксидную смолу ДЭГ-1 [9].

Для структуры метилоламидной группы характерно наличие двух подвижных атомов водорода, ввиду чего в реакциях с эпоксидными группами смолы могут принимать участие водородные атомы как метилольной, так и амидной групп. В качестве катализатора взаимодействия эпокси-групп с амидными и метилольными был использован триэтаноламин [10].

С целью выбора оптимальных условий сшивания латексных пленок эпоксидной смолой было изучено влияние продолжительности и температуры обработки, а также содержания катализатора на водопоглощение и степень сшивания латексных пленок.

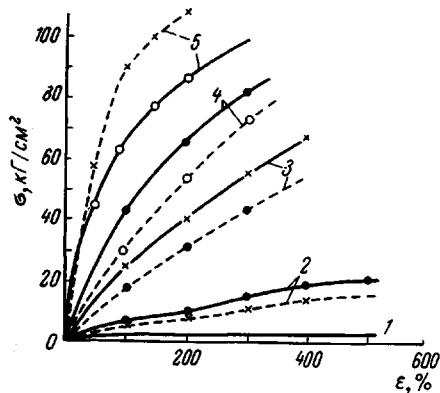


Рис. 2

Рис. 2. Кривые растяжения латексных пленок сополимеров алкилакрилатов, содержащих ММАА (мол.%): 1 — 0; 2 — 2,5; 3 — 6,55; 4 — 8,75; 5 — 11,43 (сплошные линии — исходные пленки, пунктирные — пленки после термообработки)

1 — 0; 2 — 2,5; 3 — 6,55; 4 — 8,75; 5 — 11,43 (сплошные линии — исходные пленки, пунктирные — пленки после термообработки)

Рис. 3. ИК-спектры пленок сополимеров алкилакрилатов с различным содержанием метилолметакриламида и эпоксисмолы ДЭГ-1

Количество ММАА (мол.%): а — 2,5; б — 6,55; в — 11,43 (сплошные линии — исходная пленка, пунктирные — прогретая 30 мин. при 180°)

В результате был выбран следующий режим отверждения: 30 мин. при 180°, содержание катализатора 6 % от веса полимера. Исследовали влияние содержания в полимере функциональных групп на процесс сшивания и величину водопоглощения латексных пленок (табл. 1).

Из представленных данных видно, что при увеличении содержания в латексном сополимере метилоламидных групп до 6,55 мол. % степень сшивания

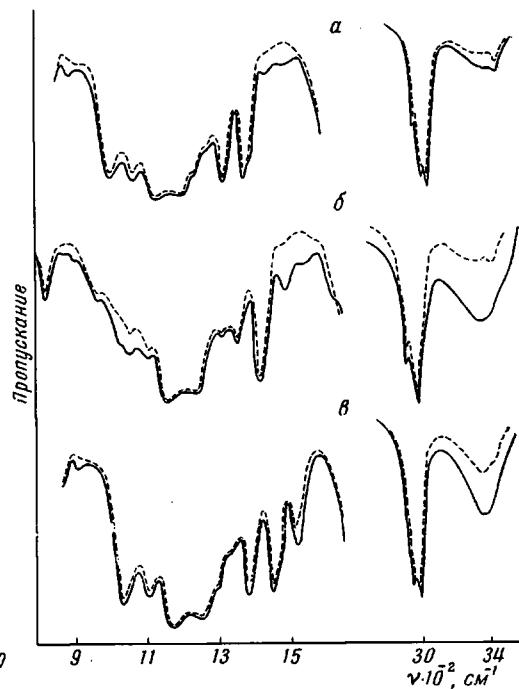


Рис. 3

ния латексных пленок увеличивается (гель-фракция растет, Q уменьшается). Однако в отличие от случая самосшивания с дальнейшим увеличением содержания метилоламидных групп до 11,5 мол. % степень структурирования практически остается неизменной. Водопоглощение также имеет минимальное значение при содержании метилолметакриламида 6,55 мол. %.

На рис. 3 приведены ИК-спектры поглощения пленок сopolимеров с различным содержанием ММАА. Как видно, после термообработки исчезает полоса 914 см^{-1} (эпоксидное кольцо) и уменьшается интенсивность полос поглощения в области $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемые изменения в области $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ в случае реакций метилоламидной группы с эпоксидной нельзя отнести за счет реакции или какой-либо одной амидной, или метилольной групп, так как в этой области идентифицируются валентные колебания обеих этих групп. Поэтому за реакцией спшивания сopolимера мы пытались проследить по относительным изменениям интенсивности полос поглощения в области $1500\text{--}1530 \text{ см}^{-1}$ (амидная полоса II) и деформационным колебаниям метилольной группы ($1020\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$). Как видно из сравнения спектров поглощения сopolимеров с 2,5, 6,55 и 11,43 мол. % ММАА, при содержании последнего 2,5—6,55 мол. % амидная полоса в результате реакции почти полностью исчезает, и значительно падает поглощение в области $1020\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$. При содержании же метилолметакриламида 11,43 мол. % относительная интенсивность поглощения в области амидной полосы II, так же как и в области деформационных колебаний метилольных групп, в значительной степени сохраняется, что свидетельствует о неполном участии метилоламидных групп в реакции спшивания. Судя по относительным изменениям полос поглощения в областях $3200\text{--}3500$, $1500\text{--}1530$ и $1020\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$ реакция спшивания наиболее интенсивно происходит при содержании ММАА в латексном сopolимере 6,55 мол. %.

С целью выяснения специфики свойств и особенности поведения латексных пленок в реакции спшивания было проведено сравнение механических характеристик и водопоглощения пленок, полученных из латекса и из раствора одного и того же сopolимера ЭА с 7 мол. % ММАА. Для растворения латексного полимера использовали диоксан. Пленки, полученные из раствора полимера в диоксане, высушивали в комнатных условиях, а затем выдерживали в вакууме в течение 20 суток при комнатной температуре с целью полного удаления растворителя.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что исходные латексные пленки характеризуются существенно большей прочностью, чем пленки, полученные из растворов. О большей плотности структуры исходных латексных пленок по сравнению с пленками, полученными из растворов, свидетельствуют также данные по равновесному водопоглощению пленок: исходные латексные пленки набухают в воде значительно меньше, чем пленки, полученные из растворов. Однако, как это видно из данных той же табл. 2, в результате термообработки латексные пленки частично теряют свои преимущества; пленки же, полученные из растворов, напротив, улучшают свои свойства. Таким образом, свойства спищих пленок, полученных из латексов, приближаются к свойствам спищих пленок, полученных из растворов. При этом степень спшивания латексных пленок несколько выше.

Обсуждение результатов

При наличии в латексных акриловых полимерах гидрофильных функциональных групп они имеют тенденцию концентрироваться на поверхности латексных частиц благодаря ориентирующему влиянию водной фазы [3, 11]. При образовании пленок из таких латексов ориентация полярных групп приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия, в связи с чем увеличивается механическая прочность и уменьшается водопоглощение латексных пленок по сравнению с пленками, полученными из рас-

творов тех же полимеров. Достигнутая при эмульсионной сополимеризации ориентация метилоламидных групп нарушается при растворении полимера.

Термическая обработка (самосшивание) латексных пленок сополимеров алкилакрилатов с увеличивающимся количеством ММАА от 2,5 до 8,75 мол. % приводит наряду с образованием химических связей по метилоламидным группам к нарушению первоначальной ориентации последних, что в свою очередь вызывает некоторое падение прочности и увеличение водопоглощения пленок по сравнению с исходными (рис. 2, табл. 1). В работах [12, 13] также наблюдали уменьшение прочности при термическом сшивании ориентированных полимерных систем.

При дальнейшем увеличении содержания ММАА в латексном сополимере (до 11,43 мол. %) прочность в результате самосшивания увеличивается; можно полагать, что в этом случае образовавшиеся в результате самосшивания химические связи компенсируют потерю прочности, вызванную нарушением первоначальной ориентации метилоламидных групп в латексных пленках.

Таблица 2

Сравнение свойств пленок, полученных из латексов и из растворов в диоксане для сополимера ЭА — ММАА (93 : 7), $\eta_{ud} = 0,86$

Способ получения пленки	Разрывная прочность, $n_T / \text{см}^2$	Удлинение при разрыве, %	Пределное водопоглощение, %	Потеря веса после выдержки в воде, %	Содержание гель-фракции (в диоксане), %	Набухание гель-фракции, %	Q
Из латекса	47,5	265	38,2	1,5	—	—	—
Из раствора	22,6	532	222	1,8	—	—	—
Из латекса после самосшивания	43,1	275	118	—	89,2	585	6,6
Из раствора после самосшивания	33,2	405	228	—	87,1	840	9,65
Из латекса после сшивания смолой ДЭГ-1	45,3	218	23	1,2	89,0	490	5,40
Из раствора после сшивания смолой ДЭГ-1	33,2	410	56,5	—	85,6	520	5,9

При сшивании латексных сополимеров эпоксидной смолой, группы расположенные на поверхности, как наиболее доступные для реагента, концентрирующегося в процессе пленкообразования из латекса в пространстве между частицами [11], в первую очередь реагируют с ним. Образовавшаяся трехмерная сетка препятствует диффузии смолы внутрь латексных частиц, вследствие чего расположенные в объеме группы остаются непреагировавшими. Действительно, как следует из приведенных данных (рис. 3, табл. 1), количество ММАА, которое необходимо ввести в сополимер для наиболее полного сшивания эпоксидной смолой и достижения оптимальных свойств спищих пленок, равно 6,55 мол. %. При дальнейшем увеличении содержания ММАА (до 11,43 мол. %) часть функциональных групп не принимает участия в реакциях сшивания, и гидрофильтность непреагировавших метилоламидных групп обуславливает повышение водопоглощения пленок (табл. 1, опыт 9).

Выводы

1. Показано, что при термическом самосшивании пленок латексных сополимеров алкилакрилатов с увеличивающимся от 2,5 до 8,75 мол. % количеством метилолметакриламида (ММАА) происходит понижение прочности и увеличение водопоглощения пленок по сравнению с исходными.

Большая плотность структуры исходных латексных пленок может быть объяснена упорядоченным расположением метилоламидных групп на поверхности латексных частиц и увеличивающимся в связи с этим межмолекулярным взаимодействием.

2. Выяснено влияние содержания функциональных групп в латексных сополимерах алкилакрилатов с ММАА на эффект их спшивания водорасторимой эпоксидной смолой и показано, что оно имеет оптимальное значение.

3. Специфика поведения латексных сополимеров алкилакрилатов с ММАА в реакциях спшивания обусловлена дисперсностью полимера и ориентированным расположением гидрофильных метилоламидных групп на поверхности латексных частиц.

Институт физической химии
АН ССР

Поступила в редакцию
18 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. L. F. Guziak, W. N. Mac Lay, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 2249, 1963.
2. В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, Т. Н. Павлинова, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., А9, 2534, 1967.
3. S. Murogi, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 713, 1966.
4. В. И. Елисеева, С. А. Петрова, И. С. Пинская, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 1, 11.
5. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафикова, Высокомолек. соед., 7, 1981, 1965.
6. Л. Я. Раппопорт, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Каучук и резина, 1965, № 8, 2.
7. С. М. Райбурд, Л. А. Радивилова, Пласт. массы, 1960, № 7, 20.
8. K. Hultzsch, *Angew. Chemie*, 61, 93, 1949.
9. С. А. Дринберг, В. М. Коваленко, А. В. Шемуков, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 4, 13.
10. G. B. Mc Kelvey, G. Beeverly, *Text. Res. J.*, 29, 918, 1959.
11. С. Мурои, К. Носаи, Когэ кагаку дзасси, 69, 1545, 1966.
12. Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 31, 2340, 1957.
13. Л. Я. Карась, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., 7, 891, 1965.

CROSSLINKING OF LATEX ACRYLIC POLYMERS WITH FUNCTIONAL GROUPS

V. I. Eltseeva, I. S. Pinskaya

Summary

Behavior of the latex polymers of alkylacrylates containing methylolemethacrylamide in crosslinking reaction is determined with dispersity of the polymer and orienting effect of the aqueous phase on position of the hydrophylic methylolemide groups on the surface of the latex particles.