Том (А) XX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1978 № 6

УДК 541.64:539(2+3)

О МОРФОЛОГИИ И МЕХАНИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Елисеева В. И., Титова Н. В., Чалых А. Е., Слонимский Г. Л.

В статье на примере трех акрилатных латексных полимеров одного и того же интегрального состава показаны новые возможности регулирования пленкообразующих и физико-механических свойств полимерных пленок при использовании для их получения различных приемов эмульсионной полимеризации. Эти возможности достигаются направленными морфологическими и структурными изменениями композиционных полимеров путем последовательной полимеризации соответствующих мономеров.

Получение микрокомпозиционных многокомпонентных полимеров путем латексной полимеризации имеет по сравнению с другими методами то преимущество, что позволяет широко регулировать физическую структуру [1], химическое строение и свойства образующихся полимерных систем. С развитием и углублением представлений о механизме эмульсионной полимеризации расширяются и возможности регулирования механических свойств получаемых полимерных композиций. Как было показано ранее [2,3], при использовании метода эмульсионной сополимеризации гидрофобных мономеров с высокополярными возможно получение полимерных сеток строго регулярной структуры, в которых монодисперсные глобулы линейного полимера (диаметр ~1700 Å) заключены в матрицу, сшитую посредством водородных связей, занимающую незначительный объем, но определяющую механическое поведение пленок. При разрушении исходной структуры пленка утрачивает свои ценные свойства.

Латексы получали при одних и тех же условиях (температура 80°, постепенное введение компонентов в реакционную систему, глубокая конверсия, концентрация конечных латексов, за исключением латекса Б, 34,5%). Мономерный состав исследованных полимеров (за исключением латексов А и Б), бутилакрилат (БА) — метилметакрилат (ММА) — метакриловая кислота (МАК) =39,3:57,4:3,3.

Для синтеза всех латексов использовали следующую рецептуру: мономеры — 100 вес. ч., эмульгатор — С-10 — 5 вес. ч., инициатор — персульфат аммония — 0,2 вес. ч., вода — бидистиллат — 200 вес. ч. Для латекса Б вода — 381 вес. ч.

Характеристики синтезированных латексов и полученных на их основе пленок представлены в табл. 1.

Латекс 1 (АБ) синтезировали путем постепенного введения в реакционную среду смеси мономеров в указанном соотношении. Хроматографический анализ мономерной смеси позволил установить: 1) процесс происходит при высокой конверсии, соответствующей 80—90% концентрации полимера в полимерно-мономерных частицах; 2) состав остаточных мономеров сохраняется приблизительно постоянным, что свидетельствует о среднестатистическом чередовании мономерных звеньев в образовавшемся сополимере [4] (учитывая благоприятные константы сополимеризации использованных мономеров [5]).

Исследования методом электронной микроскопии частиц конечного латекса АБ при различных значениях pH (5,5 и 9,5) не позволили обна-

Таблица 1

Характеристики синтезированных латексов и полученных на их основе пленок

Система, № *	Система	Характеристика исходной системы (интегральный состав)	d, Å (электронная микроскопия)	Тип пленки	Внешний вид пленки	Морфология пленки
1	А	Латексный сополимер (ММА : : БА : МАК=40 : 55 : 5)	1220	Латексная	Прозрачная эластичная	Сетка из глобул статистического сополимера А
2	Б	Латексный полимер (ПММА) **	930	При высыхании в комнатных условиях пленка не образуется		Глобулы гомополимера Б
3	А+Б	А : Б=71,3 : 28,7	930 1220	Латексная	Прозрачная эластичная	Смесь латексных глобул А и Б
4	А+Б	То же		Растворная	Мутная эластичная	Несовместимость полимерных компонентов
5	А–Б	Латекс, полученный полимеризацией системы А на латексе Б (А : Б=71,3 : 28,7)	2290	Латексная	Прозрачная эластичная	Сетка латексных глобул структуры ядро – оболочка
6	А–Б	То же	–	Растворная	Мутная эластичная	Несовместимость полимерных компонентов
7	АБ	Латекс, полученный сополимеризацией БА : ММА : : МАК=39,3 : 57,4 : 3,3	1770	При высыхании латекса непрерывной пленки не образуется		Сетка глобул статистического сополимера
8	АБ	То же	–	Растворная	Прозрачная эластичная	Однофазная система

* Системы 1—3, 5, 7 получены латексной полимеризацией; системы 4, 6, 8 получены из растворов соответствующих латексных пленок в диоксане.
** Концентрация этого латекса 21,6%. Системы 3—8 имеют одинаковый мономерный состав.

ружить каких-либо изменений формы и величины частиц, связанных с диссоциацией карбоксильных групп (при pH 9,5); это также подтверждает среднестатистическое распределение их звеньев в макромолекулах и в объеме частиц. При высыхании в комнатных условиях латекса АБ в тефлоновой кювете (толщина пленки 0,3 *мм*) пленка растрескивалась ввиду возникновения высоких внутренних напряжений (рис. 1, *а*). Известно, что образование непрерывной пленки из латекса ограничено жесткостью полимера [6, 7]. Жесткость частиц среднестатистического сополимера АБ была так велика, что деформация под влиянием капиллярного давления [6] и аутогезия полимера [7] были меньше необходимых для пленкообразования, а релаксационные процессы при формировании пленки происходили недостаточно быстро. Морфологическую характеристику такой пленки можно представить схемой, изображенной на рис. 2, *а*.

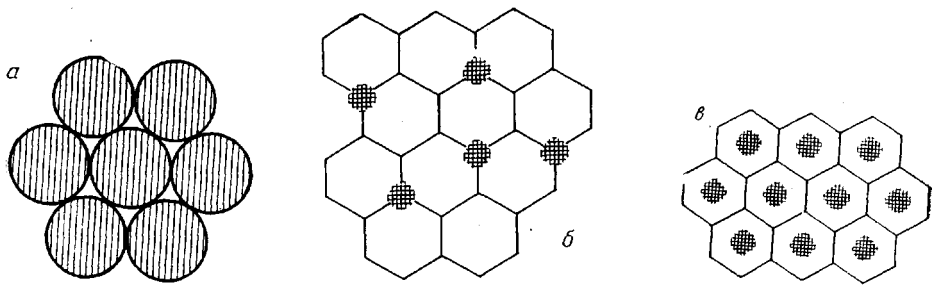

Рис. 2. Схема структуры латексных пленок, полученных на основе латекса АБ (*а*), А+Б (*б*) и А—Б (*в*)

Латекс 2 (А+Б). Непленкообразующий ПММА-латекс Б смешивали с пленкообразующим латексом А (сополимер БА : ММА : МАК= =55:40:5 вес. ч.) в соотношении 28,7:71,3, соответствующем мономерному составу латекса АБ. При высыхании латекса А+Б в комнатных условиях формировалась непрерывная пленка в противоположность латексу АБ. Из электронной микрофотографии смеси латексов (А+Б) (рис. 3) видно, что наряду с частицами жесткого полимера Б, отбрасывающими длинные тени, в ней содержатся отдельные частицы более мягкого (пленкообразующего) сополимера А отбрасывающие более короткие тени. Эластичность сополимера А, выше, чем АБ, ввиду большего содержания пластифицирующего мономера (БА), что обусловливало его пленкообразующую способность при комнатной температуре. Очевидно, деформация частиц этого латекса под действием капиллярных сил [6] при высыхании, а также диффузия и аутогезия [7] пограничных участков полимерных цепей соседних глобул и обеспечивали образование непрерывной пленки. Морфологическую характеристику пленки латекса А+Б можно представить схемой, изображенной на рис. 2, *б*.

Латекс 3 (А — Б). Непленкообразующий латекс Б (ПММА) служил в качестве затравки при полимеризации мономерной смеси А. Соотношения между латексом Б и мономерной смесью А были те же, что и в латексе А+Б.

Увеличение размера латексных частиц на разных стадиях полимеризационного процесса (данные электронной микроскопии (рис. 4)), а также уменьшение числа частиц в единице объема свидетельствуют о происходящем объединении сополимера А с полимером Б в общие частицы.

Концентрация латекса, %	21,6	27,5	28,7	34,5
Число частиц в 1 *мл* латекса $n \cdot 10^{-14}$	2,11	1,45	0,75	0,54

С целью морфологической характеристики частиц латекса А—Б, т. е. распределения в них сополимера А и полимера Б, принимали во внимание

Таблица 2

Коэффициенты диффузии D бутилакрилата и метилметакрилата в полибутилакрилат (ПБА) и ПММА при 80°

Система	c, вес.%	$D \cdot 10^7$, $см^2/сек$
БА – ПБА	80	30
	90	24
ММА – ПБА	80	23,5
	90	17
БА – ПММА	80	0,8
	90	0,45
ММА – ПММА	80	2,6
	90	1,2

Таблица 3

Механические свойства полимерных пленок данного мономерного состава ММА—БА—МАК, полученных в комнатных условиях *

Латекс	Тип пленки	σ, $кГ/см^2$	ε, %
А–Б	Латексная	210	290
»	Растворная	155	333
АБ	Латексная	Непрерывная пленка не образуется	
»	Растворная	130	415
А+Б	Латексная	135	250
»	Растворная	160	283

* Скорость растяжения образцов 0,52 *мм/сек*.

Примечание. Пленка, полученная из латекса А, имеет $\sigma=95$ $кГ/см^2$, $\varepsilon=600\%$.

следующее: определяли коэффициенты диффузии мономеров в полимер в условиях, соответствующих условиям опыта, и сопоставляли их с константами скоростей полимеризации. Измеряли коэффициенты диффузии БА и ММА в соответствующие им полимеры — их 80—90%-ные растворы в мономере — интерферометрическим методом [8] при той же температуре, при которой проводили полимеризацию (80°); концентрации полимера c в мономере были выбраны в соответствии с условиями синтеза латексов — постепенное введение мономера в реакционную смесь (см. выше). Полученные данные представлены в табл. 2. Оценка влияния скорости диффузии на скорость эмульсионной полимеризации стирола показала, что при коэффициенте диффузии выше 10^{-10} $см^2/сек$ неравномерностью концентраций мономера в частицах можно пренебречь [9]. Основываясь на этих данных и учитывая, что константы скорости полимеризации бутилакрилата и метилметакрилата одного порядка со стиролом [5, 10], можно в соответствии с экспериментальными данными (табл. 2) прийти к выводу, что скорость диффузии мономеров в частицах достаточна для их равномерного распределения по объему частиц, и скорость полимеризации в нашем случае не лимитировалась процессом диффузии мономеров в частицах. Пользуясь классическими представлениями эмульсионной полимеризации, можно было предположить, что мономерная смесь А полимеризуется в объеме набухших частиц затравочного латекса, в результате чего полимер А должен равномерно распределяться в полимере Б.

Однако из электронных микрофотографий латекса А—Б (рис. 4, *г*) видно, что при повышении pH до 9,5 внешний слой частиц распадается на микроглобулы, тогда как сердцевина остается неизменной. Это может свидетельствовать и о полимеризации мономерной смеси А, обогащенной метакриловой кислотой, в поверхностной зоне частиц и о флокуляции вновь образующихся частиц с частицами затравочного латекса. При повышении pH происходит диссоциация карбоксильных групп макроцепей, приводящая к изменению только внешнего слоя частиц. Отсюда можно сделать вывод, что частицы латекса А—Б имеют структуру типа ядро — оболочка.

При высыхании латекса А—Б в тефлоновой кювете образуется непрерывная эластичная пленка (рис. 1, *б*), что, принимая во внимание жесткость ядра частицы, еще раз подтверждает структуру типа ядро — оболочка. Морфологическая характеристика пленки такого латекса представлена на рис. 2, *в*.

Изучая механические свойства пленок (зависимость напряжения от деформации, ползучесть), сопоставляли поведение пленок, полученных

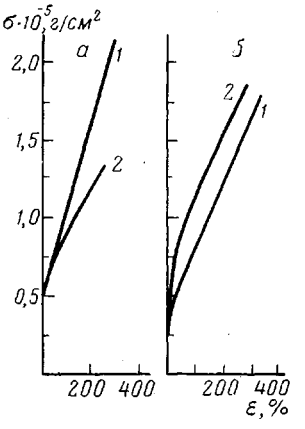

Рис. 6

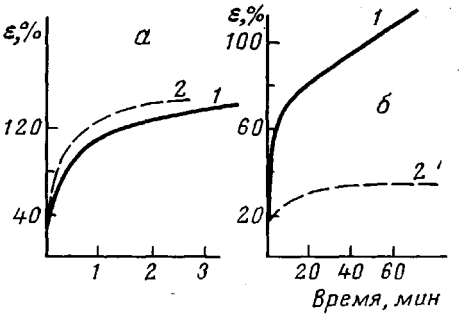

Рис. 7

Рис. 6. Зависимость относительного удлинения от напряжения пленок, полученных:

а — из латексов А—Б и А+Б; *б* — из растворов сополимеров А—Б и А+Б; *1* — сополимер А—Б; *2* — А+Б

Рис. 7. Зависимость относительной деформации пленок от времени, полученных при напряжении 90 (*а*) и 24 *кГ/см²* (*б*): *1* — из латекса А—Б; *2* — из раствора сополимера А—Б

при высыхании латекса, с поведением пленок, полученных из раствора соответствующих латексных пленок в диоксане. В последнем случае латексные пленки растворяли в диоксане до 3%-ной концентрации полимера, многократно наносили раствор на тефлоновую подложку и высушивали в комнатных условиях до получения пленки необходимой толщины (0,3 *мм*); после этого пленки выдерживали в вакууме в течение 14 суток для удаления остаточного растворителя.

При исследовании растворных пленок из латексов А+Б и А—Б обнаружена несовместимость составляющих их полимеров (ПММА и сополимера ММА — БА — МАК): пленки из растворов мутные, тогда как латексные пленки отличаются прозрачностью (табл. 1); электронные микрофотографии реплик с пленок латекса А—Б четко демонстрируют произошедшее в них фазовое разделение (рис. 5). Это свидетельствует о том, что исследовались пленкообразователи композиционного типа.

Сопротивление разрыву σ и разрывные удлинения пленок ε представлены в табл. 3. Из приведенных данных следует, что на механические свойства полимера одинакового мономерного состава существенно влияет способ получения латексов и пленок. Несмотря на то, что растворные пленки А+Б, АБ и А—Б близки по механическим свойствам, латексные пленки этих полимеров резко отличаются.

На рис. 6 представлены кривые напряжение — деформация пленок из латексов и растворов полимеров А—Б и А+Б; последние мало различаются, что свидетельствует о существенной идентичности строения макромолекул, молекулярной массы и физической структуры полимеров. С другой стороны, те же полимеры в форме латекса образуют пленки с различными свойствами, что явно связано со специфической физической структурой композиционного латексного полимера. Структура ядро — оболочка и наличие переходного слоя между ядром и оболочкой, по-видимому, и являются ответственными за высокие прочностные и пленкообразующие свойства латексного полимера А—Б. Структура ядро — оболочка подтверждается исследованием ползучести растворных и латексных пленок этого полимера при разных напряжениях (рис. 7). Видно, что при высоких напряжениях пленка из раствора сильнее деформируется, чем латексная, тогда как при малых напряжениях кривые ползучести меняются

местами: латексная пленка деформируется сильнее. Это можно объяснить тем, что при малом напряжении в первую очередь деформируется эластичная оболочка глобул композиционного полимера, тогда как при большом напряжении на него реагирует система в целом.

Из данных по равновесному набуханию пленок в воде следует, что латексные пленки А—Б и А+Б существенно меньше набухают, чем растворные, что свидетельствует о более плотной структуре латексного полимера.

Вид пленки	$А-Б_{лат}$	$А-Б_{раств}$	$А+Б_{лат}$	$А+Б_{раств}$
Равновесное набухание, %	32,7	176,0	34,2	173,0

Из изложенных выше данных вытекают новые возможности регулирования свойств полимерных пленок при использовании для получения полимеров метода эмульсионной полимеризации. Эти возможности вытекают из направленных морфологических и структурных изменений композиционных полимеров при последовательной полимеризации соответствующих мономеров. Описанные пути модификации структуры и свойств латексных пленок на основе бутилакрилата и метилметакрилата, по-видимому, будут эффективны и для других латексных систем.

Институт физической химии
АН СССР
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *D. Williams*, J. Elastoplast., *5*, 6, 1973.
2. *V. I. Yeliseyeva*, Brit. Polymer J., *7*, 33, 1975.
3. *Й. Яначек, В. И. Елисеева, И. Коларжик, В. Войта, Н. В. Титова*, Высокомолек. соед., *А19*, 2203, 1977.
4. *В. И. Елисеева, В. Ф. Малофеевская, А. С. Герасимова, Ю. А. Макаров, И. С. Измайлова, Г. Г. Орлова*, Высокомолек. соед., *А9*, 730, 1967.
5. *Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Грищенко, Р. А. Веселовский*, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 100, 101.
6. *G. L. Brown*, J. Polymer Sci., *22*, 423, 1956.
7. *С. С. Воюцкий*, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960, стр. 67.
8. *А. Е. Чалых*, Новое в методах исследования полимеров, «Знание», 1975, стр. 30.
9. *B. W. Brooks*, Brit. Polymer J., *3*, 269, 1971.
10. *Р. Хувинк, А. Ставерман*, Химия и технология полимеров, «Химия», 1965, стр. 167, 215, 233.

ON THE MORPHOLOGY AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF COMPOSITE LATEX POLYMERS

Eliseeva V. I., Titova N. V., Chalykh A. E., Slonimskii G. L.

Summary

Some new possibilities of controlling the film-forming and physico-mechanical properties of polymers by using various emulsion polymerization proceedures in their preparation are demonstrated as exemplified by three acrylate latex polymers of the same integral composition.