ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXI 1979 № 6

УДК 541.64:547.39

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛАТЕКСОВ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОКОВЫЕ АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Елисеева В. И., Тарасова С. П., Дабагова А. К.

Исследована эмульсионная сополимеризация этилакрилата с метакрилатметилтриэтоксисиланом и найдены условия получения устойчивых сополимерных латексов, содержащих от 1,6 до 8,7 мол.% кремнийсодержащего мономера. Изучены коллоидные свойства латексов, химическая структура образующихся сополимеров, структура и свойства латексных пленок, получаемых при разных условиях. Показано своеобразие морфологии сополимерных пленок, представляющих непрерывные сшитые структуры и высказано предположение о механизме пленкообразования из латексов изученного типа.

Модификация латексных полимеров различными функциональными группами с целью придания им новых свойств относится к одному из основных направлений развития латексной технологии. В частности, радикальная сополимеризация акриловых мономеров с метакрилатметилтриэтоксисиланом (МЭС) представляет интерес в связи с возможностью получения на этой основе технических материалов с ценными свойствами (гидрофобность, повышенная теплостойкость) [1, 2]. Кроме того, способность алкоксисилильных групп к гидролизу и конденсации, которая может реализоваться в процессе эмульсионной полимеризации в различной степени по объему и поверхности частиц, является основанием для предположения, что при высыхании латекса в комнатных условиях могут образовываться пленки сшитой структуры. Получение таких пленкообразователей относится к числу практически важных и нерешенных вопросов ввиду затруднения коалесценции латексных частиц (необходимой для образования сплошной и прочной пленки) в случае обычных сшитых полимеров [3], в которых плотность сшивки по объему и поверхности частиц существенно не различается.

В настоящей работе исследовали эмульсионную сополимеризацию этилакрилата (ЭА) и МЭС, взятых в различных соотношениях, и изучали свойства синтезированных латексов сополимеров и пленок, полученных на их основе.

Исходные вещества. Мономеры — технические продукты — очищали двукратной перегонкой под вакуумом. ЭА имел т. кип. 100–102°, n_D^{20} 1,405, d_4^{20} 0,9240 *г/см*^{3}; МЭС – т. кип. 90°/5 *тор*, n_D^{20} 1,420–1,425; d_4^{20} 1,0181 *г/см*^{3}. В качестве эмульгатора использовали эмульгатор смешанного типа С-10 (ТУП-141-70), в котором наряду с оксиэтилированными цепями содержатся сульфатные группы. Инициатор – персульфат аммония (ПСА) – продукт марки ч.д.а., дважды перекристаллизованный из бидистиллированной воды.

Сополимеризация. Эмульсионную сополимеризацию осуществляли в атмосфере аргона в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, делительными воронками и термометром. Синтез проводили с постепенной дозировкой компонентов с целью максимального устранения различий в распределении мономерных звеньев в макромолекуле и создания условий для плавного протекания процесса. Рецептура синтеза латексов представлена в табл. 1.

Сначала в реактор вводили часть растворов эмульгатора и ацетата натрия в воде; при достижении 80° добавляли часть раствора инициатора и начинали постепенно вводить оставшиеся компоненты: смеси мономеров, растворов эмульгатора с ацетатом натрия и инициатора. Слив продолжался четыре часа. После этого реакционную смесь перемешивали при этой же температуре до полной конверсии, которую определяли по сухому остатку латекса. Полученные сополимеры не растворялись в органических растворителях, т. е. во всех случаях в процессе синтеза образовывались полимеры сшитой структуры.

Методики исследования полученных латексов и пленок. Элементный состав сополимеров определяли сжиганием в кислороде навески коагулюма, полученного вымораживанием латекса и промытого дистиллированной водой до отсутствия в промывной воде реакции на ионы SO_4^{2-}. Содержание кремния рассчитывали по минеральному остатку.

Таблица 1

Соотношение компонентов, использованных при синтезе латексов

Компонент	Содержание, вес.%		
	латекс ЭМ-4	латекс ЭМ-10	латекс ЭМ-20
ЭА	23,63	22,16	19,70
МЭС	0,99	2,46	4,92
Эмульгатор С-10	1,23	1,23	1,23
$(NH_4)_2S_2O_8$	0,05	0,05	0,05
Регулятор pH – ацетат натрия	0,30	0,30	0,30
Вода	73,80	73,80	73,80

Для ИК-спектроскопии использовали таблетки с KBr.

Поверхностное натяжение латексов определяли методом отрыва кольца на приборе Дю-Нуи при температуре 22°. Размер латексных частиц определяли методом электронной микроскопии (электронный микроскоп УЭМВ-100В). Оттенение латексных частиц сополимеров проводили платиной на приборе ВУП-2К.

Для получения пленок толщиной 0,2 *мм* рассчитанные количества латекса выливали на горизонтально установленную тефлоновую кювету и высушивали при комнатной температуре. Полученные пленки далее выдерживали в вакууме в течение 2–3 суток. Часть пленок прогревали в течение часа при 170° с целью выяснения влияния термообработки на степень сшитости пленок.

Степень структурирования синтезированных сополимеров определяли по содержанию гель-фракции по методике, предложенной Алленом [4]. В качестве растворителя использовали этилацетат. Концентрацию поперечных связей и среднестатистическую величину отрезка цепи определяли из статистической теории набухания пространственных полимеров Флори [5, 6]. Термодинамический параметр взаимодействия полимер – растворитель для системы полиэтилакрилат – этилацетат был взят равным 0,48 [7, 8].

Набухание пленок в воде определяли гравиметрически, до равновесного значения. Теплостойкость пленок определяли на лабораторном приборе для термомеханических испытаний. Кривые ТГА получали на дериватографе.

В результате синтеза были получены латексы сополимеров ЭА с 4, 10 и 20% МЭС (обозначенные соответственно ЭМ-4, ЭМ-10, ЭМ-20) с мольным соотношением звеньев МЭС:ЭА=1:63, 1:24, 1:10. Содержание сухого остатка во всех латексах было близко к расчетному. Состав и коллоидно-химическая характеристика полученных латексов приведена в табл. 2.

Электронные микрофотографии частиц синтезированных латексов представлены на рис. 1. Как видно из табл. 2, размер частиц существенно уменьшается, а поверхностное натяжение латекса несколько возрастает при увеличении содержания МЭС в реакционной смеси до 6,5 мол.%. Известно, что силой, ограничивающей равновесное набухание латексных частиц в случае полимера сшитой структуры, являются межмолекулярные связи. Частота таких связей возрастает с увеличением содержания МЭС в сополимере, ввиду чего полимеризация должна протекать при этом в более мелких частицах, что, по-видимому, и является причиной наблюдаемого уменьшения размера частиц конечного латекса с увеличением содержания МЭС. Уменьшение размера частиц связано при данной концентра-

ции латекса с увеличением их суммарной поверхности в единице объема, что приводит к росту адсорбции эмульгатора и большему исчерпанию его из водной фазы. Это сказывается, соответственно, на увеличении поверхностного натяжения более высокодисперсного латекса сополимера с увеличенным содержанием МЭС.

Представленные на рис. 1 электронные микрофотографии частиц латексов наглядно демонстрируют влияние МЭС на их размер, а также жесткость. О последнем свидетельствует различная длина теней от частиц различных латексов при неизменном угле оттенения их платиной (рис. 1, *а* и *в*). Длина теней с повышением концентрации МЭС возрастает, что свидетельствует об уменьшении деформации шарообразных ла-

Таблица 2

Состав и коллоидно-химическая характеристика синтезированных латексов

Латекс	Содержание Si в сополимере, %		Содержание МЭС в сополимере, мол.%		Поверхностное натяжение латекса, *дин/см*	Диаметр частиц, *нм*
	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
ЭМ-4	0,43	<0,50	1,59	<1,86	37,0	220
ЭМ-10	1,06	0,96	4,07	3,65	38,0	200
ЭМ-20	2,15	1,66	8,72	6,54	41,3	88

тексных частиц при нанесении их на подложку. Таким образом, данные электронно-микроскопических исследований частиц латекса косвенно указывают на происходящее при сополимеризации с МЭС сшивание полимера, тем более плотное, чем больше содержание в нем функционального сомономера. ИК-спектр сополимерных пленок ЭМ-10 представлен на рис. 2. Наличие связи $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$ (полосы поглощения 1350—1000 $см^{-1}$) свидетельствует о прошедшем при эмульсионной сополимеризации процесса поликонденсации гидролизованных алкоксисилильных групп. Наличие небольшого пика в области 3450 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии свободных групп $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}(OH)$, что, по-видимому, связано со стерическими затруднениями, препятствующими достижению полноты поликонденсации этих групп, а также с присутствием в латексной пленке некоторого количества влаги (удерживаемой за счет эмульгатора и минеральных солей). Отсутствие двойных связей (полоса поглощения около 997 $см^{-1}$) подтверждает полноту процесса сополимеризации. Характеристика степени структурирования сополимерных пленок, полученных при высыхании латексов в комнатных условиях, и тех же пленок после прогревания их при 170° в течение 1 часа приведена в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что на плотность сшивания полимера существенно влияет содержание МЭС, температура сушки пленки и время хранения латекса. При содержании МЭС уже в количестве 1,6 мол.% происходит образование сшитого полимера. Это следует из высокого содержания в нем гель-фракции (95,24%). Очевидно, сшивание является результатом происходящего при полимеризации в водной фазе частичного гидролиза $-Si(OC_2H_5)_3$-групп сополимера и последующей их конденсации с образованием поперечных связей $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$ между макромолекулами (рис. 2). Конденсация, по-видимому, происходит как внутри частиц при

незначительном содержании в них воды, так и на границе с водной фазой до меньшего равновесного значения. При повышении концентрации МЭС в сополимере до 6,5 мол.% содержание гель-фракции изменяется мало (с 95,24 до 97,12%), но существенно увеличивается плотность сшивки: концентрация поперечных связей в 1 $см^3$ полимера возрастает при этом почти в 10 раз. Как видно из табл. 3, на степень сетчатости полимера в пленках оказывает влияние термообработка. При использованных условиях термообработки степень сшивки пленок возрастает в 2,5—5 раз, тогда как гель-фракция остается практически неизменной. Такой эффект может быть объяснен дальнейшим гидролизом и конденсацией групп

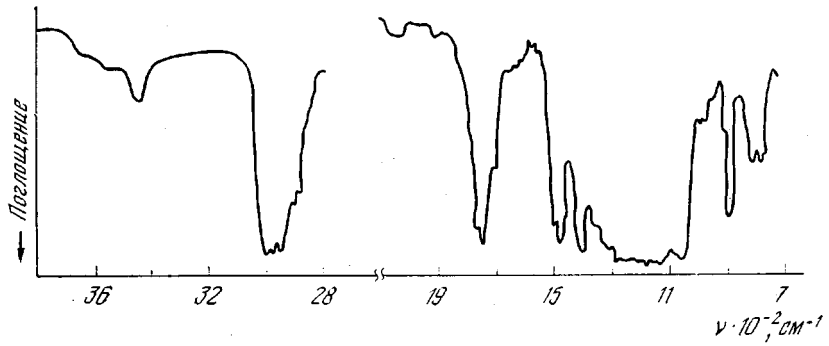

Рис. 2. ИК-спектр пленки латекса ЭМ-10

$-Si(OC_2H_5)_3$ (рис. 2) при высокой температуре, учитывая наличие в латексных пленках некоторого количества влаги. Степень и плотность сшивки данного сополимера возрастает при хранении латекса. Так, содержание гель-фракции и концентрация поперечных связей в пленках из свежеприготовленного латекса ЭМ-10 составляют соответственно 96,66% и $2,94 \cdot 10^{19}$, но эти значения возрастают до 97,00% и $4,62 \cdot 10^{19}$ в пленках, полученных из того же латекса, хранившегося в течение года. Аналогичное

Таблица 3

Характеристика степени структурирования сополимерных пленок

Сополимер	Температура формирования пленки, °С	Содержание гель-фракции, вес.%	Концентрация поперечных связей $N_c \cdot 10^{-19}$, $см^{-3}$	Среднестатистическая величина отрезка цепи $M_c \cdot 10^{-4}$	Равновесная степень водопоглощения, вес.%
ЭМ-4	22	95,24	0,67	5,140	15,15
То же	170	95,86	3,34	1,030	19,60
ЭМ-10	22	96,66	2,94	1,160	12,50
То же (выдержка 1 год)	22	97,00	4,62	0,746	6,95
То же	170	97,06	9,32	0,370	15,70
ЭМ-20	22	97,12	7,76	0,440	5,80
То же	170	97,24	18,00	0,190	8,00
поли-ЭА	22	--	--	--	152,00

явление — увеличение сшивания пленок при хранении сополимеров этилена с винилтриэтоксисиланом — наблюдали в работе [9], что объяснено протеканием дальнейших реакций гидролиза и конденсации алкоксисилильных групп при хранении сополимера. Таким образом, из полученных данных следует, что реакция конденсации алкоксисилильных групп полностью не проходит в условиях эмульсионной полимеризации и пленкообразования.

Из табл. 3 видно, что водопоглощение сополимерных пленок по сравнению с пленками поли-ЭА понижается в десять раз (со 152 до 15%) уже при введении 1,6 мол.% МЭС. Дальнейшее увеличение содержания МЭС до 6,5 мол.% не приводит к столь резкому эффекту — водопоглощение уменьшается при этом с 15 до 6% (содержание водорастворимых веществ в этих пленках приблизительно одинаково). Интересно отметить, что термообработка, несмотря на происходящее существенное увеличение плотности сшивки, приводит к некоторому повышению водопоглощения (табл. 3). Такое явление можно связать с разрыхлением физической структуры латексных пленок, происходящим при термообработке. По-видимому, основное влияние на водопоглощение оказывает факт уплотне-

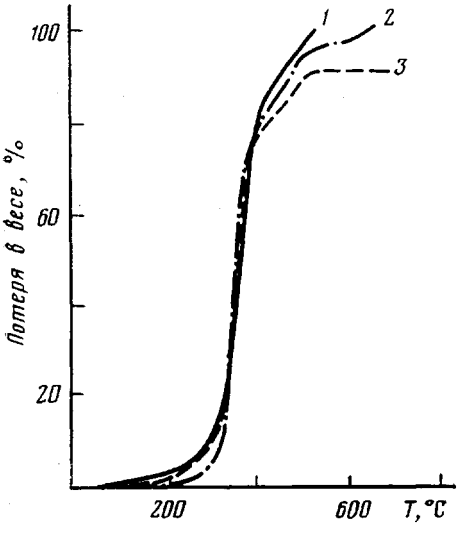

Рис. 3

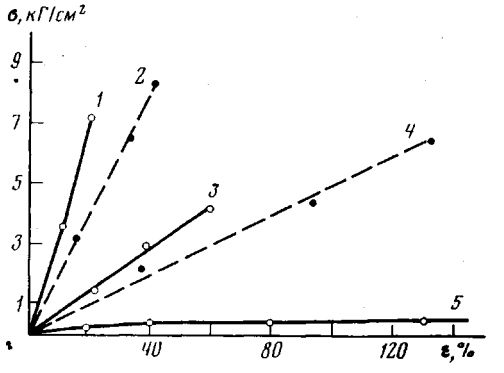

Рис. 4

Рис. 3. Кривые ТГА пленок латексов ЭМ-10 (*1*), поли-ЭА (*2*) и ЭМ-20 (*3*)

Рис. 4. Кривые растяжения пленок латексов:

1, *3* — не подвергнутые термообработке пленки латексов ЭМ-10, ЭМ-4; *2*, *4* — подвергнутые термообработке в течение 1 часа при 170° пленки латексов ЭМ-10, ЭМ-4; *5* — пленки латекса поли-ЭА

ния структуры полимера за счет сшивки, а гидрофобизация за счет силоксановых связей имеет второстепенное значение.

Исследование теплостойкости пленок показало, что уже при введении в поли-ЭА звеньев МЭС в количестве 1,6 мол.% деформация полностью отсутствует вплоть до температуры разрыва 277° (при напряжении 1,266 *кГ/см*²). Это является еще одним подтверждением сшитой структуры полученных полимеров.

Результаты термогравиметрических исследований сополимеров представлены на рис. 3; как видно, интенсивная потеря в весе начинается во всех случаях приблизительно при 300°. При потере в весе от 20 до 80% кривые для сополимеров ЭМ-10, ЭМ-20 и поли-ЭА практически совпадают, т. е. введение МЭС в полиэтилакрилат в использованных соотношениях не оказывает заметного влияния на термостойкость.

На рис. 4 показаны кривые «напряжение — деформация» пленок сополимеров ЭМ-4, ЭМ-10, высушенных в комнатных условиях и после термообработки при 170°. В качестве эталонной приведена кривая «напряжение — деформация» для гомополимера ЭА, полученного в аналогичных условиях. Видно, что полиэтилакрилат находится при комнатной температуре в состоянии вязкого течения; при введении в полимер возрастающего количества МЭС прочность пленок увеличивается, как и должно

быть при сшивании аморфных неориентированных полимеров. У термообработанных пленок разрывные напряжения и деформации выше, чем у высушенных в комнатных условиях, что связано с углублением процесса коалесценции частиц и продолжением конденсации гидролизованных алкоксисилильных групп как внутри латексных частиц, так и в их периферийных участках; пленку сополимера, содержащую 6,5 мол.%, испытать не удалось, так как она растрескалась при высыхании.

О механизме пленкообразования из синтезированных латексов можно судить по электронным микрофотографиям угольно-платиновых реплик с поверхности полученных в комнатных условиях пленок. Наблюдаемая при этом картина пленкообразования весьма своеобразна.

Видно, что при наименьшем содержании МЭС в сополимере (рис. 5, *а*) имеется четкая граница между очертанием глобул и непрерывной матрицей, в которую они включены; аналогичная картина наблюдается и для сополимера ЭМ-10 с увеличенным содержанием звеньев МЭС; в случае же латекса непленкообразующего сополимера ЭМ-20 с наибольшим содержанием звеньев МЭС цементирующая матрица между глобулами практически отсутствует и частицы сохраняют свою первоначальную форму; при получении реплик они вырываются из пленки (рис. 5, *б*) подобно тому, как наблюдалось в работе [3] в латексных пленках сополимера бутадиен-стирола, сшитого дивинилбензолом (рис. 5, *в*).

Таким образом, в рассматриваемом случае отсутствует картина, характерная для обычных пленкообразующих латексов, когда частицы сначала под влиянием капиллярного давления принимают гексагональную упаковку, а затем границы между ними постепенно сглаживаются в результате взаимодиффузии макромолекул [3]. По-видимому, в рассматриваемом случае степень структурирования полимера в сердцевине и периферийной части глобул различна; в процессе высыхания латекса менее плотно сшитые участки макромолекул в периферийной области способны диффундировать в соседние частицы, образуя между ними непрерывную фазу. При испарении воды плотность сшивания в этой области частиц возрастает за счет дальнейших процессов поликонденсации, что и приводит к высокой степени сшивки (высокому содержанию гель-фракции — табл. 3) в высушенной пленке. Сердцевина глобул, где высокая плотность сшивки достигается уже в процессе эмульсионной полимеризации, не деформируется. Это приводит к специфической физической структуре пленок сополимеров с метакриловым мономером, содержащим алкоксисилильные группы (рис. 5, *а*), внешне напоминающей структуру композиционного полимера «ядро — оболочка».

При высоком содержании звеньев МЭС полимер по всему объему частиц сшит настолько плотно, что коалесценция последних (за счет взаимодиффузии полимерных цепей) затруднена и они сохраняются практически неизменными.

Таким образом, в результате настоящей работы были найдены условия получения коллоидно-устойчивых латексов эмульсионной сополимеризацией алкилакрилата с различным количеством метакрилатметилтриэтоксисилана (до 30%). Показано, что введение в полимер боковых алкоксисилильных групп, химически взаимодействующих с водной фазой, оказывает, с одной стороны, большое влияние на коллоидные свойства латекса; с другой стороны, гидролиз и конденсация алкоксисилильных групп в процессе полимеризации сообщает латексам способность при высыхании в комнатных условиях образовывать пленки, сшитые химическими связями, в отсутствие агента сшивки.

Изученный тип латексов полимеров, содержащих боковые алкоксисилильные группы, может служить моделью для развития технологии получения водоразбавляемых пленкообразователей, образующих при высыхании на холоду пленки сшитой структуры.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. М. Самойлов, К. А. Андрианов, Л. Н. Юдкина,* Пласт. массы, 1967, № 5, 45.
2. Пат. США 3706697, 1972.
3. *Vanderhoff,* Brit. Polymer J., 1970, 164, 170.
4. *П. В. Аллен,* Сб. Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 27.
5. *T. Orofino, P. Flory,* J. Chem. Phys., *26*, 1067, 1957.
6. *М. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков,* Высокомолек. соед., *7*, 1981, 1965.
7. *С. Мурои, Д. Номура,* Коге кагаку дзасси, *69*, 1534, 1966.
8. *J. E. Hansen,* J. Polymer Sci., *7*, 77, 1951.
9. *С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский,* Высокомолек. соед., *A14*, 598, 1972.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF LATEXES OF ACRYLIC COPOLYMERS WITH SIDE ALKOXYSILYL GROUPS

Eliseeva V. I., Tarasova S. P., Dabagova A. K.

Summary

The emulsion polymerization of ethylacrylate with methacrylate methyltriethoxysilane is studied and the conditions of obtaining stable copolymer latexes containing from 1.6 to 8.7 molar % of silicone monomer are found. The colloid properties of latexes, the chemical structure of the polymer being formed, the structure and properties of latex films obtained under different conditions, are studied. The peculiarity of the morphology of copolymer films that represent continuous cross-linked structures is shown, and the mechanism of film formation from latexes of the studied type is proposed.