

УДК 541(64+183.12)

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
И АКРИЛАТНЫХ ЛАТЕКСОВ**

**Шалбаева Г. Б., Николаева Т. В., Мильченко Е. Н.,
Калюжная Р. И., Зезин А. Б.**

Изучены возможности получения полимерных смесей полиэлектролитных комплексов и латексов эластомеров. Показано, что при образовании смеси параллельно идут реакции между полиэлектролитами и взаимодействие поликомплексов с частицами латексов. Установлено, что исследуемые смеси гетерогенны и полимерные компоненты несовместимы. Особенностью смесей поликомплекс - латекс является электростатическое взаимодействие между частицами различных фаз. Изучены механические свойства смесей различного состава. Обнаружено обращение фаз в системе, происходящее при относительно невысоких содержаниях поликомплекса в смеси.

В последние двадцать лет были созданы новые полимерные материалы на основе продуктов взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов — полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Эти материалы вызывают интерес и в настоящее время благодаря уникальным свойствам ПЭК [1—4]. В последнее время получили развитие исследования в области химической модификации этих макромолекулярных соединений, которая, например, осуществляется заменой определенной части межмолекулярных солевых связей на ковалентные [5]. Это позволяет в первую очередь повысить химическую устойчивость ПЭК по отношению к действию водных растворов кислот, щелочей и солей. При этом удается также улучшить целый ряд физико-механических показателей ПЭК [6]. Одним из современных и перспективных путей модификации свойств полимеров является создание композиционных материалов на основе смесей полимеров. Эти вопросы применительно к ПЭК практически не освещены в литературе, за исключением рассмотренных в работе [7], в которой получены смеси ПЭК и латексов эластомеров и изучены их некоторые свойства.

В качестве компонентов полимерной смеси использовали ПЭК поликариловой кислоты (ПАК) и полимерных аминов (полиэтиленамина (ПЭИ) и поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПА)) и акриловые латексы различного состава.

В работе использовали промышленные образцы ПАК (г. Дзержинск) с $\bar{M}_v = 6 \cdot 10^5$ и разветвленный ПЭИ марки «Polymin P» (ФРГ) с $\bar{M}_w = 6 \cdot 10^4$, а также акриловые латексы МБМ-3 (Л-II) и МБМ-5с (Л-III) (г. Дзержинск).

Акриловый латекс МБМ (Л-I) получали по следующей методике.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и трубкой для подачи азота, помещали 570 г дистиллированной воды, 6 г лаурилсульфата натрия и нагревали до 85°. Затем в колбу загружали раствор 0,04 г надсернокислого калия в 10 мл воды и в течение 2 ч из капельной воронки дозировали мономерную смесь — 126 г бутилакрилата (БА) и 74 г метилметакрилата (ММА). Затем снова добавляли раствор, содержащий 0,04 г надсернокислого калия в 10 мл воды. Смесь полимеризовали в течение 2,5 ч при 85°, после чего температуру реакционной смеси поднимали до 95°, добавляли раствор 0,02 г надсернокислого калия в 10 мл воды и выдерживали еще 2 ч (степень конверсии 99,5%, размер частиц латекса, определенный нефелометрически [8], 500 Å).

Состав латексов: МБМ (Л-I) — 63% БА, 37% MMA; МБМ-3 (Л-II) — 62% БА, 35% MMA, 3% МАК¹; МБМ-5с (Л-III) — 55% БА, 40% MMA, 5% МАК.

¹ Метакриловая кислота.

ПА получали радикальной полимеризацией диметиламиноэтилметакрилата в 50%-ном растворе в бензоле в присутствии ДАК (0,26% от веса мономера) при 65° в течение 36 ч. Полученный полимер переосаждали гексаном из раствора в бензоле, затем лиофильно высушивали ($\bar{M}_w = 5 \cdot 10^5$).

Температуры стеклования определяли методом диэлектрических потерь на приборе с четырехплечевым мостом Шеринга (мост типа МАЕ-1) при частоте 1000 Гц. Динамометрические испытания пленок осуществляли в условиях одноосного растяжения на динамометре типа «Поляни». Растяжение образцов проводили с постоянной скоростью 34,28 мм/мин при 19–21°.

Выбор приемов для получения смесей полимеров, одним из компонентов которых является ПЭК, оказывается весьма ограниченным. В первую очередь это обусловлено свойствами самих ПЭК, которые в воздушно-сухом состоянии представляют собой стекла. Стеклообразное состояние сохраня-



Рис. 1

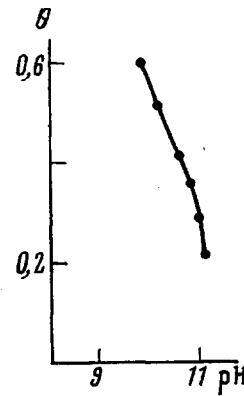


Рис. 2

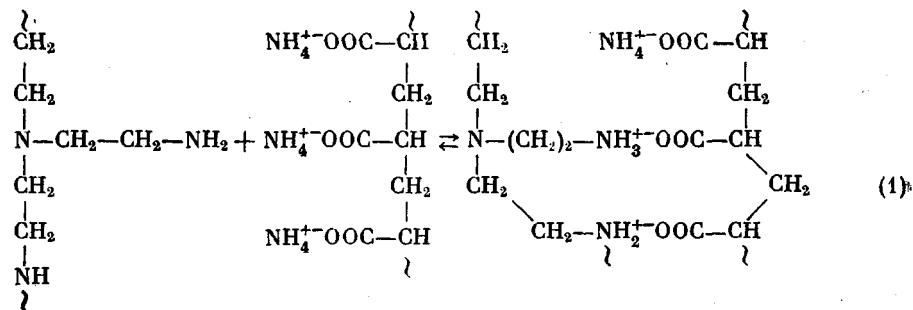
Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПЭИ (1), ПАК (2) и смеси ПАК-Na – ПЭИ (3). Концентрация полиэлектролитов 0,005 н., концентрация HCl 0,1 н.

Рис. 2. Зависимость степени превращения θ от pH для реакции ПАК-Na – ПЭИ

ется вплоть до температуры химического разложения [1]. Поэтому обычно применяемые методы прямого смешения полимеров вязко-текучем состоянии здесь не применимы.

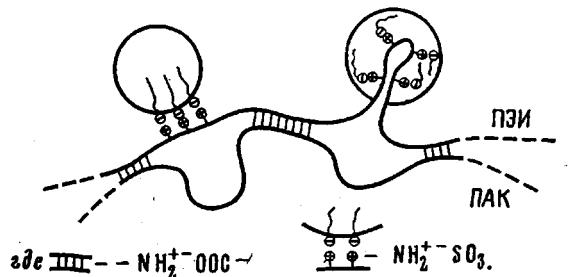
В данной работе для получения однородных пленок из смесей ПЭК и латексов эластомеров использовали методы, основанные на приготовлении смесей латекса и полиэлектролитных компонентов, образующих ПЭК, в экранирующем растворителе. Этот прием очень похож на использованный нами ранее при получении пленок из ПЭК, образованных слабыми полиэлектролитами, и отличается только тем, что к системе добавлен латекс [3]. Смешение полиэлектролитов (ПАК и ПЭИ или ПАК и ПА), взятых в стехиометрических соотношениях, и латекса проводили в 5%-ном водном растворе аммиака, имеющем $\text{pH} > 12$. В такой системе полиэлектролиты не взаимодействуют друг с другом, однако по мере испарения аммиачного раствора и понижения в результате этого pH среды между макромолекулами химически комплементарных полиэлектролитов образуются солевые связи. Количество межмакромолекулярных солевых связей увеличивается по мере понижения pH, как это видно из кривых потенциометрического титрования водных растворов смесей полиэлектролитов ПАК и ПЭИ (рис. 1) и рассчитанных на основании этих данных профилей реакции, т. е. из зависимости θ от pH (рис. 2), где θ — глубина превращения

в реакции, схематически представленной ниже



Результаты исследования реакции между ПАК и ПА приведены в работах [9, 10].

Для стабилизации латексов использовали жирные сульфоновые кислоты. Некоторые из латексов содержали в своем составе также остатки метакриловой кислоты. Таким образом, на поверхности латексных частиц находятся отрицательно заряженные группы. Это, в свою очередь, означает, что цепи полиоснований ПЭИ и ПА способны реагировать не только с противоположно заряженными цепями аммонийной соли ПАК, но и с поверхностью частиц латекса, причем последняя реакция может быть представлена схемой, аналогичной (1). Благодаря этому в системе, содержащей два полиэлектролита и заряженный латекс, возможно образование сложных комплексных частиц, включающих все три компонента



В такие частицы могут быть включены ПЭК, являющиеся продуктами незавершенных реакций, в которых находится значительное количество разобщенных звеньев, в том числе принадлежащих цепям полиоснования. ПЭК — продукты завершенных реакций — также способны взаимодействовать с частицами латекса, ибо в них содержатся последовательности разобщенных звеньев, включенные в дефекты структуры [11]. Очевидно, что реакция между полиэлектролитами и взаимодействие полимерных оснований с частицами латекса осуществляются параллельно, однако установить, как соотносится количество связей, образуемых полиоснованием с линейным полианионом и с латексом при различных значениях pH, в настоящее время не представляется возможным.

В выбранных в работе условиях смешения полиэлектролитов (3%-ные водные растворы) и латекса (15%-ный латекс в 5%-ном водном растворе аммиака) получаются устойчивые коллоидные системы. При испарении растворителя происходят указанные выше ионные реакции и, наконец, образуется пленка, которая содержит ПЭК, продукт завершенной реакции, и латекс (весовое содержание латекса можно изменять в пределах от 0 до 100%).

Полученные полимерные смеси по существу представляют собой композиционные материалы, свойства которых определяются свойствами отдельных компонентов, составом фаз и характером сопряжения их в смеси. Совместимость ПЭК и эластомеров устанавливали, определяя количество и положение температурных переходов [12]. Для определения температур стекловидного состояния смесей и отдельных компонентов применяли метод измерения диэлектрических потерь. На рис. 3 изображена температурная зависи-

мость тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ для смесей полиэлектролитного комплекса ПАК — ПЭИ и латекса Л-II различного состава и самого латекса. Максимум $\operatorname{tg} \delta$ в температурном интервале $-8 - -15^\circ$ свидетельствует о наличии в смеси фазы сополимера МБМ-3, имеющего $T_c = -10^\circ$. T_c фазы ПЭК, как указано ранее, лежит выше температуры термического разложения ПЭК ($> 200^\circ$). Таким образом, на графиках зависимости $\operatorname{tg} \delta - T^\circ$ смесей всех составов наблюдается температурный переход, практически совпадающий с T_c латекса. Это свидетельствует о

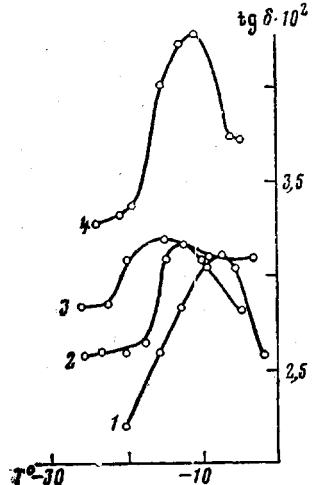


Рис. 3

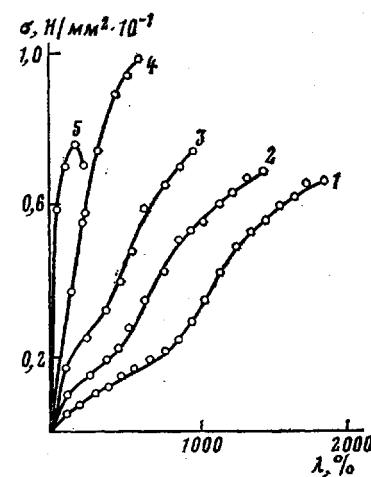


Рис. 4

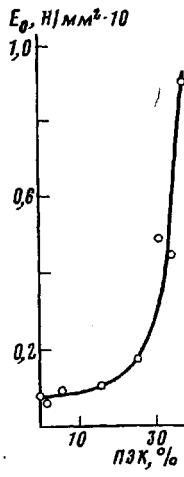


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для пленок ПАК - ПЭИ - Л-II с содержанием ПЭК 0 (1), 25 (2), 50 (3) и 75% (4)

Рис. 4. Кривые растяжения пленок ПАК - ПЭИ - Л-II с содержанием ПЭК 1 (1), 5 (2), 25 (3) и 30 (4), 36% (5)

Рис. 5. Зависимость начального модуля E_0 от содержания ПЭК в пленках ПАК - ПЭИ - Л-II

тетерогенности исследуемой смеси и несовместимости полимерных компонентов.

Исключительно важным при описании состояния смеси полимеров является характер распределения фаз. Один из эффективных подходов к изучению фазовой структуры смесей — исследование их механических свойств. Этот анализ значительно облегчается, если модули соответствующих фаз заметно различаются. Тогда в области инверсии фаз наблюдаются значительные изменения механических свойств композиции. Полимерные смеси, исследуемые в данной работе, как раз относятся к такого рода системам. Так, сополимер МБМ-3, образующий латекс, является при нормальных условиях типичным эластомером ($T_c = 10^\circ$) и имеет начальный модуль $E_0 = 0,1 \cdot 10^{-2}$ кГ/мм² (E_0 определяли как угловой коэффициент начального прямолинейного участка кривой растяжения). Второй компонент (ПЭК) во всем интервале температур в воздушно-сухом состоянии стеклообразен и имеет $E_0 \approx 200$ кГ/мм².

На рис. 4 приведены кривые растяжения пленок, приготовленных из смесей полиэлектролитного комплекса ПАК — ПЭИ и латекса Л-II различного состава. Напряжение σ рассчитывали на начальное поперечное сечение образца. Прочностные свойства образцов характеризовали величинами E_0 , измеренными при постоянной скорости растяжения, равной 34,28 мм/мин. Относительная влажность, при которой проводили измерения, равна $\sim 0\%$ (пленки перед измерением выдерживали в течение суток в экскаторе над серной кислотой).

Как видно из рис. 3, при содержании ПЭК в полимерной смеси до 5% деформационно-прочностные кривые имеют характерную для каучуков S-образную форму. В этой области составов кривые растяжения имеют

низкие значения E_0 и значительные величины деформации (1000–1500%). При дальнейшем увеличении содержания ПЭК в смеси (до 30%) вид кривой растяжения изменяется, и она становится типичной для усиленных каучуков. Значения E_0 при этом меняются мало, однако наблюдается значительное уменьшение разрывных удлинений. Дальнейшее увеличение содержания ПЭК от 30 до 40% резко изменяет вид кривой растяжения. На ней появляется пик перенапряжения. В этом же интервале составов наблюдается резкий рост E_0 . Смесь, содержащая ≥40% ПЭК, ведет себя как хрупкое стеклообразное тело.

Таким образом, свойства композиции, количество ПЭК в которой меньше 30%, определяются свойствами эластичной матрицы — сополимера МБМ-3, а ПЭК является дисперсной фазой. При содержании ПЭК ≥40% свойства полимерной смеси определяются свойствами стеклообразной матрицы, т. е. ПЭК, дисперсной фазой в такой смеси является эластомер. Переход из одного состояния в другое сопровождается резким изменением свойств пленок. Зависимость E_0 от состава смеси, приведенная на рис. 5, отражает обращение фаз, происходящее при изменении соотношения в смеси латекса и ПЭК, и характерна для гетерофазных смесей несовместимых полимеров [13, 14].

Переход из хрупкого состояния в эластичное (и наоборот) наблюдается в узком интервале изменения составов смеси (<10%), (рис. 5) и для всех исследованных систем происходит при относительно невысоких содержаниях ПЭК в смеси. Это согласуется с предложенной выше картиной формирования композиционного материала, включающей представления об образовании смешанных комплексных частиц в процессе испарения растворителя. ПЭК высаживается на поверхности частиц латекса, имеющих заранее заданный размер; его количество, необходимое для образования непрерывной фазы, может оказаться меньше, чем содержание в смеси латекса, если частицы последнего достаточно крупные.

Представленная выше картина поведения смесей латексов и ПЭК на основе ПАК и ПЭИ сохраняется и в случае смесей, образованных теми же латексами и другим ПЭК на основе ПАК и ПА.

Содержание ПЭК в смесях ПЭК — латекс, при котором смеси становятся хрупкими, составляет ≥30 для ПАК — ПЭИ — Л-І, ≥40 для ПАК — ПА — Л-І, ПАК — ПЭИ — Л-ІІ и ≥50 вес.% для ПАК — ПЭИ — Л-ІІІ.

Видно, что увеличение ММ мономерного звена полиоснования при замене ПЭИ на ПА приводит к смещению интервала состава смесей, в котором происходит инверсия фаз. Чтобы фаза ПЭК оказалась непрерывной, необходимо ввести большее количество ПЭК, который содержит ПА. Это также хорошо согласуется с представлениями об электростатическом взаимодействии частиц латекса и ПЭК, приводящем к возникновению сложных комплексных частиц, изображенных выше. Изменение содержания ПЭК, при котором смесь становится хрупкой, наблюдается при введении в акрилатные латексы карбоксильных групп. Так, при использовании сополимеров БА и ММА, содержащих 3% метакриловой кислоты, количество вводимого в смесь ПЭК увеличивается на 10%, а 5% МАК — на 20%.

Таким образом, в данной работе описано получение и свойства гетерофазных смесей эластомеров и полизелектролитных комплексов, важной особенностью которых является электростатическое взаимодействие между частицами различных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bixler H. J., Michaels A. S. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1969, v. 10, p. 765.
2. *Lysaght M. J. Ionic Polymers*, 1975, v. 6, p. 281.
3. *Калюжная Р. И., Рудман А. Р., Венгерова Н. А., Разводовский Е. Ф., Эльцефон В. С., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2786.*
4. *Калюжная Р. И., Волынский А. Л., Рудман А. Р., Венгерова Н. А., Разводовский Е. Ф., Эльцефон В. С., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 71.*
5. *Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.*

6. Комаров В. С., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1629.
7. Пат. 3 467 604 (США), 1969.
8. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ. М.: Высшая школа, 1976, с. 46.
9. Зезин А. Б., Луценко В. В., Рогачева В. Б., Алексина О. А., Калюжная Р. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 772.
10. Калюжная Р. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975. 122 с.
11. Харенко О. А., Харенко А. В., Касацкин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2726.
12. Годовский Ю. К., Бессонова Н. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2293.
13. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия; 1980. 296 с.
14. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Мир, 1979. 440 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.XI.1982

**CONDITIONS OF FORMATION AND PROPERTIES OF POLYMER
MIXTURES OF POLYELECTROLYTE COMPLEXES
AND ACRYLATE LATEXES**

*Shal'baeva G. B., Nikolaeva T. V., Mil'chenko Ye. N.,
Kalyuzhnaya R. I., Zezin A. B.*

S u m m a r y

The possibilities of preparation of polymer mixtures of polyelectrolyte complexes and latexes of elastomers have been studied. The formation of a mixture was shown to be accompanied by simultaneous proceeding of reactions between polyelectrolytes and interaction of polycomplexes with particles of latexes. The heterogeneity of studied mixtures and incompatibility of polymer components were established by scanning calorimetry and dielectric loss methods. The electrostatic interaction between particles of different phases is a feature of polycomplex - latex mixtures. The mechanical properties of mixtures of various composition were studied. The phase inversion proceeding at relatively low contents of polycomplex in the mixture was observed.