

УДК 541.64:539.2

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРА ПРИ ЛАТЕКСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Елисеева В.И., Герасимова А.С., Француз З.С.,
Титова Н.В., Афанасьева Н.В., Борисова Т.И.*

На примере акриловых соединений показаны пути направленного регулирования структуры полимера и морфологии частиц при латексной полимеризации мономерных композиций. Приведены данные, свидетельствующие об образовании частиц конечного латекса в результате флокуляции первичных частиц. Эта закономерность использована для заданного изменения химического состава полимера в первичных частицах и частицах конечных латексов посредством выбора сочетания и степени конверсии мономеров, вводимых на разных стадиях полимеризации. С помощью метода диэлектрической релаксации установлена зависимость морфологии полимера от способа проведения полимеризации данной композиции мономеров. При использовании одной и той же рецептуры синтезированы латексы, образующие пленки с широким диапазоном физико-химических свойств.

С целью получения латексных полимеров с нужными свойствами на практике часто используют композиции, состоящие из нескольких мономеров. Выбором соответствующих мономеров достигают наряду с экономической целесообразностью необходимые физико-механические, адгезионные, декоративные и другие эксплуатационные свойства полимеров. Обычный способ получения пленкообразующих латексов на основе мономерных композиций — сополимеризация, осуществляемая посредством одновременного введения в реакционную систему мономеров в заданном соотношении. Структура образующегося при этом полимера определяется реакционной активностью выбранных мономеров и их относительной растворимостью в воде. Обычно мономеры и условия реакции выбирают таким образом, чтобы образовался статистический сополимер [1]. Однако используя своеобразие процесса образования макромолекул в латексных частицах, можно регулировать структуру полимера и таким образом влиять на его свойства. Ввиду ограниченного ассортимента мономеров, доступных для латексной полимеризации, выяснение способов такого регулирования представляет помимо научного и практический интерес.

Образование во многих реальных системах частиц конечного латекса в результате флокуляции первичных частиц [2] создает возможность влиять на структуру и морфологию конечного полимера посредством регулирования химического состава полимера в первичных частицах и образования между ними переходных полимерных слоев промежуточного химического состава [3–5].

В данной работе на примере широко распространенной композиции мономеров акрилового ряда изучено влияние последовательности их введения в реакционную систему на механизм образования частиц, структуру и морфологию полимера и выяснена связь этих факторов с физико-механическими свойствами образующихся из латекса пленок.

Для синтеза латексов был использован один и тот же рецепт; условия полимеризации были одинаковыми. Содержание компонентов во всех сопоставляемых опытах следующее: 62 вес. ч. метилакрилата (МА), 35 вес. ч. бутилакрилата (БА), 3 вес. ч. метакриловой кислоты (МАК), 0,072 вес. ч. персульфата аммония, 4 вес. ч. эмульгатора С-10 и 150 вес. ч. воды. Процедура синтеза латексов не отличалась от технологии, принятой на производстве. Вначале в реактор заливали воду (95% от рассчитанного

объема). Затем, при температуре полимеризации (353 К), в реактор, снабженный двумя дозаторами, постепенно вводили раствор инициатора в 5% объема оставшейся воды и мономер с растворенным в нем эмульгатором. Скорость подачи обоих растворов рассчитывали таким образом, чтобы соотношение реагирующих компонентов в реакторе соответствовало расчетному. При двухстадийном процессе продолжительность полимеризации во второй стадии составляла 40 мин. В течение всего процесса реакционная смесь перемешивалась рамкой мешалкой. Свойства латексов регулировали посредством изменения последовательности введения мономеров в реакционную систему следующим образом.

Латекс А: введение всех мономеров в заданном соотношении в течение 2 ч, конверсия 99,9%.

Латексы Б: введение мономеров в две стадии. Б-1: первая стадия – введение МА в течение 30 мин, конверсия 97%; вторая стадия – введение БА: МАК (91,1:7,9) в течение 30 мин, общая конверсия 99%. Б-2: первая стадия – введение МА в течение 30 мин, конверсия 96,0%; вторая стадия – одновременное введение БА: МАК (92,1:7,9), общая конверсия 99%. Б-3: первая стадия – введение МА: МАК (95,4:4,6) в течение 30 мин, конверсия 97%; вторая стадия – одновременное введение БА, общая конверсия 100%. Б-К: то же, что в опыте Б-3, но в рецепте не содержалось МАК.

Латексы В представляли собой смеси латексов, полученных в одну стадию, контрольные к латексам Б-1 и Б-3. Смеси составляли с таким расчетом, чтобы их интегральный состав соответствовал двухстадийным латексам серии Б. В-1 (контрольный к Б-1): смесь латекса В₁-1, полученного полимеризацией МА и латекса В₂-1, полученного полимеризацией БА: МАК (92,1:7,9); В-3 (контрольный к Б-3): смесь латекса В₁-3, полученного полимеризацией МА: МАК (95,4:4,6) и латекса В₂-3, полученного полимеризацией БА.

Механические свойства пленок изучали после высушивания латексов в комнатных условиях и последующего вакуумирования при комнатной температуре; их характеризовали кривыми напряжение – деформация при 293 К на усовершенствованном приборе типа Поляни с автоматической записью.

По экспериментальным кривым рассчитывали (как среднее из семи измерений) предел прочности и разрывное удлинение. Сопротивление деформации оценивали в расчете на усредненное поперечное сечение с учетом удлинения образца. Максимальная относительная ошибка семи измерений при доверительной вероятности 0,95 составляет 12%.

О морфологии полимера судили по результатам исследования диэлектрической релаксации. Температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ изучали при частоте $f=1$ кГц. Образцы для исследований были приготовлены из серии латексов данного мономерного состава и латексов ПМА (В₁-1) и П(БА – МАК) (В₂-1) в виде пленок, высущенных в вакууме в течение 170–200 ч при комнатной температуре. При диэлектрических измерениях использовали прижимные электроды. Все измерения проведены в атмосфере осущенного воздуха. Перед измерениями образцы выдерживали в вакууме в течение 4 ч при комнатной температуре.

Электронно-микроскопические фотографии латексных частиц получали на электронном микроскопе марки УМВ-100 В.

Физико-химические свойства синтезированных латексов приведены в таблице. Видно, что латексы А, Б-1, Б-2, Б-3 одного и того же интегрального состава заметно различаются по физико-химическим свойствам (степени дисперсности, устойчивости в процессе полимеризации и поверхностному натяжению). Это может быть связано с различием в химической природе поверхности частиц на разных стадиях полимеризации. Так, из значений параметров Q и e для МА, БА, МАК [6], учитывая малую долю МАК, постепенное введение мономеров в реакционную смесь и то, что МАК на границе вода – алкилакрилат при использованных значениях pH распределяется преимущественно в мономерной фазе [7], можно полагать, что

Физико-химические свойства латексов

Латекс	Концентрация латекса, %	Коагулум, % от мономера	Остаточный мономер, %	pH	D*, нм	σ , мДж/м ²
А	40,3	0,0	0,5	2,75	154	38,0
Б-1	39,1	1,0	1,0	2,78	147	43,5
Б-2	38,9	2,3	0,5	2,75	162	40,9
Б-3	40,2	0,0	0,0	2,72	162	40,0
Б-К	39,2	1,0	0,3	2,72	180	40,2
В ₁ -1	39,3	0,7	0,3	2,82	130	37,6
В ₂ -1	40,7	0,2	0,5	2,95	225	36,7
В ₁ -3	28,2	0,0	0,3	—	140	35,6
В ₂ -3	31,0	7,0	2,0	2,82	225	48,4

* Диаметры частиц определены методом светорассеяния.

на всех стадиях синтеза латекса А образуется статистический сополимер. С другой стороны, при синтезе латексов серии Б и В химический состав полимера и соответственно природа поверхности частиц на разных стадиях полимеризации изменяются и отличаются от таковых по сравнению с латексом А.

На рис. 1—4 приведены электронные микрофотографии частиц на разных стадиях синтеза латексов Б-1, Б-2, Б-3 и Б-К. Из микрофотографии видно, что во всех случаях во второй стадии полимеризации образуются новые, более мелкие (менее устойчивые), частицы, которые флокулируют с частицами первого, затравочного, латекса. Это наблюдается и при постепенном (опыт Б-1) и при одновременном (опыты Б-2, Б-3, Б-К) введении мономеров. Образование новых частиц не связано с наличием в этой стадии МАК — мономера, неограниченно растворимого в воде: новые частицы образуются также в ее отсутствие (рис. 4, опыт Б-К). Однако метод введения мономерной смеси, содержащей МАК, влияет на механизм образования частиц. Так, при постепенном введении БА — МАК в затравочный латекс новые частицы образуются постепенно и по мере образования флокулируют с затравочными частицами (рис. 1, опыт Б-1). Микрофотографии на рис. 1, б, в отчетливо демонстрируют процесс флокуляции, не сопровождающийся коалесценцией частиц, связанной с межчастичной диффузией макромолекул. Коалесценция происходит на более поздних стадиях, при полимеризации остаточного мономера, абсорбированного частицами (рис. 1, г).

При одновременном (не постепенном) введении полного количества тех же мономеров БА — МАК в затравочный латекс, когда в водной фазе создается повышенная концентрация МАК, сразу образуется множество мелких частиц (рис. 2, б, опыт Б-2) в результате увеличения скорости инициирования персульфатом полимеризации МАК в водном растворе. Образовавшиеся частицы обогащенного МАК сополимера быстро флокулируют с частицами затравочного латекса (рис. 2, в, г); рост последних происходит за счет флокуляции с новыми частицами, состоящими в основном из ПБА (ввиду расхода МАК в начале второй стадии). Гибкие цепи ПБА быстрее дифундируют в затравочные частицы, что затушевывает картину флокуляции; о ней можно все же судить по неправильной форме частиц на микрофотографиях. Зарождение новых частиц во второй стадии происходит, по-видимому, во всех случаях в водном растворе (при выбранном методе синтеза латексов мицеллы отсутствуют), в результате инициирования персульфатом молекулярно растворенных в воде мономеров: растворимость в воде наиболее гидрофобного из использованных мономеров — БА при 293 К равна 0,32%.

Аналогичный (флокуляционный) механизм образования частиц в присутствии затравочного латекса наблюдали в работе [8] при изучении безэмульгаторной полимеризации стирола.

На рис. 5 представлена кинетика изменения размера и числа частиц во второй стадии полимеризации в опытах Б-1, Б-2 и Б-К по данным электронной микроскопии¹. Видно, что общее число частиц, несмотря на происходящую флокуляцию, мало изменяется. Это позволяет сделать вывод о том, что основным механизмом роста частиц является гетерофлокуляция частиц, образующихся во второй стадии, осаждающихся на поверхности более крупных, более устойчивых, частиц затравочного латекса так, что общее число последних остается практически постоянным. Таким образом, частицы конечных двухстадийных латексов серии Б имеют структуру «ядро — оболочка», а образующиеся при их коалесценции пленки представляют собой микрокомпозиционный полимер, состоящий из матрицы, образованной из оболочки частиц и дисперсной фазы — частиц затравочного латекса. Пленки, полученные из таких латексов, будут отличаться по свойствам от пленок серии В из смесей соответствующих латек-

¹ При расчете числа частиц их деформацию при препарировании на подложке не учитывали; предполагали, что это не окажет влияния на установление закономерности изменения числа частиц в ходе процесса.

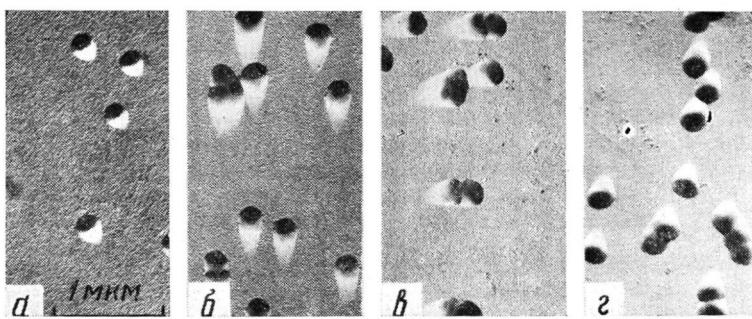


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц латекса Б-1 (отбор проб в процессе синтеза): *а* – конец первой стадии; *б* – *г* – вторая стадия через 20, 35 и 40 мин соответственно

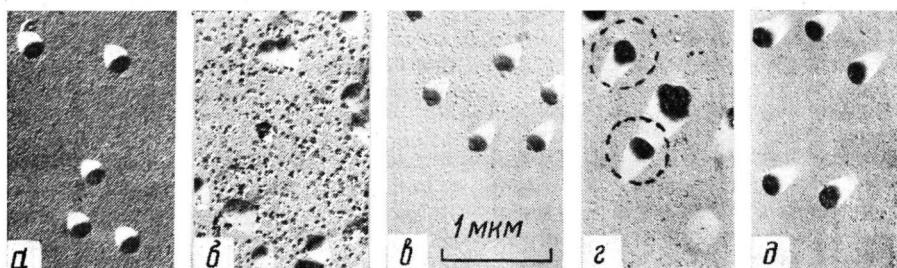


Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц латекса Б-2 (отбор в процессе синтеза): *а* – конец первой стадии; *б* – *д* – вторая стадия сразу после введения смеси мономеров, через 10, 35 и 40 мин соответственно

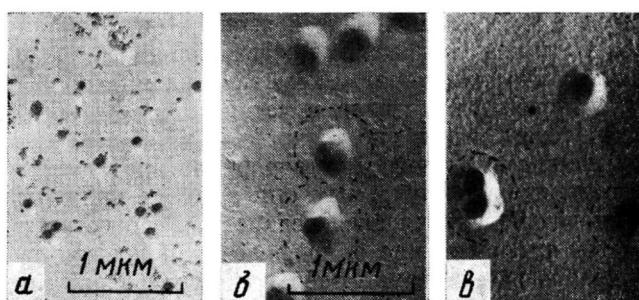


Рис. 3. Электронные микрофотографии частиц латекса Б-3 (отбор проб в процессе синтеза): *а* – конец первой стадии, *б* – вторая стадия через 30 мин, *в* – вторая стадия через 35 мин

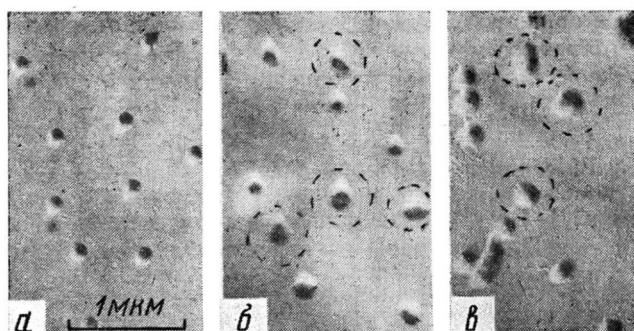


Рис. 4. Электронные микрофотографии частиц латекса Б-К (отбор проб в процессе синтеза): *а* – конец первой стадии, *б* – вторая стадия через 20 мин, *в* – через 40 мин

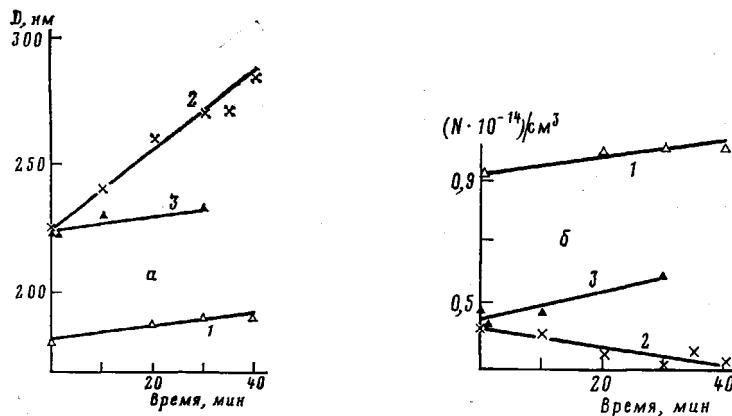


Рис. 5. Зависимость от времени полимеризации во второй стадии среднего диаметра D (а) и числа частиц N латекса (б); Б-К (1) (28,3; 34,5; 36,7; 39,2%), Б-1 (2), (25,8; 29,1; 31,0; 32,6; 35,6; 39,1%), Б-2 (3) (24,8; 23,5; 36,2%); в скобках приведены изменения концентрации латекса в процессе синтеза; в латексе Б-2 размер мелкой фракции не учитывали

сов (В-1 и В-3), ввиду присутствия в первых переходных слоях, промежуточных по химическому составу [4]. Такие сополимерные слои образуются в процессе синтеза латексов из-за неполной конверсии мономеров в первой стадии (96–97%) и распределения поступающего во второй стадии мономера между «старыми» и новыми частицами. Наличие сополимерных слоев на границе раздела фаз между термодинамически несовместимыми полимерами ПМА – П(БА – МАК) и П(МА – МАК) – ПБА будет, по-видимому, способствовать адгезии между ними. Известно [9], что введение только 1 об. % сополимера этилен – стирол в смесь ПС с ПЭ увеличивает взаимодействие между несовместимыми компонентами.

Композиционные полимеры латексов серий Б и В резко отличаются по структуре от полимера латекса А, представляющего собой статистический сополимер тех же мономеров. Схематически предполагаемая структура полимера и морфология частиц в латексах, полученных по описаным способам, представлена на рис. 6.

С целью экспериментального подтверждения различия в структуре и морфологии полимеров, полученных описанными приемами полимеризации, была изучена диэлектрическая релаксация соответствующих образцов. В связи с тем что суждение о морфологии полимерных композиций может быть вынесено на основании наблюдений за релаксационными процессами, обусловленными движением сегментов цепи, рассматривали явления только в области α -процесса, сопровождающего переход компонентов системы в высокоэластическое состояние.

На рис. 7 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ для пленок латексов А, Б-1, Б-2, В₁-1 и В₂-2, а также смеси двух последних и В-1. Видно, что α -переход статистического сополимера – образца А определяется одной областью $\tan \delta_{\max}$, расположенной по температуре между $\tan \delta_{\max}$ образцов В₁-1 и В₂-1.

Смесь латексов, полученных из образца В-1, как и следовало ожидать, проявляет свойства двухфазной, гетерогенной системы: наблюдаются две области $\tan \delta_{\max}$, одна из которых соответствует по температуре α -переходу латекса В₁-1, а другая В₂-2. Для каждой из композиций Б-1 и Б-2 также обнаружены два пика $\tan \delta_{\max}$, близких по температурному положению к α -переходам в В₁-1 и В₂-1. Однако в данном случае оба процесса по сравнению с В₁-1 и В₂-1 смешены вправо, вправо, друг другу. Для образца Б-2, полученного при одновременной загрузке реагентов во второй стадии, сдвиг составляет большую величину. Это дает основание утверждать, что, во-первых, композиции Б-1 и Б-2 гетерофазны, так как составляющие их компоненты характеризуются своей температурой α -перехода, а следова-

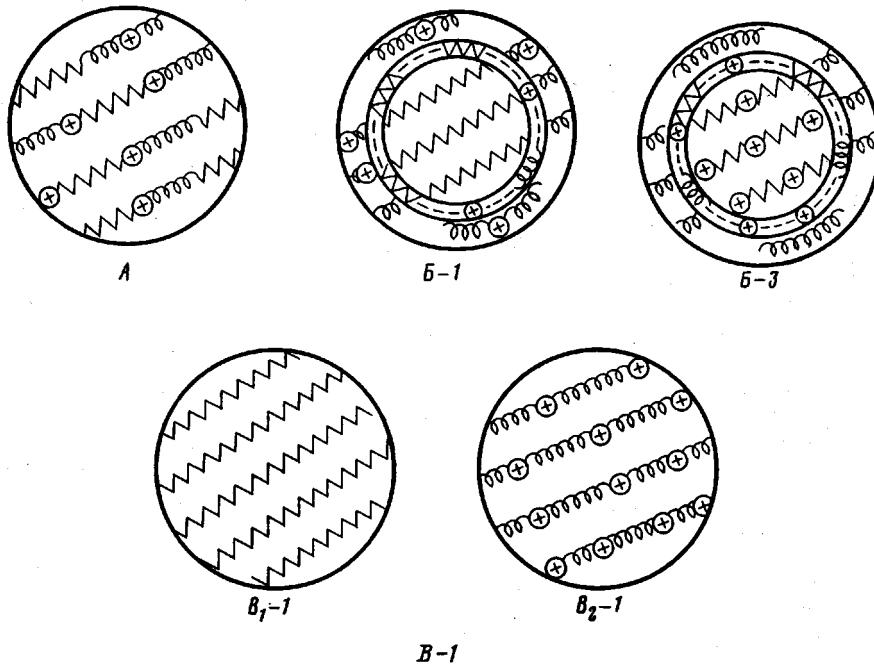


Рис. 6. Схема структуры полимера и морфологии частиц в латексах, полученных по разным способам (зигзагообразной линией изображены звенья МА, спиралью – БА, крестом – МАБ)

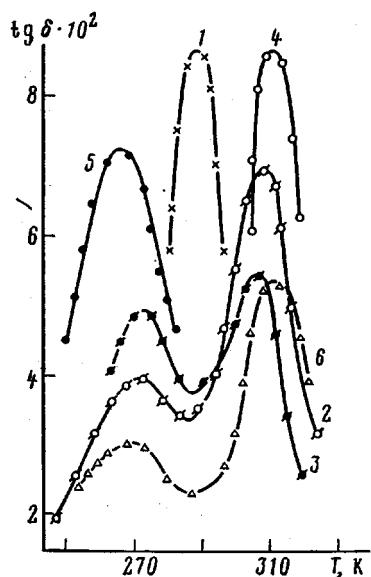


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для пленок А (1), Б-1 (2), Б-2 (3), Б1-1 (4), Б2-1 (5), Б-1 (6) ($f=1$ кГц)

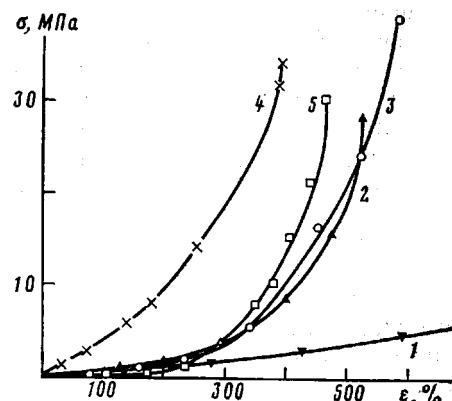


Рис. 8

Рис. 8. Кривые напряжение – деформация для пленок А (1), Б-1 (2), Б-2 (3), Б-3 (4) и Б-1 (5), полученных разными способами

тельно, и температурой стеклования, во-вторых, в объеме этих образцов содержится заметная доля смешанной переходной структуры, причем несколько большая в Б-2, чем в Б-1.

В связи с тем что конверсия МА на первой стадии реакции была неполной, можно полагать, что переходные слои образуются в начале

второй стадии реакции за счет сополимеризации МА с добавляемой смесью БА и МАК. Так как встречный сдвиг областей $\text{tg } \delta_{\max}$ претерпевают оба перехода, следует предположить, что состав образующегося в переходном слое сополимера П(МА – БА – МАК) неодинаков: часть его обогащена метилакрилатом, и она дает вклад в диэлектрические потери вблизи температуры, соответствующей переходу в фазе МА, смещая его к высоким температурам. Другая же часть образующего переходные слои сополимера, напротив, обогащена бутилакрилатом, и ее вклад в диэлектрические потери, накладываясь на область $\text{tg } \delta_{\max}$, соответствующую П(БА – МАК), сдвигает положение максимума к более низким температурам.

Таким образом, переходный слой на границе между затравочной частицей (ПМА) и обволакивающими ее частицами П(БА – МАК) в композициях Б-1 и Б-2 имеет не диффузионное происхождение, а химическое, будучи статистическим сополимером компонентов, образующих ядро и оболочку латексных частиц. Присутствие такого сополимера должно влиять на характер соединения ядра и оболочки в частице.

Из рис. 7 видно, что высоты $\text{tg } \delta_{\max}$, соответствующие каждому из переходов, в композициях Б-1 и Б-2 неодинаковы. Так, если в Б-1 $\text{tg } \delta_{\max}$ вблизи 273 К ниже, чем в Б-2, то для перехода вблизи 313 К имеет место обратное соотношение значений $\text{tg } \delta_{\max}$. Известно, что величина $\text{tg } \delta_{\max}$ пропорциональна числу тех полярных групп в единице объема, релаксация поляризации которых наблюдается в данных температурно-частотных условиях. Следовательно, учитывая тождественность условий полимеризации Б-1 и Б-2 на первой стадии реакции и исходя из описанного выше соотношения $\text{tg } \delta_{\max}$, можно заключить, что переходные слои в обеих композициях отличаются по соотношению своих составляющих. В Б-1 доля сополимера П(МА – БА – МАК), обогащенная бутилакрилатом, меньше, а обогащенная метилакрилатом больше, чем в Б-2.

На рис. 8 представлены кривые напряжение – деформация для изученных образцов пленок. Видно, что при данном мономерном составе их физико-механические свойства сильно различаются в зависимости от способа получения латекса. Резкое отличие по прочности и эластичности наблюдается для пленки А статистического сополимера от пленок композиционных полимеров, полученных как затравочной полимеризацией (серия Б), так и смешением латексов (В-1). Существенное различие заметно для пленок затравочных латексов, полученных при разном сочетании мономеров, вводимых в первую и вторую стадии (Б-2 и Б-3).

Различаются между собой и пленки затравочных латексов Б-1 и Б-2, полученных при одинаковом сочетании мономеров в обеих стадиях, но отличающиеся скоростью поступления мономеров в сферу реакции во второй стадии, в которой образуется переходный слой. В обоих случаях имеются отличия от пленок, полученных из механической смеси контрольных латексов (В-1), причем значительно большее для латекса Б-2, синтезированного при одновременном введении мономеров во второй стадии. Последнее, очевидно, связано с отличием в химическом составе переходного слоя (рис. 7). Следовательно, образование и состав переходного слоя оказывает существенное влияние на свойства пленкообразователя; это влияние, по-видимому, будет тем больше, чем больше различие в механических свойствах граничащих полимеров.

В результате проведенной работы проанализированы возможность и способы регулирования структуры и морфологии акриловых полимеров, получаемых полунепрерывной эмульсионной полимеризацией данной мономерной композиции. Установлено, что частицы конечного латекса образуются в результате флокуляции первичных частиц. Показано, что выбор сочетания и последовательности введения мономеров в реакционную систему определяет химическое строение макромолекул в первичных частицах и топографическое распределение последних в объеме частиц конечных латексов. На этой основе получены статистические сополимеры и микрокомпозиционные полимеры различной структуры. Установлено, что при использовании метода двухстадийной (затравочной) полимеризации создаются широкие возможности регулирования свойств полимера

в желаемом направлении. При этом помимо химического состава полимера в первичных частицах, задаваемого сочетанием и последовательностью введения мономеров в реакционную систему, имеет значение образование переходных слоев между граничащими полимерами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 23.
2. Yeliseyeva V. I. Acta chim. Acad. scient. hung., 1972, v. 74, N 4, p. 465.
3. Елисеева В. И., Титова Н. В., Чалых А. Е., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1265.
4. Афанасьевна Н. В., Борисова Т. И., Чичагова Е. Р., Шевелев В. А., Титова Н. В., Елисеева В. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1027.
5. Елисеева В. И., Титова Н. В., Геворгян А. В., Назарян Л. Н., Чалых А. Н., Матвеев В. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 2, с. 402.
6. Chung-li Y., Goodwin J. W., Ottewil R. H. Progr. Colloid and Polymer Sci., 1976, v. 60, p. 163.
7. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 184.
8. Wesslaw H. G. Makromolek. Chem., 1963, B. 69, S. 220.
9. Sjoerdsma S. D., Dalmolen J., Bleijenberg A. C. A. M., Heikens D. Polymer, 1980, v. 21, N 2, p. 1469.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
6.XII.1982

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

REGULATION OF STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF A POLYMER DURING LATEX POLYMERIZATION OF MONOMER COMPOSITIONS

*Yeliseeva V. I., Gerasimova A. S., Frantsuz Z. S.,
Titova N. V., Afanas'eva N. V., Borisova T. I.*

Summary

The possibilities of directed regulation of the structure of a polymer and of morphology of particles during latex polymerization of monomer compositions are shown for acrylic compounds. The data are presented pointing out the formation of particles of final latex as a result of flocculation of primary particles. This regularity is used for directed change of chemical composition of a polymer in primary particles and particles of resulting latexes by means of choice of combination and degree of conversion of monomers being introduced on various stages of polymerization. The dependence of morphology of a polymer on the method of polymerization of given monomers composition was found with the aid of dielectric relaxation method. The latexes forming films with the wide range of physico-chemical properties were synthesized using the same compounding.