

УДК 541.64 : 539.3

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛАТЕКСНОМ СОПОЛИМЕРЕ  
НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛАТОВ**

*Хавкина Б.Л., Рыжов В.Б.*

Исследовано влияние характера структурных превращений в латексном сополимере на основе бутилакрилата, метилметакрилата и метакриловой кислоты на коллоидно-химические свойства латекса, физико-химические и механические свойства пленок при изменении pH среды. При изменении pH в латексных частицах происходят структурные превращения, приводящие к изменению состояния адсорбционного слоя, создаваемого эмульгатором, снижению межмолекулярного взаимодействия внутри латексных частиц в результате конформации макромолекул и диспергированию латексных частиц.

Ранее было показано [1], что при изменении pH латекса на основе тройного сополимера бутилакрилата (БА), метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) в латексных частицах происходит перестройка структуры вследствие избирательного изменения конформации макромолекул.

В данной работе рассмотрено влияние характера этих структурных превращений на коллоидно-химические свойства латекса и физико-химические свойства пленок на его основе.

Объектами исследования служили латексы на основе БА, MMA и МАК при постоянном соотношении БА:ММА=58:42 и варьировании содержания МАК от 1 до 7 вес.%. Латексы получали в стандартных условиях в присутствии эмульгатора С-10 и персульфата аммония в качестве инициатора полимеризации.

Вязкость латексов определяли с помощью вискозиметра Оствальда при исходной концентрации 2 г/дл, оптическую плотность с концентрацией 0,1 г/дл — на фотоэлектроколориметре ФЭК-56. Размеры латексных частиц оценивали методом седиментационного анализа в поле центробежных сил, разработанного ранее [2], при скорости вращения ротора центрифуги 2500 об/мин. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам рассчитывали аналитически [3]. Пленки отливали при 298 K и формировали до полного удаления влаги. Турбидиметрическое титрование диоксановых растворов полимера латекса водой проводили при 298 K на серийном турбидиметре ФЭТ при скорости перемешивания 96 об/мин и скорости подачи титранта 0,12 мл/мин. Концентрация исходного раствора составляла 0,1 г/дл.

Полученные данные представляли в виде интегральных кривых относительного помутнения системы  $D$  от объемной доли прибавленного осадителя  $\gamma$ . По этим кривым находили точку начала осаждения  $\gamma_0$ . Методом графического дифференцирования строили зависимость  $\Delta D / \Delta \gamma - \gamma$ . Измерение вязкости диоксановых растворов проводили в вискозиметре Убелоде. Экстраполяцией к нулю концентрационной зависимости приведенной вязкости (по пяти разбавлениям) определяли тангенс угла наклона кривых. Исходная концентрация растворов 1 г/дл. Термомеханические кривые для пленок, отлитых из латексов, снимали на динамометрических весах Каргина при скорости повышения температуры 2 град/мин. Для регулирования pH латекса использовали водный раствор NaOH.

Изучение зависимости относительной вязкости латексов  $\eta_{отн}$  от pH показало, что при содержании МАК до 3% не происходит каких-либо изменений вязкости во всем интервале pH. При большем содержании МАК на кривых зависимости  $\eta_{отн}$  от pH наблюдаются максимумы в области pH 10,5–11, высота которых увеличивается с возрастанием содержания МАК (рис. 1). При этом до pH~8–8,5 во всех случаях вязкость остается неизменной. Измеряемая одновременно оптическая плотность также не изменяется в указанных пределах pH, а затем снижается. Поверхностное натяжение латексов растет с увеличением pH.

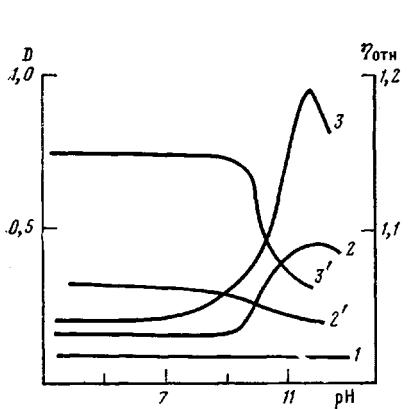


Рис. 1

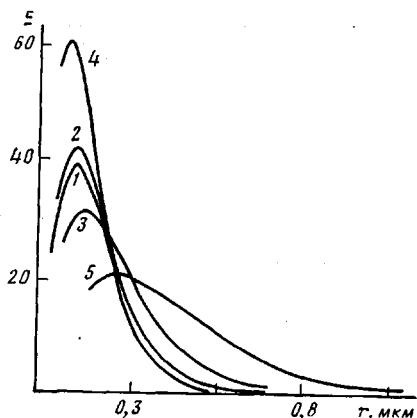


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной вязкости (1–3) и оптической плотности (2', 3') от pH среды при содержании МАК 1 (1), 3 (2, 2') и 7% (3, 3')

Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения  $F(r)$  частиц по размеру при разных pH латекса. Здесь и на рис. 4 pH 3 (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4) и 12 (5)

При содержании МАК  $<3\%$  постоянство относительной вязкости и оптической плотности во всей области pH можно объяснить тем, что доля COOH-групп, находящихся на поверхности латексных частиц, мала и их влияние не проявляется. При большем числе карбоксильных групп в частице и на поверхности переход карбоксилодержащих участков цепей из компактных структур в состояние рыхлого статистического клубка сначала затруднен и происходит затем при значительно больших значениях pH. Тем самым подтверждается предположение о равномерном распределении COOH-групп по объему латексной частицы.

Пониженную чувствительность таких латексов на основе карбоксилодержащих акрилатов к изменению pH среды можно связать с ассоциацией макромолекул в латексных частицах и влиянием адсорбционных слоев эмульгатора, ограничивающих подвижность макромолекул внутри латексных частиц.

Считают [4], что при постепенном введении щелочи в латекс сначала ионизируются COOH-группы, а затем образуются солевые группы в межфазных слоях, обеспечивающие повышенную агрегативную устойчивость латексов. При этом выход солевых групп на поверхность раздела фаз полимер – вода объясняется нерастворимостью солевых групп в массе полимера. Эти представления не учитывают роль эмульгатора, определенным образом взаимодействующего с полимером, возможно, в форме комплекса.

В случае латексов гидрофобных полимеров эмульгатор удерживается на поверхности частиц слабо за счет физической адсорбции, поэтому он может легко десорбироваться при разведении латекса водой, центрифугировании и действии щелочи, вызывая коагуляцию латекса. Для карбоксилодержащих полярных полимеров более сильное взаимодействие между полимером и эмульгатором обусловливает высокую агрегативную устойчивость латексов и своеобразное поведение при изменении pH среды.

Наличие карбоксильных групп на поверхности латексных частиц и их суммарное взаимодействие с эмульгатором заметно влияют на процессы адсорбции и десорбции эмульгатора, тем самым на размеры латексных частиц, их полидисперсность, а также изменение размеров частиц в результате варьирования pH среды.

При определении размера латексных частиц методом седиментационного анализа в поле центробежных сил обнаружено, что размер частиц изменяется немонотонно в зависимости от pH среды. На рис. 2 приведены дифференциальные кривые распределения по размеру частиц в латексе, содержащем 7% МАК. Видно, что при pH 6 происходит сдвиг кривой

Рис. 3. Термомеханические кривые пленок из латекса с pH 6 (1), 10 (2), 12 (3)

Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые турбидиметрического титрования растворов латексного полимера при разных pH

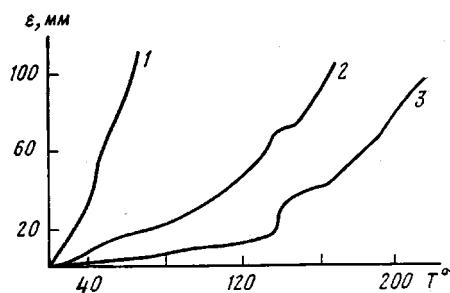


Рис. 3

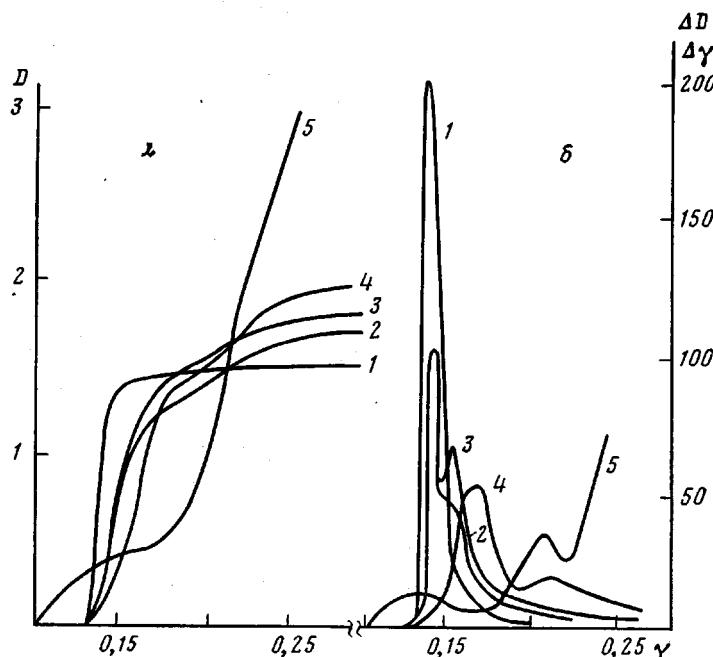


Рис. 4

влево, т. е. в сторону уменьшения размера частиц. При pH 8 размер частиц увеличивается в сравнении с латексом при pH 3. Повышение pH латекса до 10 приводит к резкому росту пика дифференциальной кривой с гораздо более узким распределением, а при pH 12 снова наблюдается увеличение полидисперсности с возрастанием наиболее вероятного радиуса почти в 3 раза.

Щелочь на начальной стадии введения взаимодействует с эмульгатором, разрушая комплекс и образуя водорастворимую соль, которая переходит с поверхности частиц в водную фазу. Это сопровождается увеличением поверхностного натяжения на границе латексная частица — дисперсионная среда. На этом этапе при pH 6 некоторое уменьшение размера частиц можно объяснить уменьшением толщины адсорбционно-сolvатного слоя. Если карбоксильных групп на поверхности латексных частиц недостаточно (например в латексе, содержащем 1% МАК), при данном pH происходит увеличение размера частиц в результате их агрегирования.

С увеличением количества щелочи в латексе, содержащем 7% МАК, до pH 8 в результате ионизации карбоксильных групп происходит увеличение эффективного объема частиц за счет роста их сольватации. Возрастание pH до 10 приводит к максимальной ионизации COOH-групп и увеличению взаимного отталкивания одноименно заряженных участков цепей, снижению межмолекулярного взаимодействия и перестройке всей структуры латексных частиц в результате выхода ионизированных облас-

тей на их поверхность. Последнее, по-видимому, приводит к диспергированию частиц, что согласуется с результатами седиментационного анализа. При pH 12 межмолекулярное взаимодействие образовавшихся солевых групп приводит снова к увеличению размера частиц.

Постоянство вязкости и оптической плотности до pH≈8–8,5 объясняется лишь недостаточной чувствительностью методов измерения этих величин, когда изменение размера частиц происходит лишь вследствие уменьшения толщины адсорбционно-сольватного слоя.

Взаимодействуя с полярными группировками полимера, эмульгатор может оставаться при формировании пленок, играя роль межпачечного пластификатора. Такое представление подтверждается результатами термомеханических исследований пленок из латексов с разным pH. Из рис. 3 видно, что увеличение pH латекса смещает термомеханические кривые без изменения температурно-деформационного поведения, т. е. вызывает эффект, аналогичный снижению содержания пластификатора в полимере. Термомеханическая кривая из исходного латекса с pH 3 соответствует наиболее пластифицированному полимеру с низкой температурой размягчения. Полагаем, что пластификатором латексного полимера является эмульгатор, равномерно распределенный по объему пленки и оказывающий одинаковое пластифицирующее действие на все компоненты полимера. Изменение взаимодействия полимера с эмульгатором при увеличении pH повышает взаимодействие в системе полимер — полимер, что и приводит к смещению вправо термомеханических кривых.

Два механизма действия на латекс pH среды четко проявляются при изучении физико-механических свойств пленок.

Значения предела прочности σ и относительного удлинения при разрыве ε в зависимости от pH для пленок, полученных из латекса с 7% МАК, приведены ниже.

pH	3,0	6,5	8,2	10,5	12,0
σ, МПа	0,9	1,85	2,2	5,95	3,5
ε, %	310	40	165	340	205

Видно, что σ и ε пленок изменяются немонотонно в зависимости от pH латекса. До pH≈10–10,5 σ растет, затем падает. Значение ε вначале до pH≈6 снижается, затем увеличивается, достигая максимума при pH≈10–10,5, и снова уменьшается. Возрастание σ и снижение ε можно объяснить уменьшением пластифицирующего действия эмульгатора. Конформационные изменения в макромолекулах латексного полимера при определенных значениях pH, сопровождающиеся диспергированием латексных частиц с созданием более равномерной и упорядоченной структуры, приводят к заметному возрастанию σ и ε. Образование неравномерной гетерогенной структуры при pH≈12 сопровождается уменьшением σ и ε.

Существуют представления [5, с. 99], что все карбоксильные группы расположены на поверхности латексных частиц и определяют их свойства, а влияние остальных сомономеров незначительно. Считают, что в щелочной среде последовательно происходят процессы набухания и растворения поверхностных слоев латексных частиц без изменения их внутренних областей. Однако проведенные исследования показывают, что свойства латекса зависят не только от состояния адсорбционного слоя, но и структурных изменений, происходящих в макромолекулах латексного полимера. Подобная конформационная перестройка макромолекул должна происходить во всех случаях, в том числе и в растворе, что влияет на растворимость латексного полимера в зависимости от pH.

В связи с этим проведено турбидиметрическое титрование растворов полимера латекса в системе диоксан(растворитель) — вода (осадитель). На рис. 4 приведены интегральные и дифференциальные кривые турбидиметрического титрования. Видно, что в зависимости от pH меняется наклон кривых, указывающий на различную растворимость и тем самым на различную скорость осаждения сополимеров. Перегибы на кривых свидетельствуют о появлении фракций иного состава.

В растворе полимера из исходного латекса, т. е. при pH 3, значитель-

ное количество полимера осаждается при небольшой доле осадителя, что указывает на слабое взаимодействие в системе полимер — растворитель. На дифференциальной кривой это соответствует одному максимуму с узким распределением фракций по размеру. Наличие размытого «хвоста» правой ветви кривой свидетельствует о существовании фракций, имеющих большее сродство к растворителю вследствие значительного количества полярных групп или снижения ММ полимера, т. е. процесс осаждения нерастворителем зависит от двух факторов.

По мере увеличения pH на дифференциальной кривой турбидиметрического титрования проявляется выраженная бимодальность, обусловленная гетерогенностью полимера. Маловероятно, чтобы в таких процессах изменился вес макромолекул, особенно при завершенности формирования структуры латексных частиц. Поэтому изменение турбидиметрических кривых в зависимости от pH свидетельствует о различном взаимодействии макромолекул со средой.

Такое неравномерное действие pH на все макромолекулы свидетельствует об их различных составах. Отсюда следует, что представление [5, с. 65] о статистическом распределении карбоксильных групп в латексной частице как по объему, так и по длине цепей макромолекул не является общим. В противном случае воздействие pH на макромолекулы было бы равномерным. Поэтому напрашивается вывод об их блок-сополимерном или привитом строении.

Данные турбидиметрического титрования хорошо согласуются с результатами измерений концентрационной зависимости приведенной вязкости диоксановых растворов сополимеров латекса. Показано, что по мере увеличения pH характеристическая вязкость растворов, а также наклон кривых приведенная вязкость — концентрация изменяются, что свидетельствует об изменении конформации макромолекул. Разворачивание блоков макромолекулярных цепей, содержащих ионизированные группы, и их последующее межмолекулярное взаимодействие приводят к уменьшению растворимости полимера в выбранном растворителе и, как следствие, к возрастанию константы Хаггинаса. Образование различающихся по составу латексных частиц и блок-сополимерных макромолекул предопределено, по-видимому, топохимией процесса эмульсионной полимеризации с учетом различной растворимости сомономеров в водной фазе.

Закономерности изменения размера латексных частиц, рассмотренные на одной партии латекса, являются общими для всех партий данного сомономерного состава независимо от способа загрузки и других параметров процесса эмульсионной полимеризации.

Коллоидно-химические свойства разных партий латексов могут различаться в зависимости от структуры и состава отдельных латексных частиц и обусловлены, как мы полагаем, неодинаковым распределением сомономеров различной полярности в разных частицах.

Таким образом, из приведенных данных следует, что при изменении pH латексов карбоксилодержащих акрилатов в латексных частицах протекают процессы, приводящие к изменению состояния адсорбционного слоя, создаваемого эмульгатором, снижению межмолекулярного взаимодействия внутри латексных частиц в результате конформации макромолекул и диспергированию латексных частиц.

Различная чувствительность латексного полимера к изменению pH при осаждении его из раствора свидетельствует о различном составе макромолекул в латексных частицах. Последним можно объяснить различие в свойствах латексов, полученных в одинаковых условиях при одном исходном мономерном составе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хавкина Б. Л., Рыжов В. Б., Зайцева Н. А., Матвеева И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 6, с. 450.
- Соколов Н. И., Русакова А. А., Хавкина Б. Л., Михайлов Н. В. Заводск. лаб., 1966, № 3, с. 305.
- Цюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1963.

4. Карасева В. А., Рахлин П. И., Лебедев А. В. Коллоид. журн., 1977, т. 39, № 2, с. 369.  
5. Лебедев А. В. В кн.: Коллоидная химия синтетических латексов. М.: Химия, 1976.

Московский текстильный  
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
28.IV.1984

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN LATEX COPOLYMER  
ON THE BASIS OF CARBOXYL-CONTAINING ACRYLATES

*Khavkina B. L., Ryzhov V. B.*

S u m m a r y

The influence of structural transformations in latex copolymer on the basis of butyl acrylate, methyl methacrylate and methacrylic acid on colloid-chemical properties of the latex, physico-chemical and mechanical properties of films under the change of pH of the medium has been studied. The change of pH is accompanied by the structural transformations in latex particles resulting in the change of the state of the adsorptional layer created by an emulsifier, decrease of intermolecular interaction inside the latex particles and their dispersion.