

УДК 541.64:547.322

**САМООТВЕРЖДАЮЩИЕСЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ЛАТЕКСЫ
СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА
С БОКОВЫМИ АЛКОКСИЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

Елисеева В. И., Снежко А. Г., Юрченко В. В., Белавкина Н. С.,
Богданова С. В., Гуль В. Е., Яновский Д. М., Петренко П. И.

Изучена латексная сополимеризация винилхлорида и винилиденхлорида с небольшой долей метакрилатметилтриэтиоксисилана, исследованы структура образующегося сополимера, коллоидно-химические и пленкообразующие свойства латексов. Установлено, что при сополимеризации метакрилатметилтриэтиоксисилан вступает в цепь по двойной связи и находящиеся в боковых цепях алcoxилильные группы подвергаются гидролизу и частичной конденсации, в результате образуется пленкообразующий латекс полимера с редкой пространственной сеткой, который при высыхании в комнатных условиях в результате конденсации оксисилильных групп и образования межцепочных связей переходит в полимер сплошной структуры.

В настоящей работе изучена латексная сополимеризация винилхлорида (ВХ) и винилиденхлорида (ВДХ) с небольшой долей метакрилатметилтриэтиоксисилана (МЭС) с целью получения латексного пленкообразователя холодного отверждения. Сведения об использовании силанов в латексной полимеризации имеются в патентной [1] и научной [2, 3] литературе. В частности, в работе [3] исследована сополимеризация алкилакрилатов с МЭС и изучены пленкообразующие свойства полученных латексов. Однако еще не все выяснено в механизмах сополимеризации, структурирования и пленкообразования, на которые существенное влияние оказывают химическая природа основных мономеров и гибкость макромолекул. Исследование закономерностей структурирования латексных сополимеров ВХ и ВДХ представляет интерес как в плане расширения представлений о связи между процессами сшивания и пленкообразования в латексных системах, так и в плане придания новых свойств сополимерам, выпускаемым промышленностью.

Исходные вещества. Мономеры — технические продукты — очищали ректификацией или перегонкой под вакуумом. ВДХ — ОСТ 6-01-28-77; ВХ — ОСТ 6-01-23-75, МЭС — т. кип. 90°/765 Па, n_D^{20} 1,420—1,425; d_4^{20} 1,0181 г/см³. В качестве эмульгатора использовали алкилмоносульфонат натрия. Инициатор — персульфат аммония (ГОСТ 20478-75).

Сополимеризация. Эмульсионную сополимеризацию проводили в автоклаве из нержавеющей стали X18H10T объемом 4 л, снабженном терmostатирующей рубашкой, перемешивающим устройством и дозаторами. Для получения композиционно-однородного сополимера, содержащего 65 вес.% ВДХ, более активный мономер (ВДХ) дозировали в ходе процесса, а для повышения агрегативной устойчивости латекса дозировали эмульгатор (90% от общего количества). В состав реакционной смеси вводили 0—1,0% МЭС и 0—5·10⁻³% метилгидрохинона (МГХ). Значение pH регулировали в пределах 6,5—7,0 добавлением буфера.

Методики исследования полученных латексов и пленок. Для ИК-спектроскопического исследования полимера в пленке использовали таблетки с КBr. При изучении полимера в латексе применяли флюоритовые стекла из CaF₂. Исследование проводили на ИК-спектрометре UR-20. Поверхностное натяжение латексов определяли методом отрыва кольца на приборе Дю-Ни при 22°. Размер частиц определяли с помощью электронного микроскопа «Tesla» при оттенении латексных частиц платиной на приборе ВУП-2К. Для получения пленок толщиной 0,2 мм рассчитанные количества латекса выливали в горизонтально установленную кювету и высушивали при комнатной температуре. Полученные пленки выдерживали в вакууме в течение 2—3 сут. Степень структурирования синтезированных сополимеров харак-

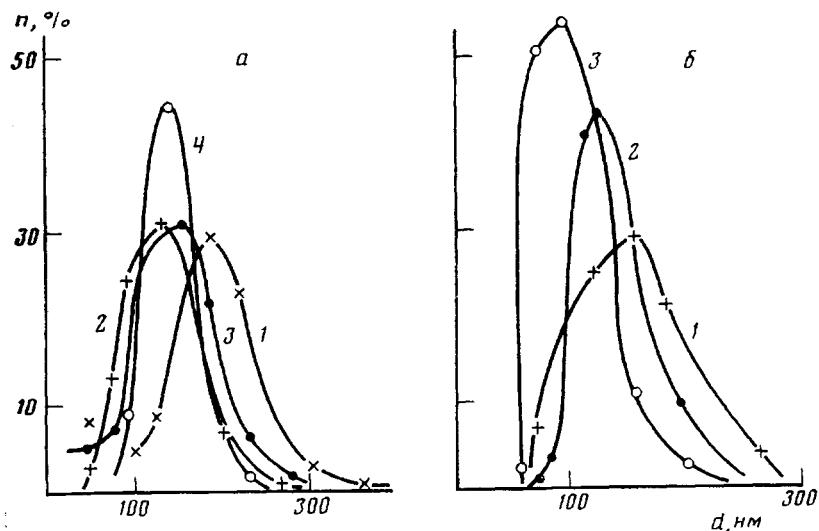


Рис. 1

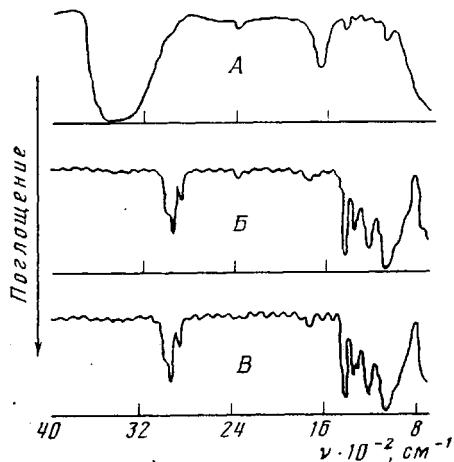


Рис. 2

Рис. 1. Кривые распределения частиц по размерам. *a* – содержание МЭС в сополимере, вес.%: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,7; 4 – 1,0. *б* – сополимеризация с 0,7 вес.% МЭС при содержании МГХ, вес.%: 1 – 0; 2 – 0,003; 3 – 0,005

Рис. 2. ИК-спектры полимера в латексе ВХ – ВДХ – МЭС (*A*), в полученной из него пленке (*B*) и в пленке после 6 мес хранения (*B*). Здесь и на рис. 3 ВХ : ВДХ : МЭС = 35 : 65 : 0,7

теризовали по содержанию гель-фракции, используя методику, предложенную Алленом [4]. В качестве растворителя использовали метиленхлорид. Для оценки концентрации поперечных связей и среднестатистической величины отрезка цепи использовали статистическую теорию набухания пространственных полимеров Флори [5, 6]. Термодинамический параметр взаимодействия полимер – растворитель для системы ВХ – ВДХ – метиленхлорид (~0,5) был найден расчетным путем с использованием имеющихся литературных данных [7, 8]. Равновесное набухание пленок в воде определяли гравиметрически.

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением содержания МЭС в реакционной смеси увеличивается поверхностное натяжение латексов *σ* и уменьшается размер частиц. Повышение *σ* свидетельствует о большем исчерпании эмульгатора из реакционной системы, что, по-видимому, связано с увеличением суммарной поверхности частиц – уменьшением их размера, которое в наблюдаемых пределах может быть вызвано увеличением их плотности в результате произошедших при сополимеризации с МЭС реакций межцепного взаимодействия между боковым алкооксилильными группами. Уменьшение диаметра частиц при сшивании полимера наблюдалось и другими исследователями, например, при латексной полимеризации дивинилбензола, когда диаметр частиц колеблется в пределах 50–100 Å [9]. Как можно судить из сопоставления диаметра частиц до и после хранения латексов, эта реакция продолжается во времени, приводя к дальнейшему уменьшению диаметра частиц – уплотнению полимера.

Таблица 1

Влияние концентрации МЭС на коллоидно-химические свойства латексов сополимера ВХ – ВДХ

[МЭС], % *	Концентрация латекса, %	σ , мН/м	\bar{D}		\bar{D}_n		\bar{D}_w		$k = \bar{D}_w/\bar{D}_n$		\bar{D} метод светорассеяния
			<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	
			метод электронной микроскопии								
0,10	44,1	49,7	170	—	200	—	240	—	1,2	—	160
0,25	44,0	51,7	—	—	—	—	—	—	—	—	139
0,70	45,6	55,1	146	120	160	130	215	150	1,3	1,2	115
1,00	42,5	55,3	146	125	145	130	160	142	1,1	1,1	—

* Здесь и в табл. 2–4 концентрация МЭС дана в вес.% к сумме основных мономеров.

Примечание. Здесь и в табл. 2 \bar{D} — средний арифметический диаметр частицы, \bar{D}_n и \bar{D}_w — среднечисленный и средневесовой диаметры частицы, нм [11, 12]; *a* — до хранения, *б* — после хранения латексов в течение 6 мес (деформацию частиц на подложке не учитывали).

Таблица 2

Влияние МГХ на коллоидно-химические свойства латексов сополимеров ВХ – ВДХ – МЭС

[МЭС], %	[МГХ] · 10 ³ , %	σ , мН/м	\bar{D}		\bar{D}_n		\bar{D}_w		$k = \bar{D}_w/\bar{D}_n$	
			<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>
			метод электронной микроскопии							
0,7	0	55,1	146	120	160	130	215	150	1,3	1,2
	3	54,5	110	—	120	—	150	—	1,1	—
	5	58,9	90	—	110	—	140	—	1,3	—
1,0	0	55,3	146	125	145	130	160	142	1,1	1,1
	3	54,6	100	—	110	—	130	—	1,1	—
	5	59,4	115	95	125	110	145	120	1,2	1,2

На рис. 1, *a* представлены кривые распределения частиц по диаметру (РЧД) в зависимости от содержания МЭС в сополимере. Видно, что с его увеличением средний диаметр частиц понижается, а РЧД становится более узким.

Известно, что интенсивность процесса сшивания полимера, содержащего функциональные группы, зависит от его молекулярной массы [10]. С целью выяснения этой зависимости на примере изучаемых сополимеров проводили процесс в присутствии небольших добавок МГХ ($(3-5) \cdot 10^{-3}\%$ по отношению к весу мономеров). Влияние добавки МГХ на коллоидно-химические свойства латексов представлено данными табл. 2. Видно, что при введении МГХ (при понижении молекулярной массы сополимера) размер частиц заметно уменьшается и продолжает уменьшаться при его хранении. Уменьшение диаметра частиц с увеличением концентрации МГХ подтверждается также кривыми РЧД, представленными на рис. 1, *b*. Уменьшение размера частиц при добавлении МГХ можно объяснить их уплотнением за счет более глубокого протекания реакции сшивания при понижении ММ полимера. Полученные данные косвенно указывают на то, что не только увеличение концентрации МЭС в составе сополимера, но и уменьшение молекулярной массы последнего способствует более глубокому протеканию реакции сшивания. Это предположение подтверждено исследованием структуры пленок из латексов, синтезированных с различным содержанием МЭС и МГХ (табл. 3). Видно, что увеличение концентрации МЭС в мономерной смеси приводит к некоторому повышению объема гель-фракции (опыты 1, 2, 3 и 6) и существенному увеличению ее структурирования. Введение МГХ в количестве $3 \cdot 10^{-3}\%$ по отношению к мономерам увеличивает степень сшивания гель-фракции как при 0,7,

Таблица 3

Влияние концентрации МЭС и МГХ на структуру латексных пленок сополимера ВХ – ВДХ

Опыт, №	[МЭС], %	[МГХ] · 10³, %	Содержание гель-фракции в метиленхлориде, %	Концентрация поперечных связей в 1 см³ $N_c \cdot 10^{-4}$	Среднестатистическая величина отрезка цепи между узлами сетки $M_c \cdot 10^{-4}$
1	0,10	0		Полимер растворим	
2	0,25	0	31,6	0,99	50
3	0,70	0	45,0	1,23	40
4	0,70	3	48,0	3,45	14
5	0,70	5	46,0	2,40	21
6	1,00	0	47,4	2,53	20
7	1,00	3	47,5	6,00	8
8	1,00	5	54,9	5,60	9

так и при 1,0% МЭС, при этом ее объем остается практически неизменным. Таким образом, степень структурирования сополимеров ВХ – ВДХ – МЭС чувствительна как к содержанию структурирующего агента, так и к величине молекулярной массы.

О химических процессах, происходящих в сополимере при введении в его состав МЭС и при пленкообразовании из латекса, содержащего МЭС, судили по ИК-спектрам латекса (*A*) и пленки (*B*), представленных на рис. 2. Отсутствие двойных связей (полоса около 997 см⁻¹) в спектрах *A* и *B* свидетельствует о том, что МЭС вошел в состав сополимера по двойным связям, следовательно, алcoxилильные группы находятся в боковых цепях образовавшихся макромолекул. Наличие в полимере латекса (спектр *A*) небольшой полосы поглощения 1080–1020 см⁻³ свидетельствует о частичном протекании реакции поликонденсации алcoxилильных групп с образованием связи —Si—O—Si— уже в процессе полимеризации. Наряду с этой полосой в ИК-спектре *A* наблюдается большая полоса поглощения в области 3450 см⁻¹, указывающая на наличие связанных водородной связью групп —Si—OH , образовавшихся в результате гидролиза алcoxилильных групп. Эта полоса полностью исчезает в ИК-спектре *B* после удаления из нее влаги, но в области 1080–1020 см⁻³ полоса поглощения остается и углубляется. Такие изменения в ИК-спектрах латекса и пленки свидетельствуют об интенсификации процесса поликонденсации на стадии пленкообразования в комнатных условиях.

Сопоставление ИК-спектров пленок непосредственно после получения (рис. 2, *B*) и после хранения в течение 6 мес. (рис. 2, *B'*) показывает, что структура их практически не изменилась, это свидетельствует о завершенности химического процесса поликонденсации алcoxилильных групп на стадии пленкообразования и о стабильности свойств сополимерных пленок при хранении.

Результаты исследования структуры полимера в латексе и в пленке позволяют подтвердить для обоих типов латексов предположенный ранее механизм образования пленок из латексов сополимеров алкилакрилата с боковыми алcoxилильными группами [3]: при сополимеризации образуется полимер с редкой пространственной сеткой, так как наличие водной дисперсионной среды препятствует реакции конденсации алcoxилильных групп. Такая структура полимера обеспечивает достаточно глубокую коалесценцию частиц в процессе высыхания латекса и образование непрерывной латексной пленки. По мере удаления воды реакция боковых групп полимера все больше сдвигается в сторону образования мостичных связей —Si—O—Si— , что в конечном итоге приводит к образованию

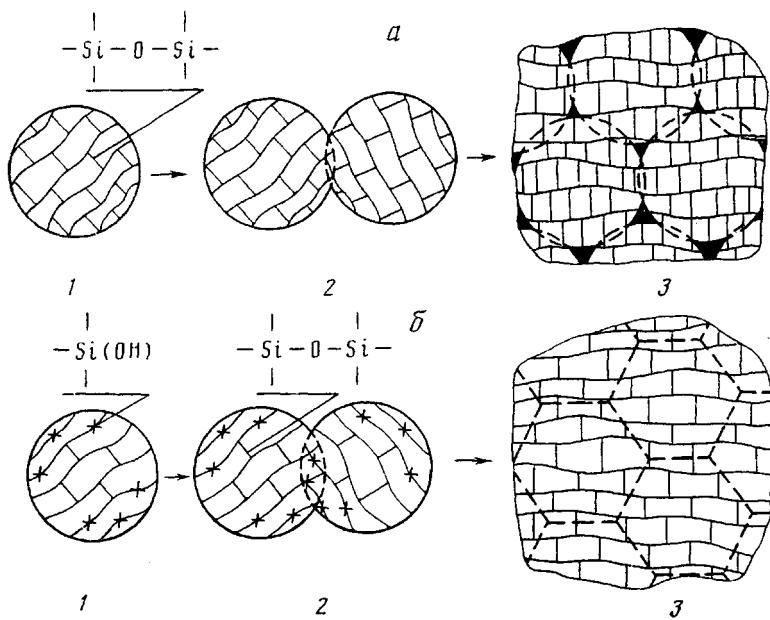


Рис. 3

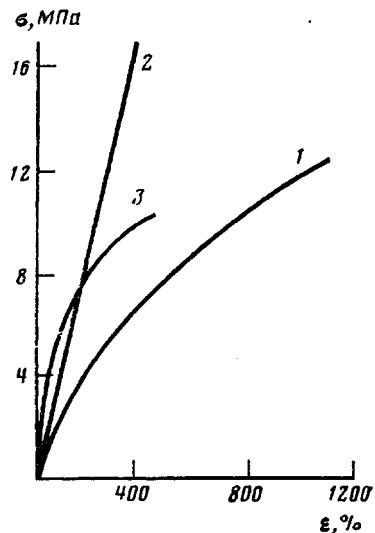


Рис. 4

непрерывной пленки сшитой структуры. Схема пленкообразования из латексов сополимеров ВХ – ВДХ – МЭС представлена на рис. 3, б.

При превышении определенной доли МЭС в сополимере данной жесткости степень его структурирования увеличивается больше той, при которой может быть достигнута достаточно глубокая коалесценция соседних частиц за счет взаимодиффузии макромолекулярных фрагментов, что приводит к образованию дефектных пленок. Схема пленкообразования в этом случае, типичная для латексов полимеров сшитой структуры, может быть представлена схемой, изображенной на рис. 3, а.

Степень структурирования пленок изучаемых сополимеров характеризуется содержанием гель-фракции и концентрацией в ней поперечных связей. Как видно из табл. 3, содержание гель-фракции в сополимере в зависимости от рецептуры колеблется в пределах от 30,0 до 55,0%, а величина среднестатистического отрезка цепи между узлами пространственной сетки от 5,0 до $0,8 \cdot 10^5$. Представляло интерес выяснить, как изменение густоты пространственной сетки в указанных пределах отражается

Рис. 3. Схема пленкообразования из латексов полимеров сшитой структуры (а) и полимеров состава ВХ – ВДХ – МЭС (б). Растворимая фракция в схеме не указана. 1 – частица, 2 – коалесценция частиц при высыхании латекса, 3 – структура латексной пленки

Рис. 4. Обобщенные кривые напряжение – деформация латексных пленок сополимера ВХ – ВДХ – МЭС. 1 – МЭС до 0,25%, $N_c = 0,99 \cdot 10^{18}$, $M_c = 5 \cdot 10^4$; 2 – МЭС 0,7%, $N_c = 3,45 \cdot 10^{18}$, $M_c = 26 \cdot 10^4$; 3 – МЭС 1,0%, $N_c = 5,6 \cdot 10^{18}$, $M_c = 9 \cdot 10^4$

Таблица 4

Влияние содержания МЭС и МГХ на водоустойчивость и жиростойкость пленок сополимера ВХ – ВДХ

[МЭС], %	[МГХ] · 10 ³ , %	Водопоглощение пленок за 48 ч, вес. %	Содержание сухих веществ в водных вытяжках после контакта с пленками за 10 сут, мг/л	Максимальное набухание в растительном масле, вес. %
0,10	0	1,00	287,0	Растворима
0,25	0	0,25	234,0	»
0,40	3	0,25	86,0	15,0
0,70	0	0,10	20,0	1,3
0,70	3	0,07	27,0	0,7
0,70	5	2,00	32,0	14,8
1,00	0	0,25	29,0	28,6
1,00	3	0,25	23,0	82,7
1,00	5	0,25	45,0	72,0

на свойствах пленок. На рис. 4 приведены кривые напряжение – деформация пленок из латексов, полученных при различном содержании МЭС и МГХ, характеризующиеся различной плотностью пространственной сетки. Из графиков видно, что пленки сополимеров, содержащих МЭС до 0,25 %, обладают высокими удлинениями – до 1000 % и прочностью 11,0–12,0 МПа (кривая 1). Повышение содержания в сополимерах МЭС до 0,7 % и МГХ до 3 · 10⁻³ % (кривая 2) увеличивает прочность до 17,5 МПа и понижает удлинение пленок до 400 %. Дальнейшее повышение содержания МЭС до 1,0 % и МГХ до 5 · 10⁻³ % (кривая 3) приводит к уменьшению прочности до 7,0 МПа при том же удлинении.

Немонотонное влияние содержания МЭС на механические свойства полимера можно понять, учитывая специфику механизма пленкообразования из латексов (рис. 3, а, б). Сплошная пленка образуется лишь в том случае, когда макромолекулы или их фрагменты, расположенные на поверхности частиц, обладают достаточной подвижностью; структурирование полимера, ограничивая подвижность его цепей, приводит к неполной коалесценции частиц и понижению прочности на разрыв, образующейся дефектной пленки (рис. 3, а). По полученным данным оптимальная степень спшивания для прочности сополимера ВХ – ВДХ достигается при введении в его состав 0,7 % МЭС. При этих же соотношениях проходят через оптимум и другие свойства пленок, как это видно из табл. 4.

В результате работы изучена латексная сополимеризация ВХ и ВДХ с небольшой долей МЭС, исследована структура образующегося сополимера, колloidно-химические и пленкообразующие свойства латексов, рассмотрены химические реакции алкооксиильных групп при синтезе и высыхании в комнатных условиях полученных латексов, образующих пленки трехмерной структуры, которые устойчивы к действию воды и органических сред.

ЛИТЕРАТУРА

- Richard H. B. Pat. 3706697 (USA).— Printed in Official Gazette of the United States Patent Office, 1972.
- Büning R., Kötsch H. J. Angew. Makromolek. Chemie, 1970, B. 13, № 182, S. 89.
- Елисеева В. И., Тарасова С. П., Дабагова А. К. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1313.
- Аллен П. В. В кн.: Методы исследования полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 27.
- Orofino T., Flori P. J. Chem. Phys., 1957, № 26, р. 1067.
- Журавлева М. В., Родз В. В., Рафиков С. Р. Высокомолек. соед. А, 1965, т. 7, № 10, с. 1981.
- Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 133.
- Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983, т. 1, с. 50.
- Obrecht D., Funke W. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, S. 1877.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1973, с. 234.

11. *Воюцкий С. С., Панич Р. М.* Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. М.: Химия, 1974, с. 196.
12. *Лебедев А. В.* Коллоидная химия синтетических латексов. Л.: Химия, 1976, с. 9.
- Институт физической химии АН СССР
Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности
- Институт химии и технологии полимеров
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
5.XII.1984

SELF-CURING FILM-FORMING LATEXES OF VINYL
CHLORIDE — VINYNIDENE CHLORIDE COPOLYMERS
HAVING SIDE ALKOXYL GROUPS

**Yeliseeva V. I., Snejzhko A. G., Yurchenko V. V., Belavkina N. S.,
Bogdanova S. V., Gul' V. Ye., Yanovskii D. M., Petrenko P. I.**

S u m m a r y

Latex copolymerization of vinyl chloride with vinylidene chloride and small fraction of methacrylatomethyltriethoxy silane, the structure of formed copolymer, colloid-chemical and film-forming properties of latexes have been studied. During copolymerization methacrylatomethyltriethoxy silane is introduced into the chain via the double bond and the alkoxy groups situated in the side chains are subjected to hydrolysis and partial condensation. As a result of these processes the film-forming latex is formed having the thin three-dimensional network which transforms into the crosslinked polymer after drying in the room conditions because of the condensation of oxysilyl groups and formation of interchain bonds.