

можно учесть заменой  $\epsilon$  на  $\epsilon\varphi(R_{op}/R^*)$ , где  $\varphi \rightarrow 1$  при  $R_{op}/R^* \rightarrow 0$  и  $\varphi = 0$  при  $R_{op}/R^* \geq 1$ ; величина  $\varphi$  имеет физический смысл функции распределения молекул по степени свернутости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фишер Е. В. // Физическая химия полимеров. За рубежом. М., 1970. С. 9.
2. Борозовский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2404.
3. Гаспарян К. А., Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 645.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 245.
5. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. С. 190.
6. Баранов В. Г. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 14.

Завод-ВТУЗ при Ленинградском  
металлическом заводе

Поступила в редакцию  
19.IX.1988

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

УДК 541.64:539.2

### О РОЛИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ОБРАЗОВАНИИ СТРУКТУРЫ МИКРОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Елисеева В. И., Титова Н. В., Булгакова Р. А.,  
Соколова Н. П.

Наиболее широко распространенным методом получения латексов микрокомпозиционных полимеров является затравочная полимеризация мономера (мономеров)  $M_{II}$  в присутствии латексов полимера  $P_I$ . При этом предполагается преимущественное образование латексных частиц структуры ядро — оболочка с прививкой полимера  $P_{II}$  на макромолекулах «ядра» полимера  $P_I$  [1]. Однако высказано мнение, что прививка происходит лишь в том случае, если полимер  $P_I$  имеет ненасыщенную связь как, например, в диеновых сополимерах [1]. Но показано, что при затравочной полимеризации стирола на латексе полибутилакрилата (ПБА) происходит прививка ПС к ПБА [2], по-видимому, через содержащийся в макромолекулах ПБА подвижный водородный атом.

С помощью метода ЯМР  $^{13}C$  установлено [3], что при затравочной сополимеризации смеси бутилакрилата (БА) с метакриловой кислотой (МАК) на латексе ПММА изменяется микротактичность макромолекул ПММА, что приписано прививке к нему полимера [3]. Пленка из такого латекса, представляющая собой эластичную матрицу, содержащую высокодисперсный ПММА, характеризуется высокими прочностью и эластичностью. Однако при затравочной полимеризации в аналогичных условиях БА (без МАК) в присутствии того же латекса ПММА образуется латекс, пленка которого разрушается при незначительных деформациях. Это свидетельствует об отсутствии прочной связи между матрицей и наполнителем, в образовании которой в исследуемых системах, очевидно, существенную роль играет МАК.

В настоящей работе сделана попытка исследовать с помощью ИК-спектроскопии роль МАК в образовании связи между ядром ПММА и карбоксилсодержащим полимером оболочки в композиционных частицах конечного латекса.

### Рецептура исследованных материалов

Латексы	Компоненты реакционной системы, вес. ч.					
	ММА	БА	МАК (общее содержание)	МАК (содержание в оболочке частиц)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	эмульгатор С-10
Затравочный (ПММА)	27,5	—	—	—	0,06	1,37
1	—	22,3	0,2	1,0	0,05	1,12
2	—	21,8	0,7	3,0	0,05	1,12
3	—	21,6	0,9	4,0	0,05	1,12
4	—	20,7	1,8	8,0	0,05	1,12
5	—	20,2	2,3	10,0	0,05	1,12
5'	—	20,2	2,3	10,0	0,05	1,12
5''	27,5	20,2	2,3	—	0,1	2,5
6	—	18,0	4,5	20,0	0,05	1,12

Латексы	Компоненты реакционной системы, вес.ч.				
	вода	затравочный латекс	конверсия затравочного латекса	конверсия конечного латекса	время полимеризации, ч
Затравочный (ПММА)	68,5	—	—	100	~2,5
1	21,5	97,4	~100	100	~6
2	21,5	97,4	~100	100	~6
3	21,5	97,4	~100	98,9	~6
4	21,5	97,4	~100	98,2	~6
5	21,5	97,4	~100	98,8	~6
5'	100	—	—	99,8	~3,5
5''	100	—	—	99,7	~4
6	21,5	97,4	~100	99,5	~6

Были синтезированы латексы полунепрерывной полимеризацией БА с различным содержанием М<sub>II</sub> на латексе ПММА П<sub>I</sub> с глубокой конверсией мономера М<sub>I</sub>. Соотношение П<sub>I</sub> к М<sub>II</sub> составляло 45:55 вес. ч. Рецепт и условия проведения опытов описаны в таблице. В качестве контрольных к пленкообразующему латексу 5 были синтезированы латекс 5' (имитирующий оболочку частиц латекса 5) полимеризацией смеси БА—МАК (90:10) в отсутствие затравочного латекса и латекс 5'' статистического сополимера, имеющий интегральный состав по мономерам такой же, как образец 5, но не образующий сплошной пленки при высыхании ввиду избыточной жесткости частиц сополимера.

Из всех синтезированных латексов получали пленки высушиванием их в комнатных условиях с последующим вакуумированием в эксикаторе при 0,1 мм рт. ст. в течение 5–6 сут. Механические свойства пленок характеризовали кривыми напряжение — деформация на приборе типа Поляни с автоматической записью. Максимальная относительная ошибка среднего арифметического из 10 измерений для доверительной вероятности 0,95 составляла 10%.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1. Из сопоставления кривых для образцов 5 и 5' видно, что введение в матрицу П (БА — МАК) высокодисперсного наполнителя (ПММА) резко повышает прочность композиционного полимера по сравнению с сополимером БА — МАК: если пленка последнего течет при комнатной температуре, то в результате ее наполнения предел прочности достигает 16 МПа.

Относительное удлинение при разрыве пленки с увеличением содержания МАК в оболочке проходит через максимум. Ввиду того, что исследованные пленки представляют собой двухфазные системы, в которых роль высокодисперсного наполнителя играют жесткие ядра частиц ПММА, а матрицы формируются из оболочек эластичных сополимеров БА — МАК, при прочном соединении ядра и оболочки пленки должны были бы тем больше деформироваться, чем меньше содержание МАК в сополимере. Наблюдаемое же вначале увеличение разрывного удлинения с повыше-

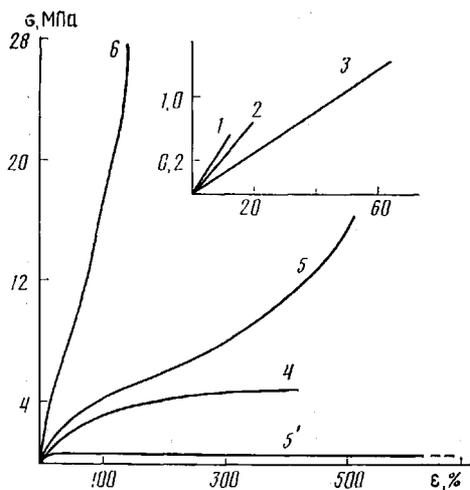


Рис. 1. Кривые напряже-  
ние — деформация для пленок из латексов 1, 2, 3, 4, 5, 5', 6. Скорость растяжения образцов 0,067 мм/с. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам латексов в таблице

Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов 1, 5, 5' и 5'' в областях 3300 (а), 3230 (б), 1245 (в) и 1163 см<sup>-1</sup> (г)

Рис. 1

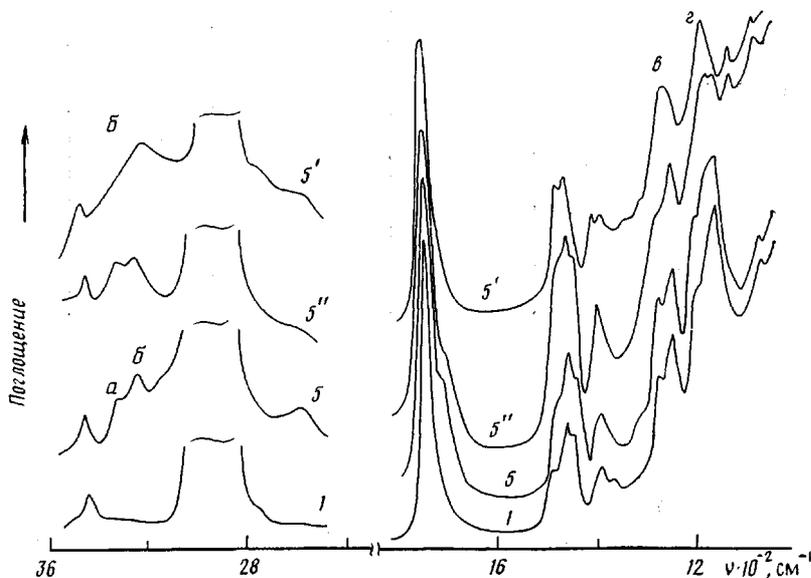


Рис. 2

ем в нем доли МАК можно объяснить ростом прочности связи между матрицей и наполнителем вследствие образования между ними возрастающего количества водородных связей: закрепление матрицы на ядре частиц создает возможность реализации ее эластичности в композиционной пленке. Но образование водородных связей МАК со сложноэфирными группами макромолекул ПБА в объеме оболочки должно приводить к уменьшению эластичности последней. Следствием этих двух противоположных эффектов является наличие оптимума удлинения при увеличении доли МАК в оболочке от 0 до 20 вес.%. Оба указанных эффекта влияют на прочность пленок в одном направлении, ввиду чего она закономерно нарастает при увеличении концентрации МАК.

Образование водородных связей между ядром и оболочкой пытались доказать с помощью метода ИК-спектроскопии. Исследования структуры полимеров проводили для образцов 1, 5, 5', 5''. ИК-спектры поглощения измеряли на спектрофотометре фирмы «Перкин — Эльмер 1710» в области 1000—4000 см<sup>-1</sup>. Образцы для спектров готовили в виде тонких пленок,

нанесенных из латексов на окошки  $\text{CaF}_2$ . Спектры представлены на рис. 2.

Видно, что различие между образцами 5 (композиционного полимера) и 5'' (статистического сополимера того же состава) наблюдается почти во всех областях спектра. Основное различие в области  $2400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  заключается в том, что в спектре образца 5 более сильно выражено широкое размытое поглощение, характерное для COOH-групп МАК, связанных между собой водородной связью [4]. В области  $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  в спектре образца 5'' в отличие от образца 5 наблюдается полоса  $1163\text{ см}^{-1}$  и увеличивается интенсивность полосы  $1240\text{ см}^{-1}$  (эти полосы присутствуют в спектре оболочки образца 5'). Указанные различия можно объяснить нерегулярностью звеньев статистического сополимера по сравнению со структурой, формирующейся при образовании микрокомпозиционного полимера ядро — оболочка. Особенности структуры обоих полимеров, по-видимому, отражаются на пленкообразующих свойствах латексов.

В спектре образца 1 (содержание МАК в оболочке частиц 1%) поглощение в области  $2400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  не наблюдается, что связано с отсутствием каких-либо водородных связей и согласуется с низкими механическими свойствами пленки (рис. 1). Максимум при  $3440\text{ см}^{-1}$  в спектрах всех образцов, возможно, вызван обертонами колебаний группы  $\text{C}=\text{O}$ .

На фоне поглощения COOH-групп МАК в спектрах образцов 5 и 5'' заметны максимумы  $3230$  и  $3300\text{ см}^{-1}$ , тогда как для образца 5' (моделирующего оболочку) виден только максимум  $3230\text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к колебаниям COOH-групп, связанных водородной связью со сложноэфирными группами ПБА. Тогда появление в спектре образца 5 максимума  $3300\text{ см}^{-1}$ , видимо, обусловлено колебаниями COOH-групп, взаимодействующих со сложноэфирными группами ПММА (т. е. ядер частиц микрокомпозиционного полимера).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Sakuma T., Nakamura Y.* Pat. 3336417 USA.
2. *Min T. I., Klein A., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. W.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 10. P. 2845.
3. *Елисеева В. И., Шапиро Ю. Е., Тугова Н. В., Буданов Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 263.
4. *Беллами Л.* // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19.IX.1988