

УДК 541.64:532.73

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАБУХАНИЯ АКРИЛОВЫХ ЛАТЕКСОВ В МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

© 1993 г. В. И. Колегов, В. Н. Потапов, Н. Е. Харитонова, Т. В. Николаева,  
А. Е. Куликова, В. Г. Маринин

Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина  
606006 Дзержинск Нижегородской обл.

Поступила в редакцию 21.10.92 г.

Изучено равновесное набухание в MMA латексов ПММА и полибутилакрилата, полученных в присутствии различных количеств аллилметакрилата, методом статического центрифугирования. Понижение размеров частиц и введение сшивющего агента приводят к уменьшению степени набухания. Определены параметры взаимодействия полимер–мономер, межфазное натяжение, молекулярная масса участков цепи между узлами полимерной сетки.

Исследование набухания частиц синтетических латексов дает важную информацию о механизме прививочной полимеризации в присутствии затравочных латексных полимеров, позволяет определить термодинамический и структурный параметры латексных частиц. Настоящая работа посвящена изучению равновесного набухания в MMA акриловых латексов, используемых при получении ударопрочного ПММА [1], определению параметров термодинамического взаимодействия полимера с мономером, межфазного натяжения и ММ участков цепи между узлами полимерной сетки.

Равновесное набухание латексных частиц описывается уравнением [2]

$$-H_V - H_V^2 \ln \left( 1 - \frac{1}{H_V} \right) - \left( \frac{V_m d_p}{M_c} \right) \left( H_V^{5/3} - \frac{H_V}{2} \right) = \chi + \left( \frac{2 V_m \gamma}{R T} \right) \left( \frac{2 H_X^{5/3}}{d_0} \right), \quad (1)$$

где  $H_V$  – степень объемного набухания,  $\chi$  – параметр взаимодействия между молекулами полимера и мономера,  $V_m$  – молярный объем мономера,  $\gamma$  – межфазное поверхностное натяжение латексных частиц в водной фазе,  $d_0$  – диаметр сухих частиц,  $d_p$  – плотность полимера,  $M_c$  – среднечисленная ММ цепей между узлами полимерной сетки,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура. Уравнение (1) позволяет рассчитывать термоди-

намические и структурные параметры из измерений степени набухания. Оно справедливо для густосшитого полимера; для несшитых латексных частиц необходимо исключить третье слагаемое для левой части уравнения (1).

Методы измерения степени равновесного набухания латексов делятся на статические и динамические [2]. Наибольшее распространение получил метод статического центрифугирования. Он заключается в смешении с избытком мономера взвешенного образца латекса с известной концентрацией полимера, центрифугировании полученной эмульсии, удалении избыточного мономера и взвешивании набухшего образца. При этом предполагается, что вода практически не растворяется в мономере и в полимерной частице, а полимер – в слое избыточного мономера.

Степень весового набухания  $H_w$  можно определить из уравнения материального баланса

$$G/P = H_w + (1 + y) \left( \frac{1}{x} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $G$  – масса набухшего образца латекса, содержащего  $P$  грамм полимера,  $y$  – растворимость мономера в воде,  $x$  – весовая доля полимера в исходном образце.  $H_V$  можно рассчитать из уравнения

$$H_w = (H_V - 1) \frac{d_m}{d_p} + 1. \quad (3)$$

( $d_m$  – плотность мономера).

Объектами исследования служили латексы ПММА и полибутилакрилата (ПБА), полученные эмульсионной полимеризацией с использованием различных количеств сшивающего агента – аллилметакрилата (АМА). В качестве эмульгаторов использовали лаурат калия, фракции С<sub>7</sub>–С<sub>9</sub> и С<sub>12</sub>–С<sub>16</sub> калиевой соли синтетических жирных кислот, ω – гидроперфторпелargonат калия.

Степень равновесного набухания измеряли методом статического центрифугирования. Готовили три – четыре образца латекса с концентрацией полимера 5 – 15% и после смешения с ММА центрифугировали 10 мин при 6000 об/мин. После центрифугирования удаляли шприцем отделившийся верхний слой мономера и взвешивали набухший образец. При расчете  $H_w$  по формуле (3) для растворимости ММА в воде брали  $u = 0.015$  г/г воды [2].

Размеры латексных частиц измеряли турбидиметрическим методом [3].

Результаты определения степени равновесного набухания и среднечисленной ММ цепей между узлами полимерной цепи приведены в табл. 1. Для латекса ПММА получены значения  $H_w$  и  $H_v$ , близкие к результатам работы [2]. Степень набухания частиц ПММА, растворимого в собственном мономере, носит ограниченный характер, так как уменьшение свободной энергии смешения полимер–мономер компенсируется (вследствие разбавления полимера при набухании) возрастанием свободной энергии на границе двух фаз за счет увеличения межфазной поверхности. Сшитые латексы ПММА набухают хуже несшитых, поскольку энергия упругоэластической деформации сетки, как и межфазное натяжение, препятствует набуханию.

Латексные частицы ПБА лучше набухают в ММА, чем частицы ПММА (табл. 1). Увеличение размеров частиц ПБА, полученных без сшивающего агента, а также в его присутствии, приводит к заметному росту  $H_w$  и  $H_v$ . Это можно объяснить меньшим давлением  $p = 2\gamma/r$  в частице с большим радиусом  $r$ , нежели в маленькой частице. Хотя частицы ПБА, полученные без сшивателя, могут быть частично сшиты [4], использование 1 – 2% АМА способствует полному сшиванию и понижению степени набухания.

В работе менялось количество используемого эмульгатора и его эффективность, но не было об-

**Таблица 1.** Степень массового и объемного набухания акриловых латексов в ММА, диаметр частиц и среднечисленная ММ цепей между узлами полимерной сетки

Латекс	Содержание АМА, %	$d$ , нм	$H_w$	$H_v$	$M_c \times 10^{-3}$
ПММА	0	117	2.82	3.31	–
	1	76.5	1.84	2.06	2.7
ПБА	0	444	6.11	7.20	–
	0	432	5.70	6.71	–
	0	295	5.55	6.55	–
	0	75.7	3.87	4.48	–
	1	487	4.36	5.08	42
	1	381	4.20	4.88	36
	1	380	4.07	4.72	31
	1	117	3.03	3.46	11
	2	417	3.27	3.76	12
	2	146	3.44	3.96	19

наружено значительного влияния этих параметров на степень равновесного набухания.

Полученные данные по набуханию латексов в ММА использовались для расчета параметров  $\chi$ ,  $\gamma$  и  $M_c$  из уравнения (1). С помощью  $\chi = 0.585$  [2] получено  $\gamma = 4.3 \times 10^{-3}$  Н/м для несшитого ПММА, а затем и  $M_c$  сшитого латекса (табл. 1). Предполагались несшитыми латексы ПБА, полученные без АМА, для них рассчитаны  $\chi = 0.528$  и  $\gamma = 2.20 \times 10^{-3}$  Н/м. Эти значения позволили рассчитать  $M_c$  для сшитых латексов ПБА. Из табл. 1 видно, что с уменьшением размера частиц сшитого ПБА наблюдается уменьшение длины цепей между узлами полимерной сетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаева Т.В., Куликова А.Е., Вишневская И.Н., Разинская И.Н., Гуткович А.Д., Ермолаева В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1139.
2. Gardon J.J. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. No. 10. P. 2859.
3. Слоним И.Я. // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. № 2. С. 255.
4. Колегов В.И., Харитонова Н.Е., Маринин В.Г., Шевчук Л.М., Киселева Н.В., Николаева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2458.

# Investigation of Swelling of Acrylic Latices in Methyl Methacrylate by the Method of Static Centrifugation

V. I. Kolegov, V. N. Potapov, N. E. Kharitonova, T. V. Nikolaeva,  
A. E. Kulikova, and V. G. Marinin

*V.A. Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology, Dzerzhinsk,  
Nizhegorodskii Region, 606006 Russia*

**Abstract** – The equilibrium swelling in methyl methacrylate (MMA) of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(butyl acrylate) (PBA) latices obtained in the presence of allyl methacrylate (AMA) was studied by the method of static centrifugation. Reducing particle sizes and introducing a crosslinking agent resulted in lower swelling. The polymer–monomer interaction parameters, interfacial tension, and molecular masses of moieties between the crosslinks of a polymer network were determined.