

УДК: 66.063.72:678.744.422

Ф. О. КАРАПЕТЯН, М. Л. ЕРИЦЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ И ФИЗИКОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ

Показано, что для повышения морозостойкости поливинилацетатной водной дисперсии после завершения полимеризации добавляются новые количества поверхностно-активного вещества (ПАВ), обладающего определенным гидрофобно-гидрофильным балансом, который заслоняет группы ОН молекулы, и защищающего от коалесценции ПВС при замораживании. Таким путем частицы-агрегаты защищаются от слипания при низких температурах. Кроме того, добавление новых количеств (ПАВ) приводит к увеличению модальности кривой распределения частиц суспензии по размерам, что является результатом дробления частиц суспензии.

В литературе имеется ряд работ по использованию поливинилацетатной водной дисперсии в качестве клея для склеивания различных материалов [1—4]. Поливинилацетатная дисперсия (ПВА) имеет высокую степень полидисперсности и содержит значительное количество микрогели.

Естественно, что все это связано с механизмом самой полимеризации, которая проводится в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) [5—6]. Дело в том, что (ПВС) не только играет роль детергента, но он одновременно участвует в самом процессе полимеризации. Например, в акте передачи цепи [7]. Это обстоятельство играет важную роль при получении водной дисперсии (суспензии) ПВА. Благодаря этому акту, образуется блок-сополимер ПВС и ПВА.

Одной из претензий, предъявляемых к водной дисперсии (суспензии) ПВА, является ее морозостойкость. Существующие ПВА дисперсии не отличаются высокой морозостойкостью. Они изредка выдерживают температуры до -40°C [8], а изготовленные на их основе клеевые композиции почти не морозостойки.

В настоящей работе изложены результаты по изысканию нового пути повышения морозостойкости. Сущность предложенного подхода заключается в следующем: агрегаты (островки), состоящие из молекул ПВА, стабилизированы ПВС. Последний ориентирован с гидрофильными группами ОН в воде. Естественно, что эти агрегаты (островки) плавают в воде.

При замораживании, по всей вероятности, вода, которая удерживается водородными связями с группами ОН молекулы ПВС, разрушается, разрушается пленка вокруг агрегатов, и при оттаивании агрегаты слипаются. Тем самым снижается агрегативная устойчивость всей системы. Для устранения этого явления предполагается следую-

щее. После завершения полимеризации добавляется новое количество поверхностно-активного вещества (ПАВ), обладающего определенным гидрофобно-гидрофильным балансом для того, чтобы заслонять группы ОН молекулы ПВС и таким путем затруднять разрушение защитных пленок из ПВС при замораживании. Это равносильно сохранению агрегата, который покрывается новой защитной «пленкой».

Экспериментальная часть

Применялся свежеперегранный винилацетат-ректификат. Вода бидистиллированная.

Инициатор—реактив фентона (30%-ный водный раствор перекиси водорода и сульфат железа марки «ХЧ»), рН раствора 3—3,5 (который регулировался добавкой муравьиной кислоты). Температура полимеризации 60—70°C. Во всех опытах глубина полимеризации превышает 93%. Для каждого образца определялись количества нерастворимой и растворимой долей полимера. Методом электронной микроскопии изучалось распределение частиц по размерам до и после добавления нового защитного вещества. Определены также клеящая способность (сила на равномерный отрыв и на сдвиг), морозостойкость и водостойкость образцов согласно ГОСТ-у 7855—68; 17005—71. Для стандартных опытов использован ПВС марки 16/1, 18/11 и 5/3, а для дополнительной защиты полученной дисперсии использовались ПВС следующих марок.

Таблица 1

Марка	16/1	8/2	5/3	5/9	18/11
содержание ацетатных групп, в %	0,8—2	1,2	2,3	5,5	10,9

Из литературы известно [8], что в присутствии незначительных количеств различных высокомолекулярных и низкомолекулярных эмульгаторов, а также водорастворимых полимеров значительно изменяются размеры частиц получаемых дисперсий.

По-видимому, изменение водостойкости и клеящей способности дисперсии (ПВА) во многом зависит от этого распределения. Полимеризация проводилась по известному способу [8] с добавками в количествах, не превышающих 1%.

В табл. 2 приведены данные, полученные с добавками ОС-20-05%*, оксамин—1%** , диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ)—1%. После завершения полимеризации к смеси добавляются новые количества ПВС с различным содержанием ацетатных групп.

На основании данных табл. 1 можем заключить, что общее содержание ацетатных групп играет важную роль для повышения морозостойкости. Однако немаловажен факт: в какой стадии процесса следует добавлять нужное количество ацетатных групп. Известно, что винил-

* ОС—20—C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂₀OH.

** оксамин— CH₃(CH₂)₁₆CH₂N $\begin{cases} (CH_2OCH_2)_{50}H \\ (CH_2OCH_2)_{60}H. \end{cases}$

Модификатор полимеризации	Повторное эмульгирование с 8 % раст. ПВС	Размер частиц, $r_1(\mu)$	Размер частиц, $r_2(\mu)$	Прочность силы <i>МПа</i>					
				на отрыв			на сдвиг		
				комн.	-40	-50	комн.	-40	-50
ОС—20=0,5%, ПВС16/1=5,5%	стандартный образец 16/1 8/2 18/11	0,32	1,62	1,69	—	—	3,44	—	—
		0,125	0,62	1,38	1,25	1,7	2,50	2,55	3,35
		0,2	1	1,79	1,62	2,2	11,1	5,11	1,9
		0,125	1,15	1,39	1,75	1,12	3,22	3,05	2,5
оксамин=1 %, ПВС16/1=5%	стандартный образец 16/1 8/2 18/11	0,3	—	1,07	—	—	4,44	—	—
		0,2	0,8	1,33	—	—	0,85	—	—
		0,37	0,62	1,57	—	—	1,116	—	—
		5,37	0,7	1,39	—	—	7,55	—	—
ДМАЭМ=1 %, ПВС 16/1=5%	стандартный образец 16/1 8/2 18/11	0,125	0,82	2,35	1,25	1,72	4,26	3,94	5,72
		0,37	0,8	1,45	1,42	2,84	4,43	2,6	4,77
		0,37	1,37	2,45	1,32	1,85	4,22	1,85	4,77
		0,15	0,37	2,02	1,5	3,17	4,83	3,17	2,21
ПВС 18/11=6%	стандартный образец 16/1 8/2 18/11	0,3	1,12	1,52	—	—	12,5	—	—
		0,37	—	1,81	—	—	11,2	—	—
		0,125	—	1,92	—	—	4,61	—	—
		0,2	—	1,85	—	—	4,05	—	—
ПВС 5/3=6%	стандартный образец 16/1 8/2 18/11	0,37	1,62	1,23	1,21	—	3,75	3,39	—
		0,5	2,8	1,07	0,83	0,5	3,93	3,83	5,33
		0,375	—	1,26	3,83	0,96	4,05	1,58	3,27
		0,2	0,46	1,68	1,25	1,75	4,57	4,0	4,05

ацетат с большей скоростью передает цепь, главным образом, за счет водородов метильной группы. Это в равной мере относится к мертвой молекуле полимера. Если в молекуле ПВС имеются группы $OSOCH_3$, то, естественно, что они должны принимать участие в акте передачи цепи. В результате протекания этого акта получается привитой сополимер ПВС-ПВА.

В зависимости от соотношения ПВС-ПВА в таком сополимере дисперсия не теряет своей агрегативной устойчивости или выделяется из нее некоторое количество нерастворимой массы (в данном случае не рассматривается набухший сополимер). Это часто приводит к полной потере агрегативной устойчивости всей суспензии. Образование такого сополимера приводит, естественно, к резкому ухудшению эксплуатационных свойств ПВА дисперсии. Отсюда следует, что для получения качественной ПВА дисперсии в начале надо брать ПВС с меньшим содержанием ацетатных групп, примерно 1—2,5%. В пользу такого вывода говорит тот факт, что у морозостойких образцов отношение количеств нерастворимой ПВА к растворимой равно 0,1, а неморозостойких—0,3. Следует отметить, что после завершения полимеризации необходимо добавить ПВС с большим содержанием ацетатных групп, чтобы защитить частицы агрегата от слипания при низких температурах. По-видимому, это приводит к увеличению гидрофобности новой защитной пленки. Надо обратить внимание еще и на следующий факт: из морозостойких образцов кривая распределения по размерам частиц не унимодальна (см. табл. 2) тогда, когда у стандартного неморозостойкого образца кривая распределения частиц по размерам унимодальна.

После добавления дополнительных количеств ПВС она становится в большинстве случаев бимодальной—такой образец морозостойкий. Увеличение модальности является результатом дробления частиц суспензии, что является, по нашему мнению, важным критерием для повышения морозостойкости.

Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступила 18.06.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Нюльстен В., Пете В. Дисперсии пласто- и эластомеров. М.: Легкая индустрия, 1967, с. 235.
2. Полимеры на основе винилацетата: Сб. статей. Л.: 1978, с. 6—7.
3. Широкова Т. А., Громов В. В., Понтарь М. В. Морозостойкая пластифицированная поливинилацетатная дисперсия.—ЖПХ, 1970, т. 43, № 12, с. 2683.
4. Ширинян В. Т., Рогова С. Г., Громов В. В. Некоторые особенности суспензионной сополимеризации винилацетата с этиленом.— ЖПХ, 1976, т. 49, № 6, 1345.
5. Hartly F. D. Graff copolymer formation during the polymerization of vinylacetate in the presence of polyvinylalcohol.—J. Pol. S., 1959, v. 34, № 127, p. 397.
6. Napper D. H., Parts A. G. Polymerization of vinyl acetate in aqueous.—J. Polym. Sci, 1962, № 61, p. 113.
7. Полимеризация винильных мономеров: Ред. Д. Хем, М.: Химия, 1973, с. 77.
8. Елисеева В. И. и др. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1970, с. 6 и 202.

Տ. Հ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԱՅԻՆ ՋՐԱՅԻՆ ԿՒՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ՑՐՏԱԿԻՄԱՑԿՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱ-ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲԱՐՉՐԱՑՄԱՆ ՈՒՂԻՆԵՐԸ

Ա մ ֆ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ պոլիվինիլացետատային շրային դիսպերսիայի ջր-տադիմացկունությունը բարձրացնելու համար պոլիմերման պրոցեսի ավարտից հետո ավելացվում է նոր քանակությամբ մակերևութային ակտիվ նյութ (ՄԱՆ):

Բացի դրանից նոր քանակությամբ ՄԱՆ-ի ավելացումը բերում է սուսպենզիայի ըստ մասնիկների չափսերի բաշխվածության կորի մոդելայնության մեծացմանը, որը արդյունք է սուսպենզիոն մասնիկների մանրացման: