

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 536.485+678.744.422

К ВОПРОСУ О МОРОЗОСТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ
 ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

А. Е. АКОПЯН, М. А. ЭНФИАДЖЯН и Р. Х. РОСТОМБЕКЯН

Установлено, что применение добавок хлористого кальция в процессе полимеризации винилацетата в количестве 0,4 вес. частей на 100 вес. частей мономера обеспечивает получение поливинилацетатной водной дисперсии, обладающей морозостойкостью -70°C , в то время как без добавки морозостойкость не превышает -40° .

Показано, что наличие хлористого кальция в системе эмульсионной полимеризации винилацетата не ухудшает физико-механических свойств пленок на основе полученных дисперсий.

Поливинилацетатные водные дисперсии промышленностью выпускаются уже давно. Однако, вопросы, относящиеся к морозостойкости этих дисперсий, в литературе еще не отражены. По мере расширения производства, а также областей применения поливинилацетатных водных дисперсий важное значение приобретает их стабильность при хранении и транспортировке, особенно в зимнее время, когда они подвергаются воздействию низких температур.

Поливинилацетатные водные дисперсии, как лиофобные коллоиды, по своим некоторым свойствам напоминают натуральные и синтетические каучуковые латексы, а по другим свойствам, например по морозостойкости, значительно отличаются от них. Если морозостойкость каучуковых латексов не превышает $-10-20^{\circ}$, то морозостойкость в -30° для поливинилацетатных дисперсий считается неудовлетворительной.

Обычно при замораживании и оттаивании коллоидных систем, в том числе и водных дисперсий поливинилацетата, происходят обратимые и необратимые процессы. При необратимых процессах система коагулирует и становится непригодной для употребления, а при обратимых процессах, после оттаивания дисперсия восстанавливается; при этом не исключена возможность ухудшения некоторых физико-механических свойств пленок, получаемых на ее основе.

В связи с этим разработка новых эмульсионных систем, обеспечивающих получение морозостойких поливинилацетатных водных дисперсий приобретает в настоящее время большое значение.

Удовлетворительное решение этой задачи требует проведения систематических исследований, позволяющих определить влияние на морозостойкость таких важных факторов, как характер и концентрация применяемых эмульгаторов защитных коллоидов, степень насыщения адсорбционных слоев и поверхностное натяжение дисперсии, размеры полимерных частиц и величина их электрического заряда, рН и вязкость среды. Эти показатели в той или иной степени зависят от рецептуры и условий ведения эмульсионной полимеризации винилацетата.

Ряд исследователей считает основной причиной коагуляции коллоидных систем при их замораживании механическое воздействие кристаллов льда, приводящее к расплющиванию или вытягиванию в тонкие нити частицы дисперсии [1]. Такое представление не в состоянии объяснить изменения, протекающие в широком температурном интервале ($-20-70^\circ$) при замораживании поливинилацетатных дисперсий. Другие авторы считают, что на процесс замораживания и оттаивания синтетических латексов оказывают влияние также и такие факторы, как форма и величина пробы, скорость охлаждения и оттаивания, температура, продолжительность опыта и др. [2].

Как известно, устойчивость водных дисперсий полимеров к воздействию низких температур можно повысить как путем подбора соответствующих эмульгаторов, так и различными добавками, изменяющими температуру замораживания или образования кристаллов [3].

О получении морозостойких поливинилацетатных водных дисперсий в литературе имеются лишь некоторые патентные данные, которые указывают на получение поливинилацетатных дисперсий, выдерживающих замораживание и оттаивание до -20° [4].

С целью получения морозостойкой поливинилацетатной водной дисперсии полимеризацию винилацетата проводили в присутствии небольших добавок хлористого кальция.

Экспериментальная часть

Нами был использован винилацетат с температурой кипения 73° , содержанием ацетальдегида $0,15\%$ и полимеризационной активностью $0,5$ мл. В качестве эмульгаторов использовались натриевые соли сульфожирных спиртов (моющее средство „Новость“) и поливинило-вый спирт с молекулярным весом 40000 и содержанием ацетатных групп $1,0\%$. Инициатором полимеризации служила 30% -ная перекись водорода, а активатором—сернокислородное закисное железо. Полимеризация осуществлялась в присутствии регулятора рН среды—уксусной кислоты. В качестве добавки использовался безводный хлористый кальций.

В целях определения оптимальных условий процесса полимеризации и влияния их на морозостойкость дисперсии проводилась серия опытов, методика которых была описана в предыдущих сообщениях [5]. Оценку морозостойкости полученных дисперсий производили путем попеременного замораживания и оттаивания (4 цикла) образцов, погруженных в охлаждающую смесь ацетон—сухой лед. Исследовалось влияние отдельных факторов на свойства и морозостойкость полученных дисперсий.

Влияние эмульгаторов. Ввиду того, что из факторов, влияющих на морозостойкость дисперсий наибольшее внимание уделяется поверхностно-активным веществам, проводился ряд опытов, в которых изучалось влияние применяемых эмульгаторов. Результаты этих опытов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Влияние эмульгатора „Новость“ на свойства дисперсии

К-во „Новости“ в ч. на 100 вес. ч. мономера	Содержание мономера, в %	Сухой остаток, %	pH	Вязкость, сек.	Поверхн. натяж. дин/см	Средний диаметр частиц, μ	Морозост. непластиф. дисперсии, °С
0,025							
	к о а г у л я ц и я						
0,05	—	—					
0,07	—	—					
0,09	1,10	57,0	3,0	3,0	33	0,8—1,6	—20
0,10	0,97	57,3	3,1	3,1	30	1,5—2,2	—20
0,11	0,60	58,2	3,2	2,9	29	1,7—2,5	—20
0,12	0,45	57,15	3,2	3,0	28	2,1—3,0	—30
0,13	0,99	56,95	3,3	3,2	25	2,0—2,3	—30
0,14	0,82	57,7	3,2	3,0	30	1,8—2,0	—30
0,15	0,65	58,0	3,4	3,0	30	1,5—2,1	—20

Таблица 2

Влияние поливинилового спирта на свойства дисперсии

К-во поливинил. спирта, в ч. на 100 вес. ч. мономера	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %	pH	Вязкость, сек.	Поверхн. натяж. дин/см	Сред. диам. частиц, μ	Морозостойкость не пласт. дисперсии °С
1							
	к о а г у л я ц и я						
2	0,45	58,2	3,2	3,0	25	2,1—3,0	—30
3	0,82	59,8	3,1	4,5	26	2,0—2,3	—70
4	0,50	59,0	3,2	4,5	30	2,0—2,5	—70
5	0,70	60,0	3,0	6,0	30	2,1—2,5	—70

Примечание: содержание эмульгатора „Новость“ в системе составляет 0,13 в. ч., а хлористого кальция — 0,4 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата.

Из данных таблицы 1 следует, что повышение содержания „Новости“ в системе полимеризации не приводит к повышению вязкости, а также существенному повышению морозостойкости дисперсии. При увеличении содержания „Новости“ до 0,13% наблюдается понижение поверхностного натяжения дисперсии. При указанном содержании эмульгатора полученная поливинилацетатная дисперсия отличается хорошей стабильностью при хранении.

Из приведенных в таблице 2 характеристик дисперсий видно, что повышение содержания поливинилового спирта в системе влияет на вязкость и морозостойкость дисперсии. Однако, увеличение содержания поливинилового спирта приводит к увеличению продолжительности процесса полимеризации. Кроме того, как уже было отмечено

нами ранее, увеличение содержания поливинилового спирта в системе полимеризации нежелательно также и потому, что оно приводит к понижению водостойкости покрытий на основе такой дисперсии. Следовательно, с точки зрения получения морозостойких поливинилацетатных дисперсий оптимальным содержанием поливинилового спирта можно считать 3 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата.

Влияние хлористого кальция. Как известно, электролиты оказывают существенное влияние на процесс полимеризации мономеров, что в основном заключается в увеличении скорости процесса полимеризации за счет возрастания коллоидной растворимости мономеров. Кроме того, при добавлении электролитов в систему полимеризации (до определенного предела) повышается также и активность эмульгаторов [6].

Изучение влияния хлористого кальция проводилось при изменении количества его в пределах 0,20—0,55 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата. В таблице 3 приведены полученные результаты.

Таблица 3

Влияние хлористого кальция на свойства поливинилацетатной дисперсии

К-во CaCl_2 , в. ч. на 100 в. ч. мономера	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %	рН	Вяз- кость, сек.	Поверх. натяж. дин/см	Средний диаметр, μ	Морозостойкость °С	
							непла- стифиц. дисп.	пласт. дибутил- фталатом*
0	0,90	59,7	3,3	5,0	30	0,5—2,0	—20	—20
0,20	0,95	59,8	3,1	5,0	30	2,0—3,0	—30	—20
0,25	0,99	60,0	3,2	5,5	27	2,0—2,8	—40	—40
0,30	0,98	59,4	3,2	4,0	27	1,8—2,5	—50	—40
0,40	0,82	59,8	3,1	4,5	26	1,5—2,0	—70	—70
0,50	0,80	60,1	3,0	5,0	25	1,5—2,2	—70	—70
0,55	0,63	59,9	3,0	4,7	25	2,0—2,5	—70	—70

* Количество дибутилфталата равно 7,5% на полимер.

Из данных таблицы 3 следует, что хлористый кальций, будучи введен в систему полимеризации винилацетата, значительно повышает морозостойкость дисперсии, что, по-видимому, можно объяснить повышением степени насыщения адсорбционных слоев частиц дисперсии [7]. В пользу высказанного предположения говорит также понижение поверхностного натяжения дисперсии при увеличении количества добавляемой соли. Средний диаметр частиц дисперсии, полученных в присутствии добавок, колеблется в более узких пределах по сравнению с таковыми, не содержащими добавок.

Исследование стабильности дисперсии показало, что наилучшей стабильностью при хранении обладают дисперсии, полученные при добавках хлористого кальция 0,4 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата.

Для выяснения влияния попеременного замораживания и оттаивания на изменение свойств поливинилацетатной дисперсии были проведены электронно-микроскопические исследования дисперсии после четырех циклов замораживания и оттаивания. Результаты этих исследований приведены на рисунке 1

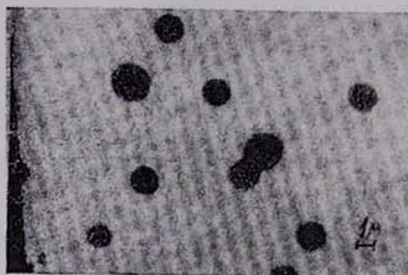
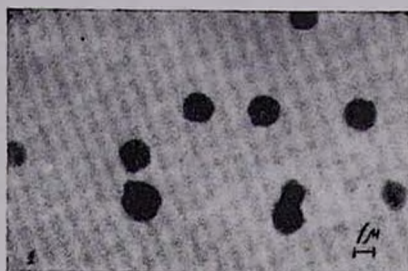


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки дисперсии. 1—до замораживания, 2—после замораживания и оттаивания.

в сравнении с электронно-микроскопическим снимком дисперсии до замораживания. Из фотоснимков видно, что дисперсия после попеременного замораживания и оттаивания при -70° и $+20^{\circ}$ не подвергается каким-либо изменениям.

Для исследования влияния хлористого кальция на физико-механические свойства пленок производилась отливка последних из соответствующих дисперсий. Пленки высушивались при комнатной температуре до постоянного веса и испытывались на водопоглощение, водопроницаемость, прочность и удлинение. В таблице 4 приведены данные этих испытаний.

Данные таблицы показывают, что с увеличением содержания хлористого кальция водопоглощение и водопроницаемость пленок несколько уменьшаются, что можно

объяснить увеличением средних размеров частиц полимера в дисперсии.

Прочностные характеристики пленок, полученных из дисперсий, содержащих добавки хлористого кальция, примерно одинаковы с таковыми, не содержащими добавок.

Таким образом, на основании проведенных исследований для получения морозостойкой поливинилацетатной водной дисперсии была выбрана следующая рецептура: винилацетата — 100 в. ч., эмульгатора „Новость“ — 0,13, поливинилового спирта — 3, уксусной кислоты — 1,4, сернокислого закисного железа — 0,01 хлористого кальция — 0,4, перекиси водорода (30%) — 1,2, воды — 70 вес. ч., температура процесса полимеризации $60-62^{\circ}$.

Таблица 4

Результаты испытаний пленок

К-во CaCl ₂ , в. ч. на 100 в. ч. мономера	Водопоглощение, %		Водопроницаем г/см·час	Предел прочности при растяжении кгс/см ²	Относительное удлинение, %
	4 часа	24 часа			
0	11	16	$7,6 \cdot 10^{-5}$	35,0	520
0,2	12,3	15	$7,5 \cdot 10^{-5}$	30,1	450
0,3	9,0	10	$7,1 \cdot 10^{-5}$	35,5	550
0,4	9,0	7	$3,5 \cdot 10^{-5}$	38,0	490
0,5	7,5	7	$3,3 \cdot 60^{-5}$	36,5	470

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 29 VII 1966

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԱՅԻՆ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՆԵՐԻ ՑՐՏԱԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԷՆՁԻԱՋՅԱՆ և Ռ. Ք. ՌՈՍՏՈՄԲԵԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հաստատված է, որ վինիլացետատի էմուլսիայի պոլիմերացման ժամանակ նրա ամեն 100 կշռամասին 0,4 կշռամաս կալցիումի քլորիդի ավելացումը հնարավորություն է տալիս ստանալ ցրտակալուն (-70°) պոլիվինիլացետատային շրային դիսպերսիա այն դեպքում, երբ կալցիումի քլորիդ չավելացված դիսպերսիայի ցրտակալունությունը չի անցնում -40°C -ից:

Ցույց է արված, որ կալցիումի քլորիդի ներկալությունը չի վատացնում դիսպերսիայից ստացվող թաղանթների ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. G. Barb, W. Mickucki, J. Pol. Sci., 37, 499 (1959).
2. F. A. Digtola, R. E. Nelson, Ind. Eng. Chem., 45, 745 (1953).
3. Н. Фикеншпер, Н. Герренс, Н. Шуллер, Химия и технология полимеров № 7, 79 (1951).
4. Пат. ФРГ 1.071.954 19.07.59, Сборник описаний отечественных и зарубежных изобретений НИИПП и ЭЗ, Ленинград, 1962. Пат. ФРГ 1.050.058 [РЖ 14С 20 III (1964)].
5. А. Е. Акопян, Л. С. Григорян, Н. А. Маркосян, ЖПХ, 36, 1085 (1953).
6. А. И. Юрженко, Р. В. Кучер, Колл. ж., 17, 442 (1953); М. Г. Зимица, Н. П. Апухтина, Колл. ж., 21, 2 181 (1959).
7. А. В. Лебедев, С. М. Минц, П. И. Рахлин, М, Н. Зиновьева, Колл. ж., 24, 5 565 (1962).