

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫЕ КАНИФОЛИ

Г. В. АКОЦЯН, Н. Ж. ЗУРАБЯН, С. С. АРУСТАМЯН и А. К. ШЕРЕНЦ

Научно-производственное объединение «Полимерклея», Кироваван

Поступило 12 IV 1990

Рассмотрены некоторые особенности окисления клеев-расплавов на основе сополимера этилена с винилацетатом, содержащих производные канифоли. Показано, что окисление сопровождается увеличением массы, исчезновением основного максимума в УФ спектре при $\lambda \approx 240$ нм, присущего канифольсодержащим продуктам, накоплении в структуре клеевых композиций гидроксильных, гидроперекисных и перекисных групп. Установлено, что для стабилизации клеев-расплавов эффективным является введение антиоксидантов, использование в клеевых композициях в качестве адгезионной добавки производных канифоли с минимальным содержанием ненасыщенных связей, а также улучшение совместимости компонентов клеев-расплавов.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылки 9.

Клеи-расплавы (КР) на основе сополимера этилена с винилацетатом (СПЛ ЭВА), содержащие производные канифоли, находят широкое применение в народном хозяйстве. Одним из недостатков КР является ограниченная жизнеспособность: при их хранении в течение длительного времени (6—10 месяцев) наблюдается падение эластичности, образование неплавкой фазы (осадка), что в конечном итоге приводит к ухудшению эксплуатационных свойств КР.

Окисление КР на основе СПЛ ЭВА, содержащих производные канифоли, исследовано рядом авторов [1—4]. Однако не все аспекты этого процесса освещены в литературе.

В связи с этим целесообразно было изучить процессы, протекающие в КР при их хранении в естественных условиях с целью разработки способов устранения отрицательных последствий их старения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны КР на основе СПЛ ЭВА марки «Миравител Д47ХА» с количеством винилацетатных групп до 35 мас.%. В качестве адгезионных добавок в КР использовались канифоль и ее эфиры: глицериновый эфир канифоли (эфир Парлуса), канифоль сосновая, глицериновый эфир гидрированной канифоли (элан А-120). В составе КР для придания необходимой текучести использовались парафин и церезин. С целью обеспечения термостойкости использовалась смесь стабилизаторов Irga-лох-1010 и TNPP (фирма «Сибз Гейги», Швейцария) в соотношении 1:4 мас.ч.

Количественный состав исследованных клеев приведен в табл. 1.

Состав клеевых композиций

Наименование компонентов	№ композиции, масс. %					
	1	2	3	4	5	6
Глицериновый эфир канифоли (эфир Гарпиуса)	47	47	—	—	—	47
Канифоль сосновая	—	—	47	—	47	—
Элкан А-120	—	—	—	47	—	—
СПЛ ЭВА марки „Миравитен“ Д47хА	25	28	28	28	28	28
Парафин	25	—	25	25	—	24,6
Церезин	—	25	—	—	25	—
Стабилизатор	—	—	—	—	—	0,4

Пленки толщиной 200 мкм получали в вакуум-шкафу при температуре 150—200° при давлении 1 кгс/см² в течение 3 ч и выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Количество поглощенного кислорода определяли гравиметрически. УФ спектры пленок толщиной 30 мкм, нанесенных из растворов образцов в четыреххлористом углероде на кварцевые стекла, снимали на спектрофотометре «Spesord JV Карл-Цейс-Иена». ИК спектры в области 400—4000 см⁻¹ снимали на пленках, нанесенных на пластины из КВг на приборе «JR-75, Карл-Цейс-Иена». Для всех исследований применяли образцы толщиной ~ 30 мкм. Количество пероксидных и гидропероксидных групп в образцах определяли по содержанию активного кислорода [5], кислотное число определяли по известной методике [6]. Относительное удлинение определяли по методу испытания на растяжение ГОСТ 11262-80 ПМ (СТ СЭВ 1199-78). Ускоренное старение проводили УФ облучением лампой «ПРК-4» в течение 1—5 суток.

Обсуждение результатов

Хранение клеевых композиций при естественных условиях сопровождается увеличением их массы. Для клеевых композиций, содержащих глицериновый эфир канифоли, увеличение массы достигает ~ 4% от исходного (рис. 1) в течение 7 месяцев. Сравнение кривых показывает, что стабильными композициями являются образцы 3, 4, 5, в состав которых входят канифоль и смола элкан-120.

С другой стороны, сама канифоль в естественных условиях сильнее подвержена окислению, чем глицериновый эфир канифоли (рис. 2). Наибольшее увеличение массы наблюдается у канифоли; оно достигает своего максимального значения ~ 5% за 4—5 месяцев.

По стабильности к составам 3, 4, 5 близка композиция, содержащая антиоксидант (обр. № 6).

Дальнейшая выдержка клеевых композиций в течение 8 месяцев не приводит к заметному увеличению массы образцов.

Предполагается, что при выдержке образцов на воздухе увеличение массы происходит за счет присоединения кислорода. При этом

принимается, что при этих условиях на начальной стадии окисления отщепления газообразных продуктов не происходит. Кислотное число при экспозиции образцов в естественных условиях оставалось практически неизменным.

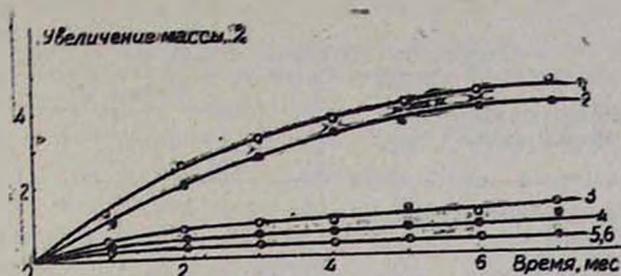


Рис. 1. Зависимость прироста массы образцов от времени: 1—1; 2—2; 3—5; 4—4; 5—3; 6—6. Номер кривой соответствует номеру клеевой композиции.

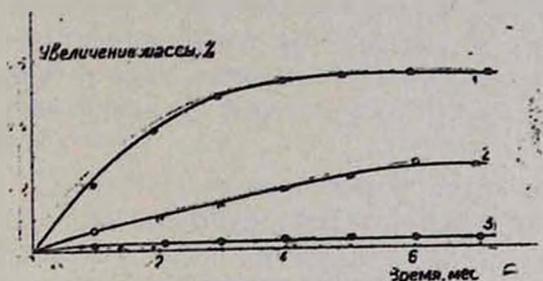


Рис. 2. Зависимости прироста массы образцов от времени: 1 — канифоль, 2 — ганцериновый эфир канифоли, 3 — экан А-120

Хранение образцов в течение 7—8 месяцев сопровождается увеличением концентрации перекисных и гидроперекисных групп.

Выдержка образцов в естественных условиях в течение длительного времени сопровождается исчезновением максимума при $\lambda \approx 240$ нм, присущего канифольсодержащим продуктам [7].

Анализ ИК-спектров показывает, что хранение образцов при комнатной температуре на воздухе сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения в области $3500\text{—}3400$ см⁻¹, что связано с увеличением концентрации гидроксильных и гидроперекисных групп в структуре образца.

Таким образом, при хранении образцов в естественных условиях протекают окислительные процессы, приводящие к химическим изменениям в структуре клеевых композиций, сопровождающиеся увеличением массы, ростом концентрации гидроперекисных, перекисных и гидроксильных групп.

Известно, что канифоль и ее производные легко окисляются кислородом воздуха [8—9]. С другой стороны, остальные компоненты, входящие в состав клеевых композиций, — стабильные вещества, сохраняющие свои свойства в течение длительного времени.

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что окисление клеевых композиций на основе СПЛ ЭВА, содержащих произ-

водные канифоли, обычно протекает за счет ненасыщенных связей канифольсодержащих соединений. Попытка оценить изменение концентрации двойных связей по определению йодного числа и по ИК спектрам привела к неоднозначным результатам.

Таблица 2

Содержание активного кислорода

Наименование компонента. № клеевой композиции	Время, мес.			
	0	1	3	6
Глицериновый эфир канифоли (эфир Гарлиуса)	0,125	0,22	0,28	0,64
Канифоль сосновая	0,24	0,48	0,64	1,32
Элкан А-120	0,3	0,28	0,32	0,32
1	0,14	0,28	0,33	0,44
2	0,16	0,26	0,28	0,33
3	0,11	0,12	0,15	0,21
4	0,13	0,16	0,17	0,22
5	0,13	0,15	0,16	0,22
6	0,12	0,18	0,24	0,28

Проведенные исследования показали, что в том интервале времени, который мы рассматриваем, у образцов при старении меняется эластичность.

Изменение относительного удлинения при естественном старении и при облучении показано в табл. 3.

Таблица 3

Относительное удлинение клеевых композиций (%)

№ композиции	Естественное старение, мес.				УФ облучение, сутки		
	0	1	6	12	1	2	5
1	60	0	0	0	25	0	8
2	50	0	6	0	15	0	0
3	200	300	200	200	250	200	200
3	150	120	140	120	160	150	150
5	220	150	150	150	100	100	100
6	200	200	150	150	200	150	150

Из таблицы видно, что среди рассмотренных клеевых композиций лучшую эластичность во времени показывают КР на основе канифоли и смолы элкан А-120. Введение антиоксиданта в композицию с использованием последней приводит к улучшению эластичности. Среди исследованных клеевых композиций самые низкие показатели по эластичности у клеев-расплавов, содержащих глицериновый эфир канифоли. Необходимо отметить, что при экспозиции на воздухе при

комнатной температуре наблюдается появление осадка в образцах 1, 2 через 6 месяцев, в то время как в образцах 3—6 осадка нет.

Анализ проведенных исследований показывает, что из рассмотренных образцов наименее подвержена окислению композиция, в состав которой входит канифоль.

Возможным объяснением стабильности клеевой композиции, содержащей канифоль, может быть ее лучшая совместимость с остальными компонентами по сравнению с глицериновым эфиром канифоли. Результатом этого является образование сравнительно стабильной клеевой композиции, в которой канифоль лучше защищена от кислорода воздуха, вследствие чего замедлены окислительные процессы. Видимо, межмолекулярные взаимодействия между полярной канифолью и остальными компонентами клеевых композиций сильнее, чем в случае глицеринового эфира канифоли. Фазовый распад несовместимых систем протекает во времени. С этим, вероятно, связано образование осадка в клеевых композициях при их старении.

Таким образом, для стабилизации таких систем эффективным является введение антиоксидантов, использование в качестве адгезионной добавки производных канифоли с минимальным содержанием ненасыщенных связей, а также улучшение совместимости компонентов клеевых композиций.

ԿԱՆԻՖՈՒԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԸ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԷԹԻԼԵՆ-ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՍԱՏԻՆ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ԶԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ՀԱԼՈՒՑԹ-ՍՈՍԻՆՁՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Վ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Ժ. ԶՈՒՐԱԲՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՐՈՍՏԱՄՅԱՆ Ե Ա. Կ. ՇԵՐԵՆՏ

Քննարկված են կանիֆոլի ածանցյալները պարունակող էթիլեն-վինիլա-ցետատային սոպոլիմերի հիման վրա ստացված հալույթ-սոսինձների օքսիդացման որոշ առանձնահատկությունները: Ցույց է տրված, որ օքսիդացումը ուղեկցվում է զանգվածի մեծացումով, սոսնձային համակցության կառուցվածքում հիդրօքսիլ, հիդրոպերօքսիդային և պերօքսիդային խմբերի կուտակմամբ, կանիֆոլ պարունակող ներհատուկ $\lambda \approx 240$ նմ արժեքի դեպքում հիմնական մաքրումի վերացումով:

Հաստատված է, որ հալույթ-սոսինձների կայունացման համար արդյունավետ է համարվում հակաօքսիդացիցիչների մուծումը, չհազեցած կապերի մինիմալ պարունակությամբ կանիֆոլի ածանցյալների օգտագործումը որպես ադհեզիոն խառնուրդ սոսնձային համակցության մեջ, ինչպես նաև հալույթ-սոսինձների բաղադրյալների համատեղության լավացումը:

THE PECULIARITIES OF OXIDATION OF HOT MELT ADHESIVES CONTAINING DERIVATIVES OF ROSIN BASED ON ETHYLENE—VINYL ACETATE COPOLYMER

H. V. HAKOBIAN, N. Zh. ZOURABIAN, S. S. AROUSTAMIAN
and A. K. SHERENTS

Some peculiarities of oxidation of hot melt adhesives containing derivative of rosin based on ethylene—vinyl acetate copolymer (EVA).

have been discussed. It has been shown that oxidation is accompanied by accumulation of hydroperoxides, peroxides and hydroxyl groups in structure of the adhesive compositions, disappearance of the maximum at $\lambda = 240 \text{ nm}$ characteristic for the products containing rosin. It has been shown that for stabilization of hot-melt adhesives the introduction of antioxidants and of rosin derivatives with minimal content of unsaturated bonds as additives, are effective as well as the improvement of the compatibility of the compounds of hot-melt adhesives.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nitzl K. u. a. — Sonderdokumentation der Adhaston, 1977, № 11, p. 16.
2. Dipl. Chem. Jurgen Arnold — Holztechnologie, 1986, v. 27, № 2, p. 74.
3. Hinsken H. — Angewandte Makromol. Chem., 1985, v. 137, S. 135.
4. Потиевская С. А., Кондратьев А. Н. — Пластмассы, 1983, № 7, с. 29.
5. Анализ полимеризационных пластмасс. Практическое пособие. Л., Химия, 1967.
6. Сейна С., Ханна Дж. Г. — Количественный органический анализ по функциональным группам, М., Химия, 1983.
7. Вышинский А. Н., Спиридонова Г. Н. — Сб. трудов ЦНИЛХИ (Теоретические и практические вопросы производства и переработки канифоли и скипидара), Горький, 1982, с. 110.
8. Комишлов Н. Ф. — Канифоль, М., Лесная промышленность, 1965.
9. Jordan R. — Sonderdocumentat on, 1983, № 16, p. 143.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 570—576 (1991 г.)

УДК 678.56+678.744

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ПОЛУЧЕННОГО В ВОДНО- МЕТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ КОНВЕРСИИ

А. Г. ХОРОЗЯН, Р. В. ЕГОЯН, Г. Э. САФАРЯН,
В. А. ДАНИЕЛЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 XII 1990

Исследованы влияние воды на процесс радикальной полимеризации винилацетата в метаноле до глубоких степеней конверсии, макромолекулярные параметры полученного поливинилацетата и продуктов его полимераналогичных превращений — поливинилового спирта и поливинилбутираля. Установлено, что введение воды в реакционную среду приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и молекулярных масс поливинилацетата и соответствующих полимераналогов. Показано, что степень разветвленности поливинилацетата почти не меняется при введении воды в реакционную систему.

Рис. 3, табл. 3, библиографический список 5.

Ранее было установлено, что при радикальной полимеризации винилацетата (ВА) в метанольном растворе до небольших глубин превращения мономера в полимер введение воды в реакционную