

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 678.046.3

ВОДОСТОЙКАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ

А. О. НОРАВЯН, Р. А. КАРАМЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Армянский государственный педагогический университет
им. Х.Абовяна, Ереван

Поступило 7 XI 2001

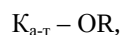
Получен модифицированный каолин, содержащий концевые полярные реакционно-способные группы, легко совмещающийся с водной дисперсией и при повышенных температурах образующий водостойкий шов.

Рис. 3, библи. ссылок 4.

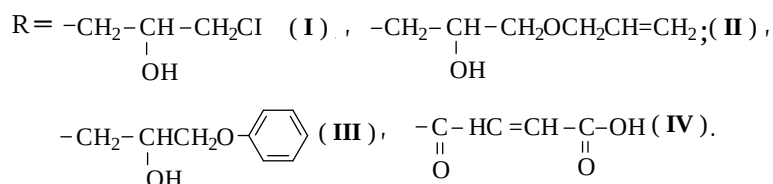
Несмотря на универсальность клеев на основе поливинилацетатной водной дисперсии (ПВАД) при склеивании субстратов различной природы из-за низкой водостойкости клеевого шва склеенных ими материалов область их использования ограничена. В клеях на основе ПВАД часто в качестве наполнителя используют каолин [1,2] с содержанием в таких системах 15% по массе.

Нами поставлена задача получить на основе каолина новые соединения с концевыми полярными реакционноспособными группами, которые способны вступать в конденсацию с основаниями клеев на основе ПВАД. С этой целью была проведена модификация каолина с различными органическими соединениями. Следует отметить, что каолинит состоит из смеси $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответственно [3, 4]. В соединении $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ Si-OH связи ковалентны, что дает возможность модификации различными органическими соединениями. В техническом каолините содержание $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ составляет 45-48% от общей формулы.

Для модификации каолинита использованы эпихлоргидрин (ЭХГ), аллилглицидиловый эфир (АГЭ), фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) и малеиновый ангидрид (МА), соответственно. В качестве катализатора для реакции между каолинитом и соединениями с оксиановыми группами использованы аммониевые соли, содержащие органические радикалы. В зависимости от природы органического радикала примерная формула модифицированного каолинита представляется в виде:



где



Окончательные структуры соединений I-IV до конца не исследованы и поэтому их, скорее всего, можно назвать аддуктами. Соединения I-III хорошо растворяются в этиловом спирте, ацетоне, сложных эфирах, ДМФА, ДМСО и ограниченно в воде. Соединение IV хорошо растворяется (при нагревании) в воде, ДМФА, ДМСО, нитробензоле, этиловом спирте. Соединения I-IV являются высоковязкими продуктами коричневого цвета, они исследованы с помощью ИК спектроскопии и элементного анализа. В дальнейшем соединения I-IV и немодифицированный каолин в качестве наполнителей были использованы при разработке клеев на основе ПВАД.

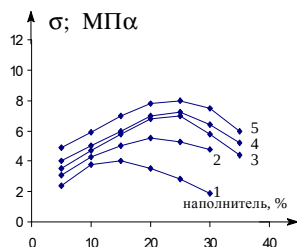


Рис 1. Зависимость прочности клеевого шва на равномерный отрыв от концентрации наполнителя: 1 – каолин, 2 – продукт III, 3 – продукт I, 4 – продукт IV, 5 – продукт II.

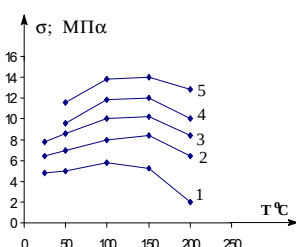


Рис 2. Зависимость прочности клеевого шва на отрыв от температуры отверждения: 1 – каолин, 2 – продукт III, 3 – продукт I, 4 – продукт IV, 5 – продукт II.

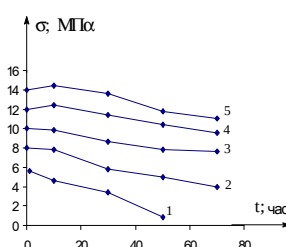


Рис 3. Зависимость прочности клеевого шва на отрыв от времени выдержки в воде склеенных субстратов: 1 – каолин, 2 – продукт III, 3 – продукт I, 4 – продукт IV, 5 – продукт II.

Для нахождения оптимального содержания наполнителя в клеях исследована зависимость прочности на отрыв склеенных субстратов из дерева (рис. 1). Из рис. 1 видно, что содержание соединений I-IV в ПВАД

композициях в пределах 20-25% приводит к оптимальным результатам, в то время как при использовании каолина максимальная прочность клея достигается при его содержании до 15%.

С учетом наличия полярных реакционноспособных функциональных групп в соединениях I-IV и их способности при повышенных температурах вступать в сшивки с основными компонентами ПВАД клея изучена зависимость прочности на равномерный отрыв от температуры склеивания. Как видно из рис. 2, оптимальной температурой отверждения клеевого шва, независимо от природы применяемого наполнителя, является 150°C. Выше этой температуры прочность клеевого шва снижается, что, по-видимому, связано с началом деструкции поливинилацетата.

Из рис. 3 можно заключить, что клеевые композиции, модифицированные каолином, теряют свою прочность после их пребывания в холодной воде через 50 ч, в то время когда клеи, модифицированные продуктами I- IV, после пребывания в воде в течение 70 и более часов обладают достаточной остаточной прочностью.

Таким образом, клеевые композиции на основе ПВАД, наполненных аддуктами модифицированного каолина, благодаря их водостойкости и физико-механическим показателям как более усовершенствованные можно использовать в мебельной промышленности.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений I-IV сняты на приборе “Nexus FT-YR Spektrofotometer”. Использованы каолин по ГОСТ 19608-74, малеиновый ангидрид марки “ч.д.а.”, фенилглицидиловый (ФГЭ), аллилглицидиловый эфиры (АГЭ), эпихлоргидрин (ЭХГ) очищали отгонкой, использовали фракции: ФГЭ – $T_{\text{кип}} 109^{\circ} - 110^{\circ}/5 \text{ мм рт. ст.}$, $n_d^{20} 1,53$; АГЭ – $T_{\text{кип}} 75^{\circ}/50 \text{ мм рт. ст.}$, $n_d^{20} 1,437$; ЭХГ – $T_{\text{кип.}} 112^{\circ}$, $n_d^{20} 1,4190$. Склеивание деревянных образцов проводилось следующим образом: клей наносился на склеиваемые поверхности слоем 150-200 мкм валиком или кистью, давалась открытая выдержка 1-1,5 мин, затем образцы накладывались друг на друга, запрессовывались под давлением 0,5-1 МПа в течение 30-35 мин. Прочность клеевых швов склеенных субстратов на равномерный отрыв определялась согласно ГОСТ 209-75. Отверждение клеевых швов при указанных температурах проводилось в течение 2,5 ч.

Взаимодействие каолина с ЭХГ, аллил-, фенилглицидиловыми эфирами. В реактор загружают 30 мл ДМФА, 5,16 г каолина, 50 мл ЭХГ (аллилглицидилового или фенилглицидилового эфиров) и 0,2 г тетраметил-аммонийхлорида. При интенсивном перемешивании температуру реакционной среды доводят до 115°C (до 140-150°C в случае аллил- и фенилглицидиловых эфиров). При указанных температурах перемешивание продолжают 8-10 ч. В процессе реакции наблюдается изменение цвета реакционной массы и

частичное растворение каолина. Реакционную массу охлаждают и фильтруют. Из фильтрата под вакуумом (15-20 мм рт. ст.) отгоняют ДМФА и непрореагировавший ЭХГ (аллил- или фенилглицидиловый эфир), высоковязкие массы неоднократно промывают хлороформом, эфиром и сушат под вакуумом (4-5 мм рт. ст.) при 60-70°C до постоянной массы.

Соединение I. Выход 45%. Найдено, %: С 16,7; Н 3,8. $C_{12}H_{28}O_{22}Si_4Al_4Cl_4$. Вычислено %: С 16,25; Н 3,16. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 620, 1200 (Al-OH), 780(C-Cl), 750 (Al-O); 850-900(Al-O-Si), 1020-1090 (Si-O-C); 1093-1081(Si-O-цикл тетрамера); 2850-2980 (CH, CH₂), 3300-3450(OH).

Соединение II. Выход 40%. Найдено, %: С 29,2; Н 4,0. $C_{24}H_{48}O_{26}Si_4Al_4$. Вычислено, %: С 29,75; Н 4,5. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 620, 1200 (Al-OH), 750 (Al-Cl), 850-900 (Al-O-Si), 1020-1080 (Si-O-C); 1093-1081(Si-O- цикл тетрамера); 1100-1180 (C-O-C), 1645((C=C), 3350-3450(OH).

Соединение III. Выход 43,5%. Найдено, %: С 38,5 Н 3,5. $C_{36}H_{48}O_{26}Si_4Al_4$. Вычислено, %: С 38,85 Н 3,96. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 620, 1200 (Al-OH), 750 (Al-O); 850-900 (Al-O-Si), 1020-1090 (Si-O-C); 1093 – 1081 (Si-O- цикл тетрамера); 1500, 1600 (ph), 2850-2980 (CH, CH₂), 3350-3460(OH) 620.

Взаимодействие каолина с малеиновым ангидридом. В реактор загружают 30 мл ДМФА, 5,16 г каолина, 14,4 г малеинового ангидрида. При интенсивном перемешивании температуру реакционной среды доводят до 125-130°C и продолжают перемешивание в течение 7-8 ч. Реакционная масса окрашивается в коричневый цвет и наблюдается частичное растворение каолина. После этого реакционную массу охлаждают и фильтруют. Из фильтрата под вакуумом (15-20 мм рт. ст.) отгоняют ДМФА, оставшуюся массу неоднократно промывают хлороформом и эфиром. Сушат под вакуумом (4-5 мм рт. ст.) при 60-70°C до постоянной массы.

Соединение IV. Выход 41,5%. Найдено, %: С 20,6; Н 1,4. $C_{24}H_{48}O_{26}Si_4Al_4$. Вычислено, %: С 21,14; Н 1,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 620, 1200 (Al-OH), 750 (Al-O); 850-900 (Al-O-Si), 1030-1080 (Si-O), 1640 (>C=C<), 1720 (-COOH), 3350-3450 (OH).

ՋՐԱԿԱՅՈՒՆ ԿՈՄՊՈԶԻՏԻԱ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԵՏՍՏԱՅԻՆ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Ռ. Ա. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Պոլիվինիլացետատային ջրային դիսպերսիայի հիմքով սոսինձների սոսնձային կարին բարձր ամրություն և ջրակայունություն ապահովելու համար առաջարկվում է որպես լցանյութ օգտագործել մոդիֆիկացված կաուչին, որը պարունակում է ծայրային բենտային ռեակցիոնընդունակ խմբեր, հեշտությամբ համատեղվում է ջրային դիսպերսիայի հետ և բարձր ջերմության դեպքում առաջացնում է կայուն սոսնձային կար:

THE BRIEF CONTENTS OF WATER-RESISTANT COMPOSITION ON THE BASE OF POLIVINILATSETAT WATER DISPERSION (PWD) ARTICLE BY

A. O. NORAVYAN, R. A. KARAMYAN and M. L. ERITSYAN

We suggest to use a filling agent kaolin modified by capable organic compounds in order to increase a water resistance of glues on the base of PWD. Kaolin was modified by epichlorohydrin, phenilglitsidil and allilglitsidil ethers as well as by maleinic anhydride. The kaolinit of glitsidil groups containing the combinations is modified in the mass. The modification of kaolinit by maleinic anhydride is conducted with a polar aprotic resolvers, particularly with a dimetylphormaldegid. Unlike kaolin, the modified kaolinit is well diluted both in water and a many organic resolvers. It gives us a possibility to increase considerably its concentration in glue on the base of a PWD. WE have found that a glue on the base of a PWD filled by the modified kaolinit, creates a water-resistant glutinous joint which is capable to work a long time under the high damp.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ерицян М.Л., Карамян Р.А., Неговорина Т.Г., Саргарян Н.А.* А.с. 810749(1980) // Б.И. 1980 №3.
- [2] *Неговорина Т.Г., Исаева Т.Г., Ерицян М.Л.* А.с. 677467(1979) // Б.И. 1979, №4.
- [3] *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М., Изд. литературы по геологии и охране недр, 1956, с. 462.
- [4] *Самойлов В.Ф. Мельников И.Л.* Каолин. М., Химия, 1951.