

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА И ТОЛУОЛА  
НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СОПОЛИМЕРОВ  
ВИНИЛАЦЕТАТА С БУТИЛАКРИЛАТОМ

Փ. Օ. ԿԱՐԱՔԵՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՅԱՆ, Մ. Յ. ԱՏԱՏՄՅԱՆ և Վ. Տ. ԿԻՇՅԱՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 17 III 2002

Проведена сополимеризация винилацетата (ВА) и бутилакрилата (БА) в среде 6% водного раствора поливинилового спирта (ПВС) в присутствии инициатора радикальной полимеризации. Изучена зависимость средних размеров частиц ( $\bar{r}$ ) от содержания ВА и БА в сополимере, а также от объема добавляемых малых количеств этилацетата (ЭА) и толуола (Тол). Показано, что этим путем можно модифицировать сегменты ВА и БА в сополимере, а также клеящую способность поливинилацетатных (ПВА) водных дисперсий.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Ранее было показано наличие взаимосвязи между структурой, распределением функциональных групп (РФГ) и адгезией полимера к различным субстратам [1-5]. Важное значение имеет также смачиваемость поверхности склеиваемого материала, зависящая от наличия функциональных групп, а для сополимера клеящего назначения – молекулярное массовое распределение, конформация сегментов полимера, размеры дисперсных частиц и др. [5-11].

Целью настоящего исследования является модифицирование водных дисперсий сополимеров клеящего назначения путем изменения состава лиофильных растворителей, влияющих на конформацию полимерных сегментов на примере водных дисперсий сополимеров ВА и БА.

### Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию ВА с БА проводили в среде 6% водного раствора поливинилового спирта (ПВС) под током гелия с постепенным добавлением ВА

при рН 3÷3,5, поддерживаемом муравьиной кислотой. Продолжительность процесса 7-9 ч, максимальная конверсия сополимеризации 97-98%. Полимеризацию осуществляли начиная с температуры 338К, постепенно повышая ее до 357К. Содержание БА в исходной смеси варьировалось от 2 до 12%. В качестве инициатора использовали реактив фентона ( $H_2O_2 + Fe^{+2}$ ,  $C_{H_2O_2} = 1,5 \text{ моль/л}$ ). Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Средние размеры частиц дисперсии ( $\bar{r}$ ) определены колориметрически при длинах волн 340, 400, 440, 490, 540 и 590 нм с использованием данных таблиц из [11]. Как показали исследования (рис.1), кривая зависимости радиуса дисперсных частиц от содержания БА в сополимере проходит через минимум.

Таблица 1

**Условия проведения сополимеризации в водной дисперсии**

[BA], мл	[BA] в % от [BA]	[ДАК], моль/л	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], моль/л
106	2	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$
103	4	—	—
101	6	—	—
99	8	—	—
96,7	10	—	—
94,6	12	—	—
106	2	0,09	$1,6 \cdot 10^{-3}$
103	4	0,09	$1,5 \cdot 10^{-3}$
101	6	—	—
99	8	—	—
96,7	10	—	—
94,6	12	—	—

Примечание: сополимеризация проводилась в 6% водном растворе ПВС в соответствии с заводским регламентом, t° полим. 65-80°C.

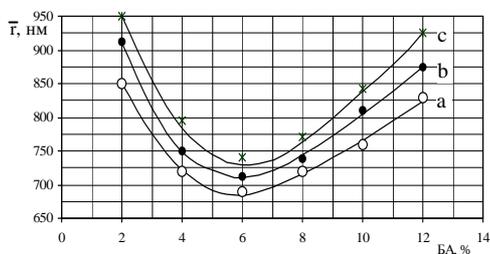


Рис. 1. Зависимость радиуса частиц от содержания бутилакрилата: а – в отсутствие растворителя, б – в 12% этилацетате, с – в 12% толуоле.

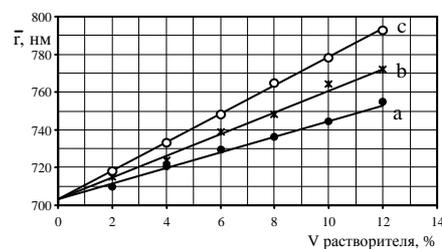


Рис.2. Зависимость изменения средних размеров частиц дисперсии от объема добавленного растворителя: • – ЭА, \* – толуол, 0 – (ЭА +Тол).

Уменьшение ( $\bar{r}$ ) при увеличении содержания более гидрофобного БА от 2 до 6% можно объяснить изменением гидрофобно-гидрофильного баланса (ГЛБ) сополимера в сторону повышения гидрофобности, приводящего к

плотной упаковке дисперсных частиц. При дальнейшем увеличении содержания БА (8(12%)), очевидно, протекает флокуляция частиц дисперсии, приводящая к росту ( $\bar{r}$ ). При добавлении к дисперсии ЭА или толуола в объеме 12% оба растворителя солюбилизируются, локализуясь в дисперсных частицах. Соплимерные частицы набухают, что приводит к увеличению их размеров, при этом не изменяется вид зависимости ( $\bar{r}$ ) от БА. В случае ЭА увеличение ( $\bar{r}$ ) меньше, чем в случае толуола, поскольку ЭА из-за растворимости в воде не полностью локализуется в дисперсных частицах.

Изучалась зависимость ( $\bar{r}$ ) от природы и объема добавляемого растворителя. Она оказалась линейной и для дисперсий с 4% содержанием БА (рис.2). Установлено, что модифицированная органическими растворителями дисперсия по сравнению с ее немодифицированным аналогом в качестве клеевой композиции отличается более высокими физико-механическими показателями.

Водная дисперсия модифицированной ЭА и толуолом композиции, а также ее немодифицированный аналог в качестве связующего были использованы для склеивания дерева. Оптимальные данные этих результатов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

**Прочностные данные сополимерной дисперсии модифицированной ЭА и Тол. по сдвигу и отрыву дерево-дерево**

БА, %	Прочность на отрыв/сдвиг, МПа·10 <sup>-1</sup>											
	этилацетат, %						толуол, %					
	2	4	6	8	10	12	2	4	6	8	10	12
6	7,56	8,0	8,25	8,45	8,52	8,0	7,8	8,35	8,6	8,8	8,6	8,0
	7,6	8,6	9,0	9,2	9,1	8,5	8,4	9,2	9,6	9,4	9,3	7,8
8	7,7	8,0	8,4	8,6	8,7	8,1	7,9	8,0	8,4	8,5	8,3	8,1
	8,1	8,65	9,0	9,1	9,0	8,7	8,3	9,1	9,5	9,1	9,0	8,5
Стандарт БА=0	7,3	7,5	8,0	8,3	8,4	7,8	7,8	8,1	8,3	8,4	8,6	8,1
	5,1	5,4	5,7	6,1	6,0	5,4	5,7	6,1	6,2	7,1	7,0	5,9

Приведенные в табл. 2 данные дают основание полагать, что органические растворители, солюбилизируя внутри частичек полимера, способствуют их набуханию и раскрытию полимерных функциональных групп, ответственных за увеличение общей силы взаимодействия с поверхностью субстрата.

**ԷԹԻԼԱՅԵՏՍԻ ԵՎ ՏՈԼՈՒՈԼԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**ՎԻՆԻԼԱՅԵՏՍ - ԲՈՒՏԻԼԱԿՐԻԼՍ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ԱՂԶԵԶԻՆ ՀՍԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Ֆ. Հ. ՎԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Զ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Վ. Ս. ՔԻՇՈՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլսպիրտի ջրային լուծույթում բուտիլակրիլատի պարունակության ազդեցությունը ռադիկալային

մեխանիզմով վինիլացետատ-բուտիլակրիլատ համապոլիմերացման փոխարկման խորության, ստացված համապոլիմերի ջրային դիսպերսիայի դիսպերզացման միջին չափի վրա: Ցույց է տրված որ փոքր ծավալներով (մինչև 12 % ըստ ծավալի) էթիլացետատ կամ տոլուոլ ավելացնելով կարելի է պոլիվինիլացետատ-պոլիբուտիլակրիլատ համապոլիմերում մոնոմերային տվյալ օղակով հարուստ սեզմենտը ընտրողաբար սովատացնել: Այս ճանապարհով սկզբունքորեն հնարավոր է դառնում փոփոխել սուսինձ-սուբստրատ փոխադարձ ադիեզիայի չափը: Հետևաբար, փոփոխելով սոմոնոմերների հարաբերությունը ելային խառնուրդում, կարելի է ստանալ համապոլիմերներ, որոնց մեջ տարբեր կլինի երկու սոմոնոմերների օղակների թվերի հարաբերությունը: Ուրեմն, ավելացնելով համապատասխան լուծիչ, հնարավոր է լավացնել դիսպերսիայի սուսնձող հատկությունները: Այս վարկածը հաստատված է անմիջական փորձերով՝ ուսումնասիրելով էթիլացետատի և տոլուոլի ներկայությամբ բուտիլակրիլատի հավելույթների ազդեցությունը սոսնձված փայտ-փայտ սոսնձային կարի ամրության վրա:

### **STUDY OF THE INFLUENCE OF ETHYLACETATE AND TOLUENE ON ADHESION PROPERTIES OF AQUEOUS DISPERSIONS OF VINYLACETATE - BUTYLACETATE COPOLYMER**

**F. H. KARAPETYAN, N. M. BEYLERYAN, M. Z. ASATURYAN and V. S. KISHOYAN**

The influence of butylacrylate content on conversion degree of vinylacetate-butylacrylate radical copolymerization in aqueous solution of polyvinylalcohol, on the viscosity of obtained aqueous dispersion and on the mean size of dispersed particles has been studied. Adding few quantities (up to 12% by volume either ethylacetate (EA) or toluene) each of which selectively solvate polyvinylacetate or polybutylacrylate units the possibility of VA-BA copolymer aqueous dispersion modification has been studied too. By this way one can improve their adhesive properties. This hypothesis has been confirmed by direct experiments.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Басин В.Е.* Адгезионная прочность. М., Химия, 1981.
- [2] *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев, Наукова думка, 1980.
- [3] *Гуль В.С.* Структура и прочность полимеров. 3-е изд. М., Химия, 1978.
- [4] *Берман А.А., Басин В.Е.* Основы адгезии полимеров. 2-е изд. М., 1974.
- [5] *Кардашов Д.А.* Синтетические клеи. 3-е изд. М., Химия, 1976.
- [6] *Липатов Ю.С., Веселовский Р.А., Значков Ю.К.* // ДАН СССР, 1978, т. 233, №1, с. 174.
- [7] *Smets C.* //Pure and Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 253.
- [8] *Napper D., Parts A.* // J. Polym. Sci., 1963, v. 61, №171, p. 113.
- [9] *Кардашов Д.А.* Полимерные клеи. М., Химия, 1983.
- [10] Клеи и их применение в технике / Под ред. Е.М.Бляхмана, В.Г.Каргозова. Л., ЛДНГП, 1975, с.114.
- [11] *Heller W., Bhatnaqar H.L., Nakagaki M.* // J. Chem. Phys., 1962, v. 36, №5, p. 1163-1170.