

УДК 678.046.3

А.О. НОРАВЯН, Р.А. КАРАМЯН, Р.Т. МКРТЧЯН, С.К. ГРИГОРЯН, М.Л. ЕРИЦЯН

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ПРОДУКТАМИ РАЗЛОЖЕНИЯ КАОЛИНИТА

Исследованы разложения каолинита водными растворами минеральных кислот. Показана модифицирующая способность расщепленных продуктов ортофосфорной кислотой при разработке водно-дисперсионных клеев на основе поливинилацетатной водной дисперсии.

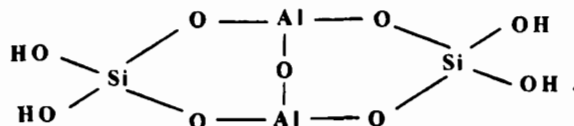
Поливинилацетатная водная дисперсия (ПВАД) и композиционные материалы на их основе находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1–4]. Несмотря на то, что клеи на основе ПВАД отличаются универсальностью для склеивания материалов различной природы, их применение из-за невысокой водостойкости клеевого шва ограничивается.

Проблема модификации клеев на основе ПВАД для повышения водостойкости клеевого шва и увеличения срока службы склеенных ими изделий чрезвычайно важна. Поэтому рекомендуется (см. [5]) использовать ряд бифункциональных органических кислот, а также ангидриды многоосновных кислот, некоторые активные соли аммония, алюминия, оксиды металлов, жидкое стекло и др.

Известно, что каолин как активный наполнитель широко используется в клеевых композициях, в частности в клеях на основе ПВАД [4].

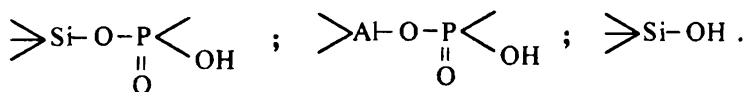
Ставилась задача в присутствии минеральных кислот проводить расщепление каолинитного цикла и продукты расщепления использовать в качестве активных добавок в клеях на основе ПВАД.

Согласно В.И. Вернадскому [6], каолинитный цикл представляется в виде



Расщепления активированного каолинитного цикла проводились 20%-ым и 60%-ым водными растворами соляной и ортофосфорной кислот.

В первом случае образуются $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, во втором – смесь продуктов, содержащих функциональные группы



Расщепленные ортофосфорной кислотой продукты использованы в качестве активных добавок в клеях на основе ПВАД.

Как известно, в промышленности в качестве эмульгатора при производстве ПВАД в основном используется поливиниловый спирт (ПВС).

С учетом того, что расщепленные продукты (Пр) содержат активные функциональные ОН-группы, они могут участвовать в реакции как со спиртовыми ОН-группами в ПВС, так и с ацетатными группами в ПВАД.

Для установления указанного факта проведена реакция между 10%-ым водным раствором ПВС и Пр. Данное взаимодействие проведено как при комнатной температуре, так и при температуре 96–98°C. Модифицированный ПВС исследован ИК-спектроскопией. На ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения в областях (см^{-1}) 1090–1100 (-Si-O-C-), 1190–1240 (-P-O-C-), 1030 [-OR(O)O-], 1045–1055 (-Si-O-P-), 1300–1350 (=P=O), 845–860 [-OR(O)OAl-], 3200–3500 (-ОН).

В дальнейшем проводились совмещения ПВАД с Пр, а полученная композиция в качестве клея использовалась для склеивания субстратов из дерева при комнатной температуре.

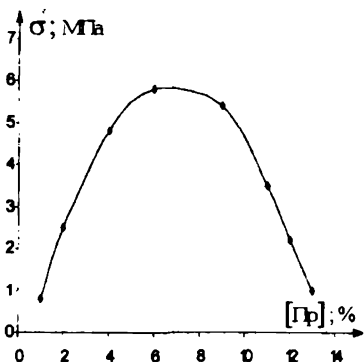


Рис. 1. Зависимость прочности клевого шва на сдвиг от содержания продуктов расщепления каолинита.

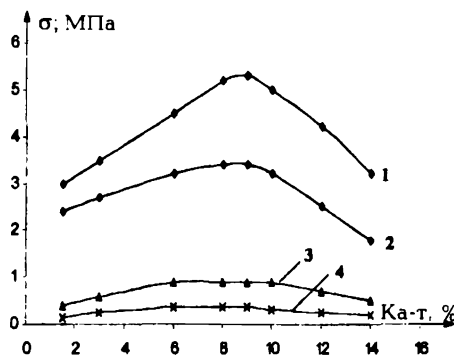


Рис. 2. Зависимость прочности клевого шва на сдвиг и его водостойкость от содержания каолинита: с активированным каолинитом (1, 3) и с неактивированным каолинитом (2, 4) до (1, 2) и после (3, 4) выдержки в воде.

Как показывает приведенная на рис. 1 зависимость, оптимальное количество модификатора по массе в составе клея составляет 4–9%. Выше указанного предела не только снижаются прочности склеек, но и значительно ухудшается жизнеспособность самого клея (через 10ч переходит в творожное состояние). Наблюдаемый эффект говорит в пользу того, что Пр способны при комнатной температуре вступить в реакции сшивания с основными компонентами ПВАД.

Для определения эффективности активированного каолинита (Ка-т) в качестве наполнителя в составе клея на основе ПВАД проводились сравнительные испытания клеев: в одном случае с активированным Ка-т, в другом – с его неактивированной формой. Склеивания образцов проводились при комнатной температуре. Эти данные приведены на рис. 2.

Следует отметить, что проверялись водостойкость склеенных субстратов погружением в холодную воду в течение 48 часов и их остаточная прочность на сдвиг.

Проводились исследования влияния отношений Пр на активированный и неактивированный Ка-т на прочность и водостойкость клеевых швов соответственно. В полученных композициях концентрация Пр=4,5% от ПВАД. Склеивание субстратов проводилось при комнатной температуре. Результаты исследований отражены на рис. 3, откуда видно, что активированный Ка-т, по сравнению с его обычной неактивированной формой, значительно улучшает как прочностные показатели клеевого шва, так и его водостойкость.

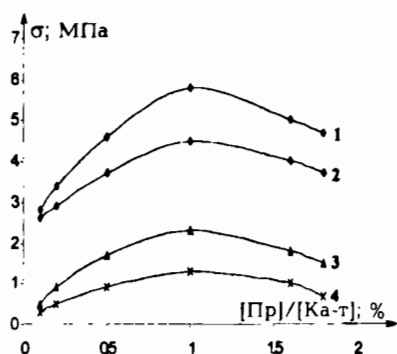


Рис. 3. Зависимость прочности клеевого шва на сдвиг от массового содержания Пр/Ка-т: с активированным каолинитом (1, 3) и с неактивированным каолинитом (2, 4) до (1, 2) и после (3, 4) выдержки в воде.

Отсюда следует, что свободные гидроксильные группы в активированном каолините более реакционно-способны при их взаимодействии как с Пр, так и с ацетатными группами в ПВАД.

Для улучшения технологичности и повышения прочностных показателей клеев на основе ПВАД в состав разработанных клеев дополнительно ввели водный раствор ПВС (согласно [7, 8]) и исследовали физико-механические свойства этих композиций (см. таблицу).

Из таблицы видно, что как Пр, так и активированный Ка-т совместно с ПВС значительно улучшают проч-

ностные и водостойкие показатели клеевого шва. Эти результаты дают нам возможность клеевую композицию, приведенную в строке VIII, рекомендовать для приклеивания деревянных материалов в тропических условиях.

Экспериментальная часть. ИК-спектры продуктов сняты в вазелиновом масле, модифицированных полимеров – из пленок на спектрофотометре UR-20. Используются ПВС марки 16/1, ПВАД марки ДФ 47/7С по ГОСТу 18992-80, Ка-т по ГОСТу 19608-74. Прочность на сдвиг проведена согласно ГОСТу 14759-69. Водостойкость определена по ГОСТу 17005-82. В качестве субстратов для склеивания использованы образцы из дуба.

Активация каолинита. Термостойкий бюкс с 20г Ка-т помещают в терморегулируемую муфельную печь и нагревают до 750-800°C. При этой температуре оставляют на 4,5-5 часов. В печи остывший активированный Ка-т, отличающийся гидроscopicностью, переносят в чашку Петри и ставят в эксикатор с обезвоженным BaSO₄.

Состав и свойства клеев на основе ПВАД

№	Компоненты клеев, параметры, условия испытаний	Компоненты (масс. %) и результаты испытаний				
		клеевые составы				
		1	2	3	4	5
I	ПВАД марки ДФ 47/7С	85,5	81,0	81,0	81,0	81,0
II	10%-ый водный раствор ПВС марки 16/1	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
III	Ка-т активированный	-	9,0	4,5	-	2,25
IV	Ка-т неактивированный	-	-	-	4,5	2,25
V	продукт Пр	4,5	-	4,5	4,5	4,5
VI	прочность на сдвиг (МПа) склеенных образцов при 20°C 120°C	5,6	6,4	6,5	5,4	5,7
		8,0	7,0	8,6	7,1	7,7
VII	прочность на сдвиг (МПа) склеенных образцов при 20°C после выдержки в холодной воде, часы:	4,1	3,4	4,7	4,0	4,2
		3,6	2,6	3,9	3,8	3,7
		2,8	1,5	3,2	2,5	3,0
VIII	прочность на сдвиг (МПа) склеенных образцов при 120°C после выдержки в холодной воде, часы:	6,1	5,8	6,9	5,3	6,3
		5,5	4,0	6,0	4,7	5,4
		4,3	3,2	5,5	3,8	4,7

Расщепление каолинита ортофосфорной кислотой. В реактор с обратным холодильником и мешалкой заливают 0,5л 60%-го водного раствора ортофосфорной кислоты и нагревают до 80–85°C. Затем постепенно в течение 10–15 мин. прибавляют 20г (0,026моль) Ка-т. Не прекращая перемешивать, температуру в реакторе поднимают до кипения раствора. При этой температуре процесс продолжают до растворения каолинита (3,5–4ч), после чего раствор охлаждают и фильтруют. Из фильтрата отгонкой удаляют воду, осадок неоднократно промывают водно-ацетоновой смесью (1:1) и этиловым спиртом. Белое кристаллическое вещество сушат под вакуумом (3,5–4мм рт. ст.) при 75–80°C до постоянной массы. Выход 37–40% (по Ка-т).

Взаимодействие ПВС с Пр. В реактор с 35мл 10%-го водного раствора ПВС загружают 3,5г продукта и при комнатной температуре (в других опытах температура в реакторе доводилась до 96–97°C) интенсивным перемешиванием процесс проводят 4,5–5 ч. После чего полимер высаживают в ацетон и сушат в вакуумном сушильном шкафу (3,5–4мм рт. ст.) при 45–50°C до постоянной массы. Затем растворяют в воде и на стекле методом полива получают прозрачную эластичную пленку различной толщины.

Приготовление клеевых композиций. Компоненты клея тщательно перемешивают при комнатной температуре до получения однородной массы (без комков и сгустков), оставляют на сутки для созревания, после чего клей можно использовать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 19728555 (1999), Германия – РЖХим. 1999, 16Т 211П.
2. Пат. 9711542 (1998), Россия – БИ, 1998, № 31.
3. Пат. 2137795 (1999), Россия – БИ, 1999, № 22.
4. Мовсисян Э.А., Шахвердян З.С., Марашян Ж.С., Устян Л.О., Мовсисян Г.В. А.С. 589780 (1998), СССР – БИ, 1998, № 28.
5. Корочков В.А. – Деревообрабатывающая промышленность, 1989, № 12, с. 10
6. Вернадски В.И., Курбатов С.М. Земные силикаты и алюмосиликаты и их аналоги. Л.-М.: ОНТИ, 1937.
7. Ерицян М.Л., Карамян Р.А., Неговорина Т.Г., Сардарян Н.А. А.С.810749 (1980), СССР – БИ, 1980, № 9.
8. Ерицян М.Л., Карамян Р.А., Неговорина Т.Г., Исаева Т.А. А.С.738376 (1980), СССР – БИ, 1980, № 9.

Ա.Հ. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Բ.Ա. ԶԱՐԱՄՅԱՆ, Բ.Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ս.Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Մ.Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ

ԿԱՈՒԼԻՆԻՏԻ ԶԱՅԶԱՅՄԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՎ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԱՏԻՆ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է կաոլինիտի քայքայումը հանքային թթուների ջրային լուծույթով:

Ցույց է տրվել օրտոֆոսֆորական թթվով ճեղքված նյութերի մոդիֆիկացնող ընդունակությունը պոլիվինիլացետատային ջրային դիսպերսիայի հիման վրա ջրակայուն սոսինձների մշակման ժամանակ:

A.H. NORAVYAN, R.A. KARAMYAN, R.T. MKRTTCHAN, S.K. GRIGORYAN,
M.L. YERITSYAN

MODIFICATION OF POLYVINYL ACETATE AQUEOUS DISPERSION BY THE DECOMPOSITION OF KAOLIN

Summary

Splitting of kaolinite by the aqueous solutions of mineral acids was investigated. The modifying ability of the split products by ortofosforic acid during the development of water-resistant glues is shown on the basis of polyvinyl acetate aqueous dispersion.