

УДК 678.5:542(075.8)

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛАЦЕТАТУ НА ЗМІНУ СТРУКТУРИ ПОЛІАКРИЛАТУ

Л. Д. Масленнікова

Кандидат хімічних наук
Контактний тел.: (044) 406-79-01
E-mail: post@nau.edu.ua

І. В. Шелест*

*Кафедра хімії і хімічної технології
Національний авіаційний університет
пр-т Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680
Контактний тел.: (097) 417-00-97
E-mail: shelestirina22@mail.ru

Викладено результати досліджень впливу вмісту полівінілацетату на структуру поліакрилату у водоемульсійній акриловій латексній фарбі. Встановлено, що полівінілацетат суттєво впливає на фізико-хімічну структуру водоемульсійних акрилових латексних фарб за рахунок зміни орієнтацій молекул у потоці та їх супутніми взаємодіями

Ключові слова: полівінілацетат, поліакрилат, структура

Изложены результаты исследований влияния содержимого поливинилацетата на структуру полиакрилата в водоемульсионной акриловой латексной краске. Встановлено, что поливинилацетат существенно влияет на физико-химическую структуру водоемульсионных акриловых латексных красок за счет изменения ориентаций молекул в потоке и их сопутствующих взаимодействий

Ключевые слова: поливинилацетат, полиакрилат, структура

The results of researches of influence of content are expounded to polivinilacetatu on the structure of poliakrilatae in a water acrylic lateksnoy paint. It is set that polivinilacetat substantially influences on the physical and chemical structure of water acrylic lateksnykh paints due to the change of orientations of molecules in a stream and by their concomitant co-operations

Key words: polivinilacetat, poliakrilatae, structure; words: oxidation, toluene, ozone, catalyst

1. Вступ

На сьогоднішній день ми маємо широкий асортимент фарб. Проте не всі вони відповідають високим якостям та відповідним малярним властивостям, які визначаються легкістю їх нанесення (величина витрат фізичної енергії), зручність в роботі, а також здатність розтікатися і самовирівнюватися на поверхні.

З точки зору колоїдно-хімічних уявлень, тиксотропія є оборотним переходом золь \rightleftharpoons гель, що протікає при накладанні на систему механічної дії [1]. Прикладом тиксотропної системи може служити суспензія бентонітової глини, яка повністю втрачає текучість, застигає і набуває пружних властивостей при концентрації дисперсної фази більше 10%. Проте після струшування вона повністю розріджується, а потім в стані спокою, стає знов твердою.

Явище тиксотропії пояснюється розривом контактів, що створюють структуру гелю, з подальшим їх

відновленням унаслідок броунівського руху молекул, яка визначається швидкістю дифузії і висотою енергетичного бар'єру.

Відомо, що поведінка реологічних дисперсних систем може залежати не лише від величини швидкості зрушення, але і від тривалості його дії [2]. Ця властивість називається тиксотропією. Наприклад, при швидкому перемішуванні в'язкість тиксотропної рідини може помітно зменшитися, а в стані спокою знову збільшитися, що пояснюється руйнівною дією на міцність тиксотропної структури зусилля зрушення аж до переходу в стан ньютонівської течії. При знятті зрушуючих зусиль тиксотропна структура поступово відновлюється до вихідного стану, тому тиксотропію розглядають як додаткову до дійсної ньютонівської в'язкості структурування системи. Тривалість релаксації систем для різних рідин розрізняється за часом залежно від їх хімічної природи і особливостей внутрішньомолекулярних взаємодій.

У основі реології лежить уявлення про природу сил в'язкості як про міру сил тертя між суміжними шарами рідини, необхідних для забезпечення руху однієї молекули відносно групи сусідніх молекул [3]. Наприклад, для молекул з невеликими розмірами сили міжмолекулярних взаємодій зазвичай значно менші по величині, чим для крупних молекул високомолекулярних полімерів, в розчинах яких молекули можуть бути настільки хаотично переплетені, що при низьких швидкостях зрушення створюється значний опір перебігу молекул розчинника. При підвищенні швидкості має місце деяке впорядкування системи, що виражається в тому, що полімерні ланцюги орієнтуються по напрямку течії. Це призводить до зменшення опору течії, тобто виникає типова картина псевдопластичної течії - висока в'язкість при низьких швидкостях зрушення і зменшення в'язкості при зростанні швидкостей зрушення.

2. Експериментальна частина

Метою даної роботи є дослідження реологічних властивостей водоемульсійної акрилової латексної фарби, що уможливило одержання важливої інформації про структурні особливості дисперсій полімерів і допомагає регламентувати процес їх приготування та нанесення на поверхні.

Метод дослідження полягає у вимірюванні зміни в'язкості поліакрилату при додаванні полівінілацетату від 1 до 5 грамів.

Акрилати - широкий та різноманітний клас полімерів та співполімерів акрилової та метакрилової кислот, їх ефірів, амідів та нітрилів [4]. Високомолекулярні сполуки на основі похідних акрилової кислоти відомі під назвою поліакрилатів, а на основі похідних метакрилової кислоти - поліметакрилатів.



Полімери ефірів акрилової та метакрилової кислот являють собою термопластичні аморфні матеріали, прозорі та безколірні.

Залежно від будови при кімнатній температурі вони можуть бути твердими, еластичними або м'якими. Поліалкілметакрилати характеризуються більшою твердістю, ніж поліалкілакрилати.

Фізико-механічні властивості поліакрилатів залежать від розміру спиртового радикалу у складноєфірній групі. Зі збільшенням довжини радикалу твердість, густина та інші механічні властивості полімерів погіршуються, знижується температура розм'якшення полімеру. Поліалкілакрилати із великими спиртовими радикалами є в'язкими рідинами. Найбільше поширення має поліметилметакрилат.

Поліметилметакрилат (ПММА) - твердий полімер з молекулярною масою від 20000 до 200000 (залежно від умов та методу одержання) [4].

Блочний поліметилметакрилат (органічне скло) має високу механічну міцність, малу густину, світлопроникність. Показник заломлення поліметилметакрилату 1,49; він пропускає до 91-92% променів видимої частини спектру, 75% ультрафіолетових променів

(силікатне скло пропускає 0,6-3%) та більшу частину інфрачервоних. Має високі діелектричні властивості, стійкість до старіння.

Полівінілацетат являє собою прозорий полімер густиною 1180 - 1190 кг/м³ без запаху і кольору. Полімер нетоксичний. Його молекулярна маса знаходиться в межах від 10000 до 1600000 залежно від способу і умов полімеризації. Полівінілацетат має аморфну структуру. Теплостійкість по Віка складає 37-38°C, температура склування - 28°C.



Полівінілацетат стійкий до дії світла при підвищеній температурі (до 100°C) і до температурної дії. При 120°C розвивається незворотня пластична течія. При нагріванні до 170°C проходить деструкція полівінілацетату, яка супроводжується виділенням оцтової кислоти і утворенням подвійних зв'язків у головному ланцюгу. При цьому під дією температури і кисню повітря проходить зшивання макромолекул з утворенням нерозчинного полімеру.

Полівінілацетат, як полярний полімер, набухає у воді, руйнується під дією сильних кислот і лугів. В присутності водних розчинів, кислот і лугів при нагріванні він легко гідролізується в полівініловий спирт. Полівінілацетат добре розчиняється в багатьох органічних розчинниках, добре суміщається з пластифікаторами, з ефірами целюлози, з хлорованим каучуком, а також з деякими поліефірами і фенолформальдегідними олігомерами.

3. Результати і їх обговорення

В результаті даної роботи були проведенні реологічні дослідження полімерної композиції поліакрилату з полівінілацетатом з допомогою реометра BROOKFIELD DV - III Ultra. Методика полягає у вимірюванні зміни в'язкості поліакрилату при додаванні полівінілацетату, концентрація якого змінюється від 1 до 5 грамів. Принцип вимірювання полягає в обертанні крильчастого шпинделя через калібрувальну спіральну пружину, що з'єднана з валом мотора. Шпиндель при цьому занурений в досліджувану композицію, опір руху якої може бути виміряний за рахунок зростання значення обертового моменту під час обертання мотора реометра. Значення обертання вала визначається при відхиленні калібрувальної пружини в приладі, яке вимірюється ротаційним перетворювачем.

За результатами дослідів був побудований загальний графік залежності зміни в'язкості водоемульсійної акрилової фарби від величини прикладеної швидкості та відповідної концентрації ПВА (рис. 1).

З графіку видно, що при збільшенні обертового моменту в'язкість фарби зменшується. Молекули полімеру з підвищенням прикладених зусиль, тобто зі збільшенням швидкості течії видовжуються, поступово орієнтуючись в напрямку потоку, що звичайно полегшує течію і призводить до зниження в'язкості та міжмолекулярної взаємодії поліакрилату. При цьому в'язкість зменшується доти, поки зберігається можливість подальшої орієнтації молекул латексу, а потім за-

лежність напруження від швидкості зсуву поступово наближається до лінійної.

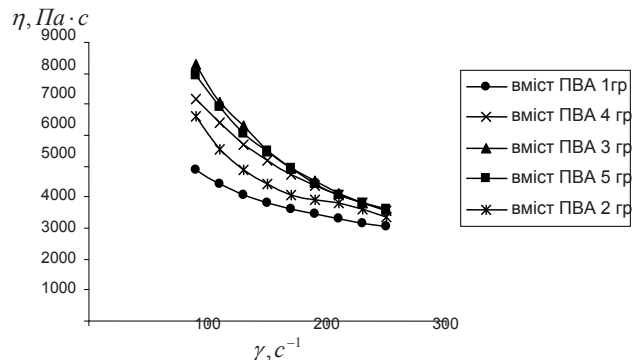


Рис. 1. Залежність в'язкості системи від швидкості зсуву полімерних композицій при різній концентрації полівінілацетату

Така зміна в'язкості пов'язана не лише з орієнтацією молекул в потоці, а й із супутніми взаємодіями між ними, зокрема з розвертанням ланцюгів у полі повздовжнього градієнта, можливими конформаційними змінами полімерів, а також за рахунок ван дер ваальсових сил.

Ступінь зниження в'язкості при зростанні зсуву не є постійним у всьому діапазоні швидкостей зсуву. На початкових ділянках графіку, тобто при невеликих швидкостях зсуву, в'язкість зменшується досить повільно, постільки в системі відбуваються незначні зміни, пов'язані з течією. Більшою мірою система встигає відновитись внаслідок повільності процесу течії, і течія проходить практично без руйнування структури системи, тобто спостерігається явище повзучості. В початкових точках в'язкість системи не суттєво залежить від швидкості зсуву.

З підвищенням швидкості зсуву, викликані нею напруження починають перевищувати, дезорієнтуючи дію броунівського руху, відбувається деяка орієнтація, витягування, деформація і деградація глобул та різке зменшення в'язкості, спостерігається значне руйнування структури. З перебігом часу криві течії для всіх дисперсій набувають схожого характеру, що свідчить про вирівнювання з часом структури емульсії з різним вмістом ПВА. Одержані результати зведемо у один сумісний графік, обрав-

ши середню швидкість зсуву $\gamma = 150 \text{ s}^{-1}$ для кожної емульсії (рис. 2).

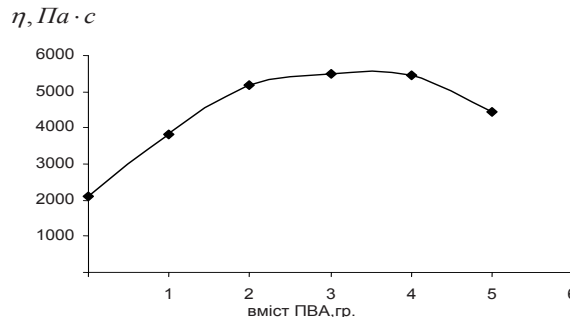
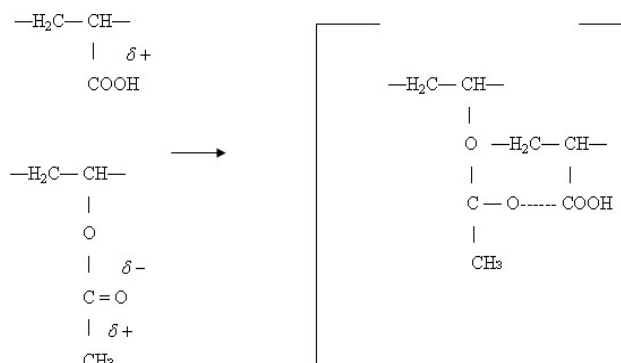


Рис. 2. Залежність в'язкості полімерної системи від вмісту полівінілацетату при швидкості зсуву $\gamma = 150 \text{ s}^{-1}$

На даному графіку зміни в'язкості полімерної композиції можна помітити деякі піки при концентраційному вмісті ПВА 2 - 4%, що свідчать про ущільнення та вирівнювання структури за рахунок ван-дер-ваальсових сил, а також участі в стабілізації активних груп латексу з ПВА та утворенням між ними водневих зв'язків.



Таким чином, одержані результати показали, що при концентраційному вмісті полівінілацетату 2 - 4% відбувається певна стабілізація структури даної полімерної композиції, що свідчить про її можливе покращення властивостей, а в свою чергу і якість водоемульсійної акрилатної латексної фарби загалом.

Література

1. Мчедлов-Петросян М.О. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем [Текст] / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова та ін. - Х., 2004. - С. 243-245.
2. Мчедлов-Петросян М.О. Колоїдна хімія [Текст] / М.О. Мчедлов-Петросян, В.І. Лебідь, О.М. Глазкова та ін.-Х., 2005. - С. 354.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. [Текст] / Д.А. Фридрихсберг - Л., 1974 - С. 312.
4. Суберляк О.В. Атлас технологічних схем виробництва полімерів та пластичних мас на їх основі [Текст] / О.В. Суберляк - «Львівська політехніка», 2002 - С.485.