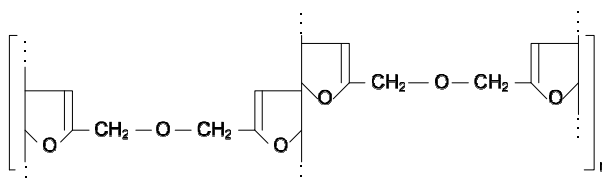
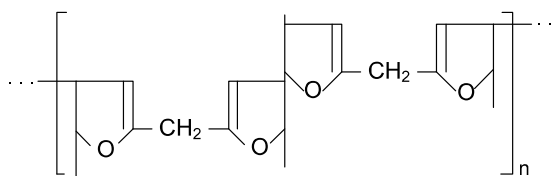


Полимеризации подвергаются и другие компоненты отвержденной фуриловой смолы, например, вышеупомянутые фурфуриловый эфир:



и дифурилметан:



с образованием олигомерных смолистых продуктов трехмерной структуры.

В результате процессов полимеризации значительно упрочняется пространственно сшитый каркас из фурановых смол.

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Волювач С.В., канд. техн. наук

Харьковская национальная академия городского хозяйства

61002, Украина, г. Харьков, ул. Революции, 12

E-mail: zolotov@ksame.kharkov.ua

подавляющую часть производимого в мире поливинилацетата (ПВА) поставляют потребителям в виде водных дисперсий.

При этом основным потребителем поливинилацетатных дисперсий (ПВАД) является строительство, на долю которого, например, в странах Западной Европы приходится 60-65% производимых дисперсий на основе гомополимеров и сополимеров винилацетата. Их применяют в качестве добавок к бетонам, изготовления наливных полов, клеев, покрытий и др.

В строительстве используют, главным образом, грубодисперсные ПВАД с размером частиц 1-3 мкм, поскольку они, в отличие от мелкодисперсных систем (латексов) с размером частиц 0,05-0,5 мкм, устойчивы к действию электролитов, в частности минеральных солей и гидроксида кальция,

присутствующих в цементных композициях, не подвергаются коагуляции при низких температурах, а также хорошо совмещаются с различными наполнителями и пигментами.

Стабильность грубых ПВАД обусловлена применением при их производстве эмульсионным методом в качестве защитных коллоидов и эмульгаторов водорастворимых полимеров – чаще всего поливинилового спирта (ПВС) или гидроксиэтилцеллюлозы.

Очевидными достоинствами дисперсий по сравнению с растворами ПВА является их низкая вязкость в пределах 200-60000 сПз, что позволяет повысить содержание сухого вещества до 45-60%, более высокая молекулярная масса полимеров, чем у полимеров в растворе, высокая связывающая способность, нетоксичность и невоспламеняемость благодаря отсутствию в них легколетучих растворителей.

Сам по себе поливинилацетат является водостойким полимером, а клеи в виде его растворов (в спирте и др.) обеспечивают достаточную водостойкость клеевых соединений. Однако наличие в составе гомополимерных ПВАД поливинилового спирта обуславливает их низкую водостойкость.

По некоторым данным ПВС в дисперсиях находится как в связанном, так и в свободном состояниях.

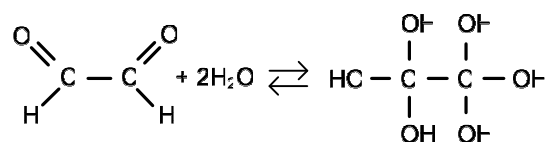
Связанные (активные) молекулы ПВС адсорбированы на поверхности глобул, представляющих собой агрегаты макромолекул ПВА, которые образуются в результате совместного скручивания нескольких макромолекул или присоединения друг к другу отдельных скрученных макромолекул. Эти связанные молекулы ПВС создают структурно-механический барьер, препятствующий коагуляции глобул и обуславливающий агрегативную устойчивость дисперсий даже при наличии неблагоприятных вышеупомянутых факторов.

Свободные (избыточные) молекулы ПВС растворены в водной дисперсионной среде. Поэтому введение модифицирующих добавок, блокирующих гидроксильные группы ПВС, находящегося в растворенном состоянии, позволяет повысить водостойкость отвержденных ПВАД и, следовательно, композиций на их основе.

Одним из способов связывания гидроксильных групп свободных молекул ПВС является их ацеталирование с помощью диальдегидов.

Наиболее подходящим для этого, вероятно, является глиоксаль (этандиаль), поскольку образование ацеталей протекает тем легче, чем ближе расположены соседние электронооттягивающие оксогруппы, т.е. химическая активность α -диальдегида (этандиаля) больше, чем у β -диальдегида (пропандиаля) и тем более γ -диальдегида (бутандиаля).

Следует отметить, что глиоксаль является латентным модификатором, ацеталирующее действие которого проявляется при уменьшении содержания воды в дисперсии до 20-25%. При избытке воды в исходной дисперсии глиоксаль присоединяет по одной молекуле воды к каждой альдегидной группе:



и поэтому не образует ацеталей даже при длительном хранении модифицированной ПВАД в герметичной таре, т.е. находится в дисперсии в исходном виде, не повышая ее вязкости.

Ацеталирующее действие глиоксаля проявляется в процессе синерезиса дисперсии, сопровождающегося уплотнением пространственной сетки, которая образуется между глобулами поливинилацетата.

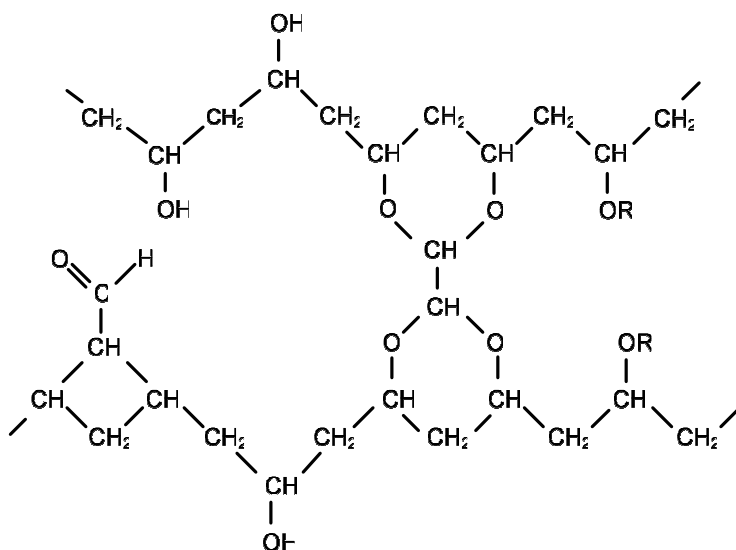
В отличие от моноальдегидов (формальдегид и др.) модифицирующее действие глиоксаля в процессе ацеталирования сводится к нескольким аспектам.

Во-первых, глиоксаль способен к образованию простых ацеталей подобно взаимодействию моноальдегидов с гидроксильными группами свободного ПВС, т.е. глиоксаль может реагировать лишь одной карбонильной группой.

Во-вторых, при взаимодействии обеих альдегидных групп глиоксаля с ОН-группами поливинилового спирта образуются двойные ацетали, представляющие собой пространственные мостики между линейными макромолекулами ПВС, что повышает водостойкость дисперсии.

В-третьих, образующиеся в результате поликонденсации двойные ацетали по сути являются внутренними пластификаторами подобно некоторым сополимерам ПВА, например, этилена, в сополимерных дисперсиях типа СВЭД, что позволяет либо уменьшить содержание в гомополимерных дисперсиях внешних пластификаторов (фталатов, себацинатов и др.), либо отказаться от них.

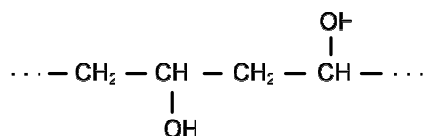
Образование трехмерных структур, обладающих пониженной растворимостью в воде, при взаимодействии макромолекул ПВС с глиоксалем, который служит сшивающим агентом, можно, вероятно, представить схемой:



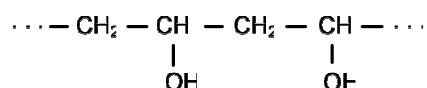
Здесь R – остаточные ацетатные группы $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, не подвергшиеся гидролизу при получении поливинилового спирта из поливинилацетата (ПВС, хорошо растворяющийся в воде, содержащей 5-20% остаточных ацетатных групп).

Реальные макромолекулы ПВС имеют зигзагообразную форму, хаотически скрученную в спираль или скорее в клубок за счет возможности самопроизвольного вращения полимерной цепи вокруг одинарных С-С связей для достижения выгодной стереоконфигурации.

Это позволяет с помощью глиоксаля сшивать в пространственные структуры макромолекулы ПВС, содержащие как участки синдиотактической структуры:



так и изотактической структуры:



а также атактической структуры с хаотическим расположением гидроксильных групп вдоль макромолекулы поливинилового спирта.

Наличие всех этих стереоизомеров характерно для ПВС, получаемого омылением поливинилацетата и используемого, в основном, для приготовления гомополимерных ПВАД.

В этом заключается его существенное отличие от ПВС, приготовленного, например, из поливинилформиата и имеющего, как правило, синдиотактическую структуру, и ПВС, полученного из поливинилбензилового эфира и имеющего преимущественно изотактическую структуру.

Глиоксаль добавляют в ПВАД в виде 20-30%-го водного раствора в количестве 2-4% от массы сухого остатка поливинилацетата, хотя ацеталирующее действие его начинает проявляться уже при 0,5%. В результате модификации глиоксалем водостойкость гомополимерной поливинилацетатной дисперсии повышается в 7-12 раз, что зависит, во многом, от технологических параметров получения исходной ПВАД.

Следует также отметить, что важным преимуществом глиоксаля как модифицирующей добавки является то, что в отличие от формальдегида он нетоксичен и нелетуч, не требует нагревания дисперсии до 50-70⁰С для протекания реакции ацеталирования. Ацеталирующее действие глиоксаля проявляется при обычной температуре в широком диапазоне водородного показателя рН = 1-8, в то время как у формальдегида только в кислой среде, которая вызывает коррозию как металлической арматуры, так и цементного бетона в результате выщелачивания геля гидроксида кальция.