

У.В. Хром'як

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕМУЛЬСІЙ НА ОСНОВІ ПРИЩЕПЛЕНОГО КОПОЛІМЕРУ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ ЯК КЛЕЙОВОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ПАЛІТУРНОГО ПАПЕРУ

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

Синтезовано кополімери на основі полівінілпіролідону і вінілових мономерів методом емульсійної полімеризації. Досліджено вплив природи мономеру, концентраційних чинників, температури та швидкості перемішування на кінетичні закономірності процесу емульсійної полімеризації. Встановлено, що прищеплений кополімер полівінілпіролідон з вінілацетатом характеризується високими експлуатаційними характеристиками: липкістю, вбирною здатністю, необхідним часом висихання і схвачування при приклеюванні палітурного паперу.

Емульсійна полімеризація вінілових мономерів переважно проводиться в присутності емульгаторів, які є поверхнево-активні речовини різної природи [1]. Природа емульгатора та його концентрація в реакційному середовищі значною мірою впливає на механізм та кінетичні закономірності полімеризації, а отже, і на технологічні особливості здійснення процесу та його продуктивність. Цей вплив зумовлений змінами міжфазних характеристик полімеризаційної системи, адсорбційними явищами на межі розподілу фаз, а також змінами в розчинності мономерів в дисперсійному середовищі за активної участі емульгатора. До емульгаторів висується низка вимог [2], основними з яких є: висока поверхнева активність, здатність до міцелутворення, нетоксичність тощо. Полівінілпіролідон (ПВП) завдяки своїм властивостям і структурі може виконувати функції емульгатора в процесах емульсійної полімеризації.

Для встановлення раціональних технологічних параметрів синтезу кополімерів ПВП з вініловими мономерами, виявлення впливу умов здійснення процесу на структуру і властивості синтезованих полімерів і в'яснення механізму емульсійної полімеризації вінілових мономерів у присутності ПВП були здійсненні кінетичні дослідження емульсійної полімеризації вінілових мономерів у присутності ПВП. Дослідження здійснювались в дилатометрах з перемішуванням при змінних температурах, концентраціях вихідних реагентів і співвідношеннях між фазами.

Встановлено вплив природи мономеру (вінілацетату (ВА), метилметакрилату (ММА), стиролу), концентраційних чинників, температури та швидкості перемішування на кінетичні закономірності процесу емульсійної полімери-

зації вінілових мономерів у присутності ПВП [3]. Емульсійна полімеризація вінілових мономерів у присутності ПВП характеризується різною швидкістю, яка залежить від природи мономеру (рис. 1).

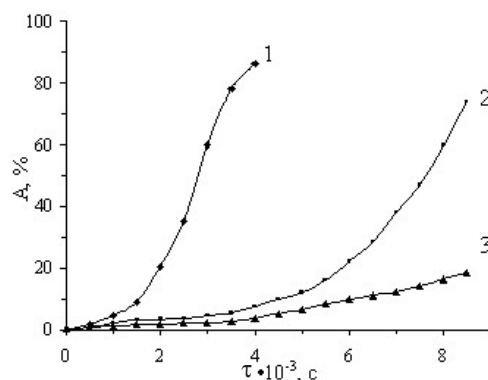


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення вінілових мономерів від часу: 1 – ВА; 2 – ММА; 3 – стирол.

$C_{\text{мон.}}=0,99 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $C_{\text{ін.}}=2,81\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  
 $C_{\text{ПВП}}=0,09 \text{ осн.}\cdot\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ;  $M_{\text{ПВП}}=28000$ ;  $T=323 \text{ К}$

Встановлено, що швидкість полімеризації всіх досліджуваних вінілових мономерів зростає зі збільшенням співвідношення мономерної і водної фаз, концентрації ініціатора та температури. Залежність швидкості полімеризації ММА від розміру частинок в діапазоні 70–200 нм описується рівнянням:

$$V_{\text{пол.ММА}} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot r^2 - 0,055 \cdot r + 5,603.$$

На підставі виявлених кінетичних закономірностей процесу емульсійної полімеризації вінілових мономерів у присутності ПВП встановлені раціональні технологічні параметри про-

## Рациональні технологічні параметри процесу емульсійної полімеризації вінілових мономерів у присутності ПВП

Показники	ВА	ММА	Стирол
Температура полімеризації, К	323–333	323–333	343
Швидкість перемішування, об./хв	140–160		
Час полімеризації, год	2,5–2,7	3,8–4,0	6,0–6,3
Концентрація ПВП, осн.-моль·л <sup>-1</sup>	(9,0–9,5)·10 <sup>-2</sup>		
Концентрація ініціатора, моль·л <sup>-1</sup>	(2,6–3,0)·10 <sup>-3</sup>		
Співвідношення мономерної і водної фаз	(0,88–1,00):1	1:3	1:(2–3)
Залишковий вміст мономеру, %	1,0–1,2	0,5–0,8	0,7–0,9

цесу полімеризації залежно від природи мономера (табл. 1).

Синтезовані прищеплені кополімери були використанні для створення функціоналізованих матеріалів різного призначення: прищеплений кополімер ПВП з ВА (ПВП-пр-ПВА) – як основа для палітурних клеїв, прищеплений кополімер ПВП з ММА (ПВП-пр-ПММА) – для створення високоадгезійних полімер – мономерних композицій, прищеплений кополімер ПВП з стиролом (ПВП-пр-ПС) – як модифікатор полістирольних пластиків [4].

Клейові матеріали на основі полівінілацетатних емульсій використовуються в різноманітних галузях промисловості, зокрема і в поліграфічній для склеювання палітурних матеріалів [1].

Придатність клею до того чи іншого виду робіт визначається його технологічними властивостями: в'язкістю, липкістю, вбирною і склеювальною здатністю, часом висихання, схоплення, загону, ковзання, реакцією середовища (рН), тиксотропністю, здатністю до піноутворення.

У зв'язку з цим, були здійсненні дослідження з встановлення технологічних, з точки зору клейових матеріалів для поліграфічної промисловості, властивостей розроблених матеріалів на основі синтезованих кополімерів ПВП.

Одною з найважливіших характеристик клею для палітурних робіт є його липкість (здатність клею прилипати до таких матеріалів, як палітурний папір, і з'єднувати його в процесі склеювання), яка значною мірою впливає на міцність клейового з'єднання під час експлуатації.

Вплив природи кополімерів та концентрації ПВП під час їх синтезу на липкість клейового матеріалу наведено на рис. 2.

Як бачимо, водні дисперсії на основі прищеплених кополімерів ПВП відзначаються підвищеними значеннями липкості до палітурного паперу, порівняно з клейовими матеріалами, які не містять ланок ПВП (значення липкості при концентрації ПВП, яке рівне 0). У цей же час, значення липкості суттєво залежить від природи кополімеру і умов їх синтезу, а саме

концентрації ПВП у водному розчині під час здійснення емульсійної полімеризації. Найбільше значення липкості характерне для клейового матеріалу на основі кополімеру ПВП-пр-ПВА.

Слід відзначити, що значення липкості також зростає із збільшенням часу між нанесенням клею на поверхні матеріалів і їх контактом та зі зменшенням товщини клейового шару і пониженням температури, при якій наноситься клейовий матеріал.

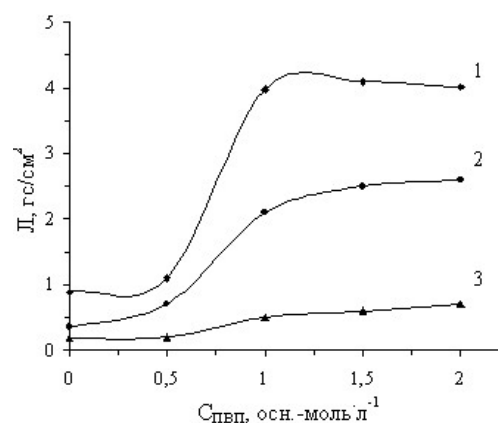


Рис. 2. Вплив концентрації ПВП під час синтезу кополімерів та їх природи на липкість клею: 1 – ПВП-пр-ПВА; 2 – ПВП-пр-ПММА; 3 – ПВП-пр-ПС

Концентрація ПВП у водному розчині під час здійснення емульсійної полімеризації також впливає і на в'язкість клейового матеріалу, про що свідчать результати досліджень, які наведені на рис. 3.

Як бачимо, значення умовної в'язкості клейового матеріалу на основі кополімеру ПВП-пр-ПВА збільшується і із збільшенням концентрації ПВП під час синтезу кополімеру. Особливо це проявляється при концентраціях ПВП, більших за 1 осн.-моль·л<sup>-1</sup>. Слід відзначити, що клейові матеріали з в'язкістю за часом витікання клею через отвір віскозиметра ВЗ–4 200–230 с є найбільш технологічними при нанесенні на палітурні матеріали в автоматичному режимі [5].

Для порівняння інших технологічних властивостей полівінілацетатних клейових матеріалів,

а саме вбирної здатності (В), часу висихання ( $\tau_{\text{висих.}}$ ), часу схоплення ( $\tau_{\text{схопл.}}$ ), часу загону ( $\tau_{\text{загону}}$ ), рН середовища, залежно від природи полімерної складової клею, крім прищепленого кополімеру ПВП-пр-ПВА були використані клейові матеріали на основі ПВА та фізичної суміші ПВА та ПВП. Одержані результати наведені у табл. 2.

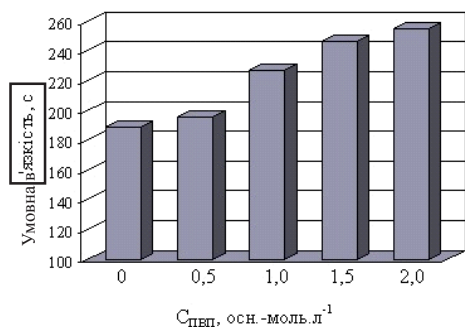


Рис. 3. Вплив концентрації ПВП під час синтезу ПВП-пр-ПВА на в'язкість клейового матеріалу на його основі

Таблиця 2

**Фізико-хімічні і фізико-механічні властивості кополімеру ПВП-пр-ПВА**

Основа клею	В, %	$\tau_{\text{висих.}}$ , с	$\tau_{\text{схопл.}}$ , с	$\tau_{\text{загону}}$ , с	рН
ПВА	2,0	2700	20	30	6,90
ПВА+ПВП	2,1	2900	18	28	7,00
ПВП-пр-ПВА	2,2	3000	18	27	7,05

Слід відзначити, що важливими технологічними показниками, які необхідно враховувати під час склеювання матеріалів є час схоплювання, загону і висихання [5]. Час схоплювання має бути мінімальним для клеїв, що використовуються на технологічних операціях, які не вимагають суміщення окремих деталей виробу, а відразу передаються на наступні операції. Час схоплення збільшується зі зменшенням товщини шару клею. При визначенні придатності клею для палітурних робіт, що виконуються вручну і мають розрив у часі між нанесенням розчину клею на матеріали та їх контактом, визначає час загону клею. Час або швидкість висихання клею впливає на тривалість виготовлення поліграфічної продукції, підвищення продуктивності праці і раціональність використання виробничих площ. Поряд з цим, надмірна лужність клею може зменшувати міцність клейового з'єднання, а в деяких випадках і руйнувати палітурні матеріали. Клейові матеріали на основі ПВА і його кополімерів характеризуються нейтральним або слабколужним середовищем.

Як бачимо, технологічні показники для досліджуваних полівінілацетатних клейових матеріалів, які наведені в табл. 2, є практично од-

накові.

Враховуючи, що клейові матеріали на основі ПВП-пр-ПВА відзначаються підвищеними значеннями липкості та в'язкості, а інші технологічні властивості є на рівні клеїв, що використовуються в поліграфічній промисловості для виробництва палітурних матеріалів, передбачається їх вища ефективність і технологічність під час виконання палітурних робіт.

Таким чином, встановлено кінетичні закономірності емульсійної полімеризації ВА, ММА і стиролу в присутності ПВП. Досліджено, що клейові водно – дисперсійні матеріали на основі кополімеру ПВП-пр-ПВА відзначаються високими експлуатаційними характеристиками: липкістю ( $\approx 4,2$  гс/см<sup>2</sup>), вбирною здатністю ( $\approx 2\%$ ), меншим часом висихання і схоплення при приклеюванні палітурного паперу.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности* / В.И. Елисеєва, С.С. Иванчев, С.И. Кучанов, А.В. Лебедев. – М.: Химия, 1976. – 240 с.
2. *Елисеєва В.И.* Полимерные дисперсии. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
3. *Хром'як У.В., Левицький В.Є., Суберляк О.В.* Синтез і властивості клеєвих полімер – метилметакрилатних композицій // Вісник Київського нац. ун-ту технологій та дизайну. – 2010. – № 4. – С.109-115.
4. *Закономірності полімеризації (мет)акрилатів в присутності кополімерів полівінілпіролідону* / У.В. Хром'як, А.В. Ганчо, В.Є. Левицький, О.В. Суберляк // ВМС-2008: Тези доп. Відкритої української конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук. – К: ІХВС НАН України, 2008. – С.87.
5. *Лабораторний практикум з поліграфічного матеріалознавства* / С.В. Анісімова, Л.М. Олексій, З.Г. Токарчик, В.В. Шибанов. – Львів: Афша, 2001. – 184 с.

Надійшла до редакції 24.12.2013

**TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF EMULSIONS ON THE BASIS OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYVINYLPIRROLIDONE WITH VINYL ACETATE AS A GLUE MATERIAL FOR THE BINDING PAPER**

*U.V. Khromyak*

*Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine*

Copolymers of polyvinylpyrrolidone with vinyl monomers are synthesized by the emulsion polymerization. Emulsion polymerization occurs at 60–70°C for 5–6 hours to the degree of monomer conversion of 97–99%. The polymerization occurs at a high rate ( $15\text{--}20 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ); the maximum degree of conversion achieved 98.5–99.5%. The synthesized graft copolymers were used to develop functional active materials for various purposes. Polyvinyl acetate emulsions were used as adhesive materials in a variety of industries, including printing and bookbinding adhesive materials. The suitability of the adhesive to a particular type of work is defined by its technological properties: viscosity, stickiness, absorbing and gluing ability. It was established that the conditions of copolymers

*synthesis affect their adhesive properties. Thus, increasing the concentration of polyvinylpyrrolidone during the copolymers synthesis results in enhanced technological properties of materials based on them when using for gluing binding paper.*

**Keywords:** vinyl monomers; polyvinylpyrrolidone; copolymers; technological properties.

**References**

1. Eliseeva V.I., Yvanchev S.S., Kuchanov S.I., Lebedev A.V., *Emul'sionnaya polimerizatsiya i ee primeneniye v promyshlennosti* [Emulsion polymerization and its application in industry]. Chemistry, Moscow, 1976. 240 p. (in Russian).
2. Eliseeva V.I., *Polimernye dispersii* [Polymeric dispersion]. Chemistry, Moscow, 1980. 296 p. (in Russian).
3. Khromyak U., Levitsky V., Suberlyak O. Synthesis and properties of polymer anchor-methylmethacrylate tracks. *Bulletin of Kyiv National University of Technologies and Design*, 2010, no. 4, pp. 109-115. (in Ukrainian).
4. Khromyak U., Ganci A., Levitsky V., Suberlyak O., Patterns of polymerization of (meth)acrylate copolymers in the presence of polyvinylpyrrolidone. *Proceedings of Open Ukrainian Conference of Young Scientists of Macromolecular «VMS-2008»*. Ukraine, IMC National Academy of Sciences of Ukraine, 2008, p. 87. (in Ukrainian).
5. Anisimova S.V., Olexii L.M., Tokarchyk Z.G., Shibanov V.V., *Laboratornyi praktykum z poligrafichnogo materialoznavstva* [Laboratory session on printing materials science]. Afisha, Lviv, 2001. 184 p. (in Ukrainian).