

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ НЕНАСИЧЕНОЇ ФРАКЦІЇ C₉ ТЕРМОЛІЗУ НАФТИ

Предложен принципиально новый метод получения дешевых и доступных реакционноспособных пероксидсодержащих добавок к промышленным водным дисперсиям полимеров.

SYNTHESIS AND PROPERTIES WATER-DISPERSE CREATURE FILM ON THE BASIS OF COPOLYMERS NONSATURATED FRACTION C₉ THERMOLISE OIL

Essentially new method of reception of cheap and accessible is reactionary-capable peroksid-containing additives to industrial water dispersions is offered.

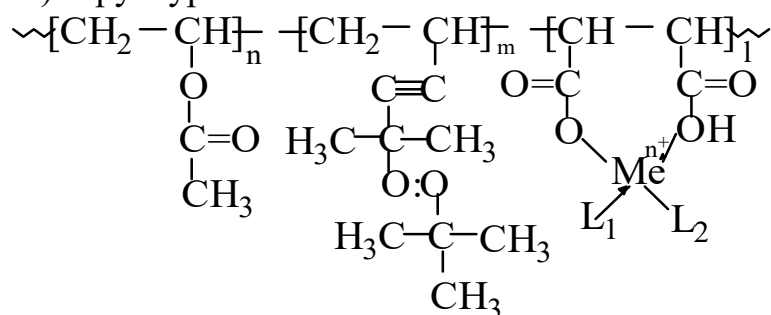
Відомо [1, 2], що полімеризація ненасиченої фракції C₉, до цього часу здійснювана в конденсованій фазі в присутності традиційних ініціаторів в температурному діапазоні 373-403 К, приводить до отримання дешевих та доступних нафтополімерних смол, що з успіхом використовуються в рецептурах шпаклівок, ґрунтувальних та лакофарбових матеріалів. Однак висока температура отримання та низький вихід цільового продукту є суттєвими недоліками такого способу отримання нафтополімерних смол. Раніше [3, 4] нами показано можливість застосування водорозчинних олігопероксидних металокомплексів для ініціювання вододисперсійної полімеризації ряду вінільних мономерів та стабілізації отримуваних водних дисперсій полімерів. Такий екологічно чистий спосіб отримання та переробки багатотоннажних полімерних матеріалів може бути реалізований при 298 К і забезпечувати значно більший вихід кінцевого продукту у вигляді стабільних реакційно здатних водних дисперсій кополімерів.

Метою представленої роботи є дослідження полімеризації емульсії на основі ненасиченої фракції C₉ у воді за участю олігопероксидних металокомплексів міді як низькотемпературних ініціаторів та стабілізаторів водної полімерної дисперсії.

Як вихідну фракцію C₉ піролізу дизельного палива використовували продукт, характеристика якого подана в табл. 1.

Кінетику полімеризації вивчали дилатометричним і контролювали гравіметричним методами. Конверсію мономеру в ході полімеризації визначали за показами дилатометра [5]. Швидкість розчинної полімеризації визначали по нахилу кривої конверсія – час, на ділянці постійної швидкості [5]. Кінетичні дослідження проводили в ізотермічних умовах підтримуючи температуру з точністю до $\pm 0,1$ К при використанні води з гліцерином як рідини для термостатування. Ініціатором процесу вододисперсійної кополімеризації були олігопероксидні металокомплекси (ОМК) на основі співполімеру вінілацетату (ВА), пероксидно-

го мономеру 5-(*tert*бутилперокси)-5-метил-1-гексен-3-ину (ВЕП) та малеїнового ангідриду (МАНГ) структури:



Характеристики ОМК, представлені в табл. 2. Такі олігомерні металокомплексні ініціатори здатні утворювати вільні радикали в широкому температурному діапазоні та мають високу поверхневу активність (рис. 1).

Таблиця 1 – Характеристика фракції С₉

Показники	Значення показника
Зовнішній вигляд	Прозора рідина світло-жовтого кольору з характерним запахом
Густина при 20°C, кг/м ³	915
Молекулярна маса, г/моль	125
Показник заломлення n_D^{20}	1,5175
Бромне число, г Br ₂ /100 г продукту	84,0
Початок кипіння, К	415
Кінець кипіння, К	478
Вміст у фракції, % мас.:	
Стиролу	17,0
Вінілтолуолів	19,5
Дициклопентадієнів	20,7
Індену	7,6

Таблиця 2 – Характеристики координаційних олігопероксидних металокомплексів (ОМК)

Олігопероксидні ліганди			Характеристична в'язкість, (ацетон, 298 К), м ³ /кг×10	Молекулярна маса, г/моль	Вміст катіонів [Cu ²⁺], % в ОМК
Вміст мономерних ланок, %					
ВА	ВЕП	МАНГ			
I 32.9	33.9	33.2	0.08	1800	0.85
У 22.8	32.2	45.0	0.08	1800	0.88
УІ 18.4	50.6	31.0	0.08	2000	0.80
УІІ 9.8	15.0	45.2	0.09	2500	0.82

Розмір латексних частинок при емульсійній полімеризації визначався методом світлорозсіювання в плоско-рівнобіжній кюветі при 4-5 довжинах хвиль світла від 420 до 620 нм з допомогою фотоколориметра ЛМФ-72М [6]. Визначення вмісту гель-фракції проводилось екстрагуванням ацетоном розчинної частки отверджених при температурі 373 К плівок і кількісним визначенням част-

ки тривимірного полімеру, що залишився. Гарячу екстракцію плівок проводили в апараті Сокслета за методикою [7]. Визначення величини міцності клейових з'єднань проводили за наступною методикою: на дві смужки листового металу товщиною 1,0 мм, шириною 20,0 мм та довжиною 100,0 мм наносили отриману дисперсію. Після висихання через 2 години після нанесення дисперсії металеві смужки склеюються між собою так, щоб площа клейового з'єднання становить 400 мм^2 , і термостатували при 373 К протягом 60 хв. Міцність підготовлених таким чином склеюк визначали на розривній машині.

З кінетичних кривих (рис. 2) видно, що дисперсійна полімеризація водної емульсії розчину суміші ненасиченої нафтової фракції C_9 у вуглеводнях, стабілізованої поверхнево-активним олігопероксидним металокомплексом, відбувається з відносно високими швидкістю і виходом при низькій температурі в результаті утворення вільних радикалів пероксидними фрагментами ОМК. Отримані водні полімерні дисперсії мають розмір частинок $(0,15 \div 0,25) \text{ мкм}$ і характеризуються високою агрегативною і седиментаційною стабільністю. Кополімеризація ненасиченої фракції з акрилатами забезпечує не тільки зростання швидкості полімеризації, але й стабільності латексів, особливо, при співполімеризації

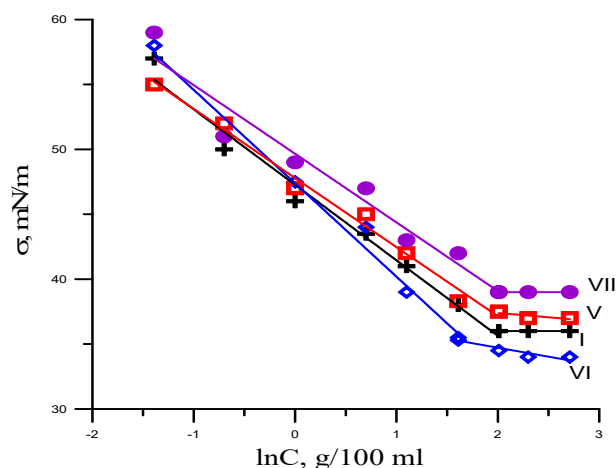
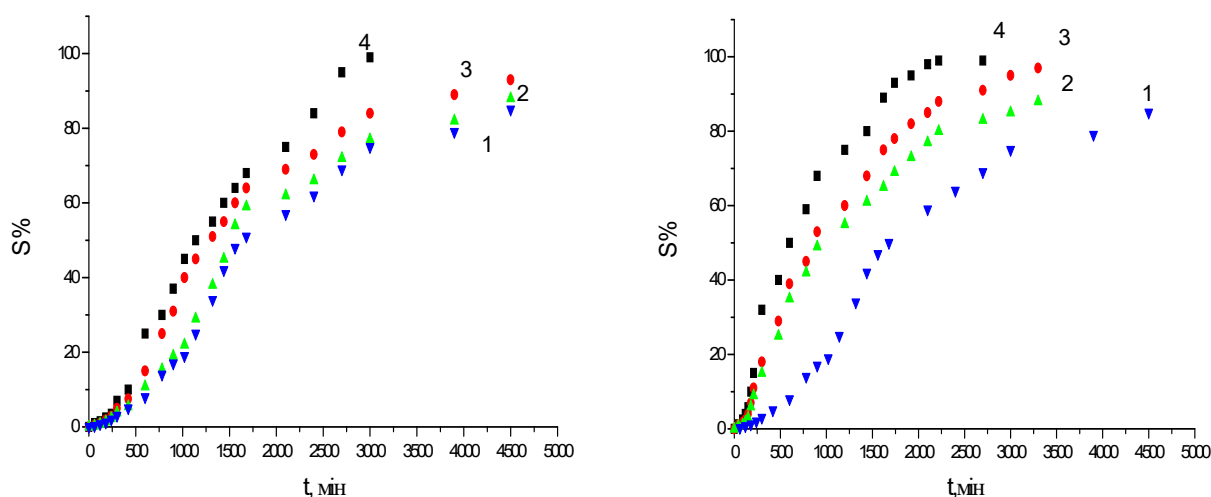


Рис. 1 – Ізотерми поверхневого натягу водолужних розчинів ОМК



а) ініціатор ОМК I
1 – 100:0, 2 – 95:5; 3 – 90:10; 4 – 80:20; [ОМК]=1 % від H_2O , співвідношення H_2O :мономер=4:1, $T=298\text{K}$

б) ініціатор ОМК V

Рис. 2 – Залежності ступеню перетворення суміші фракції C_9 та акрилової кислоти (а) або бутілакрилату (б) від часу полімеризації при різному співвідношенні C_9 :мономер

з акриловою кислотою.

Це, очевидно, пояснюється наявністю на поверхні полімерних частинок олігомерів, збагачених ланками акрилової кислоти, та утворенням електростеричного бар'єру, що запобігає агрегації частинок. Більша швидкість кополімеризації з гідрофобним бутилакрилатом свідчить, можливо, про те, що основним місцем полімеризації є мікро- краплини емульсії або гідрофобне ядро полімер – мономерних частинок.

Вододисперсійні полімери, отримані полімеризацією ненасиченої фракції C₉ та її сумішей з функціональними мономерами, доцільно використовувати як модифікуючу добавку до промислових вододисперсійних плівкоутворювачів для покращення їх фізико-механічних властивостей, водостійкості та адгезійної активності. На рис. 3 приведено залежність вмісту гель-фракції в плівках, отриманих із суміші промислової дисперсії полівінілацетату та дисперсії ненасиченої фракції C₉. Збільшення ступеню зшивання плівок при збільшенні вмісту полімерів, отриманих з фракції C₉, можна пояснити наявністю ненасичених груп у цих полімерах.

На рис.3 приведено також залежність міцності клейових з'єднань, отриманих з суміші промислової полівінілацетатної дисперсії та дисперсії ненасиченої фракції C₉. Видно, що до певної концентрації кількість дисперсії на основі ненасиченої фракції C₉ покращує показники полівінілацетатних плівок, але велика кількість цієї дисперсії приводить до пониження адгезійної здатності покриттів, очевидно, внаслідок когезійної складової композитної плівки при зростанні вмісту гель-фракції.

Висновки

1. Запропоновано принципово новий метод отримання дешевих та доступних реакційноздатних пероксидовмісних добавок до промислових водних дисперсій полімерів шляхом низькотемпературної вододисперсійної полімеризації ненасиченої фракції C₉ за участю поверхнево-активних олігопероксидних металлокомплексів як емульгаторів, стабілізаторів і ініціаторів одночасно.

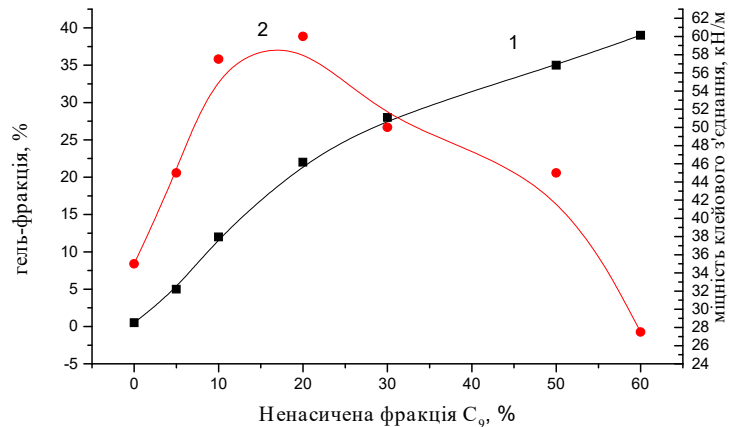


Рис. 3 – Залежності вмісту гель-фракції у полівінілацетатних плівках (1) та міцності клейових з'єднань (2) від кількості полімеру ненасиченої фракції C₉ (отвердіння покриттів та клейових з'єднань при 373К)

2. Показано, що введення дисперсій, отриманих полімеризацією ненасиченої фракції С₉, в полівінілацетатну дисперсію забезпечує її контрольоване структурування та покращення адгезійних властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1998. – 168 с.
2. Лакокрасочные материалы и их применение / Лившиц Р.М., Рудная Г.В., Борисова И.Н. и др. – М. – 1980. – №1. – С. 12-14.
3. Заіченко О.С., Воронов С.А. Мітіна Н.Є. // Доповіді НАН України. – 1998. – № 9. – С. 152-157.
4. Low-temperature surface-active complex-radical oligo (di-tert.alkyl) peroxide initiators and curing agents / Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M., Artym I., Voronov S. // Macromol. Symp. (React. Pol.). – 2001. – №164. – P.P. 47-71.
5. Горощева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.А. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 356 с.
6. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Нейман Р.Э., Вережников В.Н., Кирдеева А.П. и др.; Под ред. Неймана Р.Э. – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с.
7. С.Г. Багажков, Н.А. Суханова. Практикум по технологии лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, 1982. – 240 с.

УДК 678.4.041.2; 678.762.2-134.532; 678.742.2-134.23.074

Сечін К.Л., Савчук О.Ф., Геращенко Є.І.

ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОВЕРХНЕВОЇ ТА ДИФУЗІЙНОЇ МОДИФІКАЦІЙ УЩІЛЬНЮВАЧІВ, ЩО ПРАЦЮЮТЬ В ПОВІТРІ ВИСОКОГО ТИСКУ ТА ВИВЧЕННЯ РОЗПОДІЛУ СТАБІЛІЗАТОРА В ГУМАХ НА ОСНОВІ СКН-18 І СКЕП-50

Проведены сравнительные испытания эффективности различных видов модификации РТИ к воздействию воздуха высокого давления.

EFFICIENCY UPDATINGS OF THE SEALANTS WORKING IN AIR OF A HIGH PRESSURE AND STUDYING OF DISTRIBUTION OF THE STABILIZER IN RUBBERS ON THE BASIS OF SEN-18 AND SEEP-5

Comparative tests of efficiency of various kinds of updating РТИ to influence of air of a high pressure are lead.

Для підвищення якості ГТВ, збільшення ресурсу роботоздатності за рахунок підвищення стійкості до старіння використовують різні види як поверхневої, так і дифузійної стабілізації [1,2], реалізація яких багато в чому визначається кількістю і характером розподілу стабілізаторів по об'єму зразків.

Відомо, що індукційний період ланцюгових радикальних процесів старіння, що корелює з довговічністю матеріалів, залежить від співвідношення фактичної та критичної концентрацій стабілізатора в гумах. Також, для збільшення ресурсу роботоздатності гумових ущільнювачів, особливо працюючих в рухомих з'єднаннях, для зменшення тертя і прилипання до контактуючих металевих поверхонь використовується поверхнева модифікація (плазмохімічна обробка, галогенування або нанесення плівкових покриттів з полімерних матеріалів). Але, внаслідок невеликої товщини захисних плівок, немає різкої відмінності їх основних фізико-механічних характеристик (твердості, еластичності, міцності,