

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ВИНИЛОВОГО И АЛЛИЛОВОГО ТИПОВ

Л. М. МИРОНОВИЧ, доктор химических наук, профессор,
(Юго-Западный государственный университет, г. Курск);
Е. Д. ИВАЩЕНКО, кандидат химических наук, доцент
(Высшее учебное заведение Укоопсоюза
«Полтавский университет экономики и торговли»)

Аннотация. Изучена пленкообразующая способность композиций на основе α , ω -бис (винил-*o*-фталатэтиленокси) этилена и гексааллил (бис-пентаэритритсебацинат) диэтиленгликоля. ГАСД синтезировали методом конденсационной теломеризации. ДФТ синтезировали, исходя из этиленхлоргидрина и фталевого ангидрида в присутствии кислого катализатора. Его строение установлено по совокупности данных элементного анализа ИК и ЯМР 1H-спектроскопии. Приведены физико-механические показатели пленок композиции. Разработана рецептура эмали на основе ДФТ и ГАСД. Установлено, что ненасыщенность пленок композиции и скорость старения уменьшаются с увеличением содержания ДФТ. Предложено использовать композиции на основе ДФТ и ГАСД в качестве пленкообразующих веществ с высокими физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: аллиловые эфиры, виниловые эфиры, пленкообразование.

Постановка проблемы в общем виде. Возможность создания новых олигомерных материалов и покрытий на их основе определяет повышенный интерес к изучению их свойств. К началу XXI в. (по экспертным оценкам), более 60 % наименований изделий из всей номенклатуры полимерных материалов, представленной на мировом рынке, были произведены на основе или с использованием олигомеров [1]. Присутствие в молекулах олигомеров двух или более двойных связей объясняет применение этих соединений в композициях разнопланового назначения: для получения пленкообразующих материалов; компонентов для создания лаков, красок и др.

Анализ последних исследований и публикаций. Ранее нами синтезирован α , ω -бис (винил-*o*-фталатэтиленокси)этилен (ДФТ) и исследована его пленкообразующая способность в присутствии окислительно-восстановительной системы [2, 3] и в присутствии ацетилацетонатов переходных металлов при УФ облучении [4, 5].

Формирование целей статьи. Целью исследования явилось изучение пленкообразующей способности композиций на основе ДФТ и гексааллил (бис-пентаэритритсебацинат) диэтиленгликоля (ГАСД).

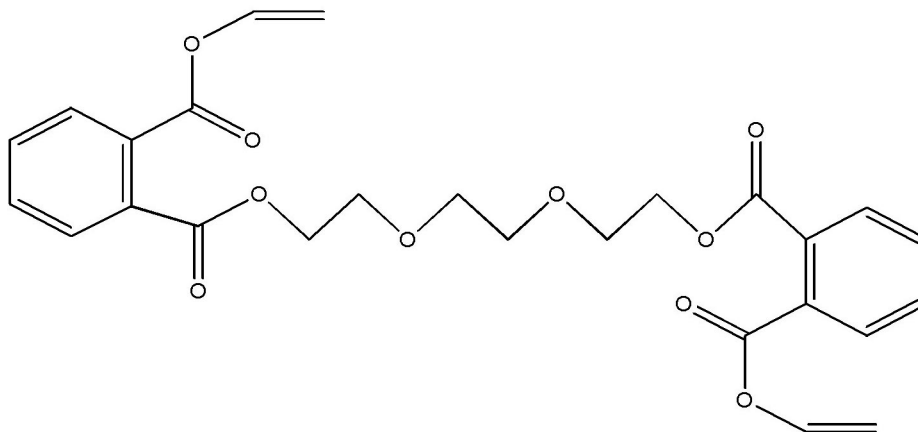
Изложение основного материала исследования. Сравнительно с другими олигомерными аллиловыми эфирами (ОАЭ) [6] ГАСД имеет низкую удельную функциональность, длинную и более гибкую олигомерную цепь, которая обеспечивает высокую эластичность покрытий и меньшую склонность к образованию в пленках внутренних напряжений. Одновременно молекулярная функциональность ГАСД достаточно высока (шесть двойных углерод-углеродных связей) и пленкообразование проходит с высокой скоростью в широком интервале температур (292–373 К).

ГАСД синтезировали методом конденсационной теломеризации, физико-химические показатели соответствовали описанным в источнике [7].

Многостадійний синтез, исходя из этиленхлоргидрина и фталевого ангидрида, через промежуточный моновинил-*o*-фталат (белое кристаллическое вещество), который при действии триэтиленгликоля в присутствии кислого катализатора (концентрированной серной кислоты), приводит к α , ω -бис (винил-

o-фталатэтиленокси) этилену.

Показатель преломления составил 1,5363. Молекулярную рефракцию рассчитывали по известным формулам – $MR_D 10^6 \text{ м}^3/\text{моль} = 124,1$. Плотность определяли пикнометрическим методом – $1,25 \text{ г/см}^3$.



Строение α , ω -бис (винил-*o*-фталатэтиленокси) этилена установлено по совокупности данных элементного анализа ИК и ЯМР ^1H -спектроскопии. ИК спектры регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 660 FTIR и обрабатывались в программе Agilent resolutions pro. Спектр ЯМР ^1H записан на приборе Varian Mercury VX-200 (200 МГц), в DMSO-d_6 , внутренний стандарт – ГМДС (0 м. д.).

Чистоту исходных соединений и продуктов контролировали методом ТСХ на высокоэффективных пластинках Sorbfil. В спектре ЯМР ^1H α , ω -бис (винил-*o*-фталатэтиленокси) этилена мультиплет протонов фенильных колец находится при 7,19–7,68 м. д. Триплет протонов группы $-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$ расположен при 3,53 м. д., а триплет протонов группы $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ находится при 4,31 м. д. Дуплет протонов группы $\text{CH}_2=$ находится при 4,53 м. д., а триплет протонов группы $=\text{CH}-\text{O}-$ расположен при 2,3 м. д.

Изучение окислительной полимеризации ДФТ показало, что его можно использовать в композициях с олигомерными аллиловыми эфирами.

Полимеризация композиций исследовалась по выходу трехмерного полимера в плен-

ках толщиной 35 мкм на воздухе при 338 К в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы (ОВС), состоящей из 0,55% гидропероксида циклогексана и 0,1 % нафтената кобальта в пересчете на металл (рис. 1). Содержание трехмерного полимера в пленках определяли по величине гель-фракции гравиметрическим методом.

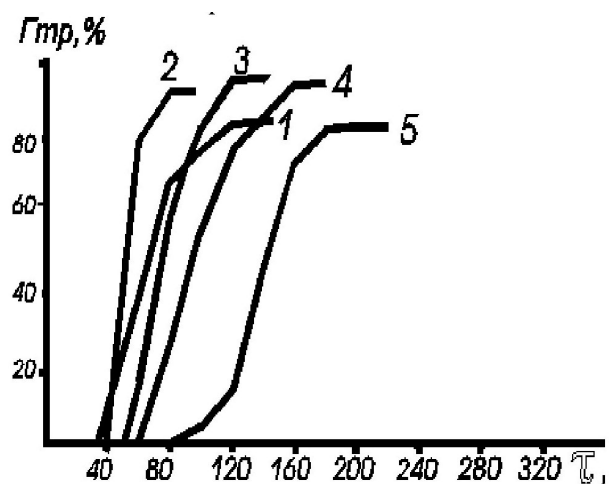


Рис. 1. Полимеризация композиций ДФТ и ГАСД при 338 К. Толщина пленок 35 мкм. Содержание ДФТ, %: 1–0; 2–20; 3–50; 4–80; 5–100

Исходя из результатов, представленных на рис. 1, можно сказать, что время индукционного периода (τ_i) для всех композиций, не зависимо от состава, больше, чем чистого ГАСД (кривая 1, рис. 1), но меньше чем чистого ДФТ (кривая 5, рис. 1), что удовлетворяет требованиям к композиционным материалам.

Формы кривых композиций и средняя скорость полимеризации отличаются незначительно. Видно (кривые 2, 3, 4, рис. 1), что пленкообразование композиций на 10–12 % выше по сравнению с полимеризацией чистого ГАСД (кривая 1, рис. 1) и чистого ДФТ (кривая 5, рис. 1). Большая скорость пленкообразования композиций приводит к быстрому отверждению пленок (3 ч).

Для композиций ДФТ и ГАСД определены физико-механические показатели, представленные в табл. 1. Относительная прочность измерялась на маятниковых приборах МЭ-3 (ГОСТ 5233-67); прочность пленки при ударе фиксировалась прибором У-1 (ГОСТ 4765-73); изгиб покрытий измеряли на приборе ШГ-1 (ГОСТ 6806-73). Конверсия двойных связей пленок композиций определялась бромид-броматным методом после набухания пленок в ледяной уксусной кислоте в течение 72 часов с последующим титрованием 0,1н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, который доминирует в конце титрования.

Таблица 1

Физико-механические показатели пленок композиций ДФТ и ГАСД

Содержание компонентов, % масс.		Время отверждения покрытий толщиной 35 мкм при 338 К, мин	Время старения покрытий толщиной 35 мкм при 293К, ч	Конверсия двойных связей, %	Физико-механические показатели покрытий		
ДФТ	ГАСД				изгиб, мм	прочность при ударе, Н · м	относительная прочность
0	100	90	24	70	2	5,0	0,12
			168	72	2	5,0	0,13
			720	74	3	5,0	0,25
20	80	90	24	60	1	5,0	0,30
			168	62	3	3,5	0,39
			720	66	5	3,0	0,60
50	50	120	24	69	1	5,0	0,40
			168	70	2	4,0	0,45
			720	71	2	4,0	0,50
80	20	150	24	78	3	4,0	0,53
			168	79	3	4,0	0,53
			720	81	3	3,0	0,65
100	0	180	24	88	5	4,0	0,66
			168	88	5	4,0	0,66
			720	90	5	3,5	0,68

Ненасыщенность пленок уменьшается с ростом содержания ДФТ. Скорость старения также уменьшается с увеличением содержания ДФТ. Меньшая эластичность и стойкость при старении с большим содержанием ДФТ (80–100 %) обусловлена более жесткой и короткой олигомерной цепи ДФТ. Нами выбрана оптимальная композиция на основе ДФТ и ГАСД, содержащая 50 % ДФТ в своем составе. Пленки на основе композиций ДФТ и

ГАСД бесцветны и прозрачны, хорошо высыхают на воздухе и не имеют поверхностного липкого слоя. Покрытия стойки к воде, неполярным растворителям, но умеренно стойки к щелочным средам.

Композиции на основе винилового олигоэфира (ДФТ) и аллилового эфира имеют неплохие декоративные и защитные свойства, что позволяет рекомендовать ДФТ в качестве компонента композиционного материала,

применяемого в пленкообразующих веществах.

Разработана эмаль, в состав которой вошли ДФТ и ГАСД (1 : 1 по массе). Эмаль

получена диспергированием смеси компонентов в лабораторной бисерной мельнице с последующим фильтрованием. Рецепт-тура эмали приведена в табл. 2.

Таблиця 2

Рецептура основы исследуемой эмали

Компоненты	Содержание, % масс.	Примечание
Оксид титана (IV)	30,3	Рутил, 3-02
Крон свинцовый желтый	0,9	
ДФТ	17,2	
ГАСД	17,2	
Коллоксилин лаковый	7,8	Марка ВВ, раствор в ацетоне
Смола алкидная	3,9	
Ацетон	22,7	
Итого	100	

Полученная эмаль удовлетворяет все требования, предъявляемым к эмалям (эмаль ПУ-126 М слоновая кость – ТУ-6-10-1332-78), а некоторые показатели (твердость покрытий, время и температура высыхания, стойкость к воде, бензину, маслам) выше нормативных.

Выводы. На основании проведенного эксперимента можно сделать вывод, что композиции на основе ДФТ и ГАСД можно использовать в качестве пленкообразующих веществ, имеющих высокую скорость отвердения и физико-механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сивергин Ю. М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов / Сивергин Ю. М., Усманов С. М. – Москва : Химия, 2000. – 420 с.
2. Салистый С. М. Полимеризация дивинил (бис-о-фталат) триэтиленгликоля / Салистый С. М., Миронович Л. М., Иващенко Е. Д. // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, вып. 6. – С. 1034–1036.
3. Иващенко Е. Д. Пленкообразование олигомерного сложного эфира винилового спирта / Иващенко Е. Д., Салистый С. М., Миронович Л. М. // Известия ВУЗ. Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42, № 1. – С. 50–51.
4. Фотополимеризационная способность олигомера на основе триэтиленгликоля / Никозять Ю. Б., Миронович Л. М., Низельский Ю. Н., Иващенко Е. Д. // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 1. – С. 219–221.
5. Миронович Л. М. Пленкообразование дивинил (триэтиленгликоль) бис-о-фталата в присутствии фотоинициаторов / Миронович Л. М., Никозять Ю. Б., Иващенко Е. Д. // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 4. – С. 658–661.
6. Иващенко О. Д. Дослідження плівкотвірної здатності вінілового олігомера : монографія / Иващенко О. Д., Никозять Ю. Б. – Полтава : РВВ ПУСКУ, 2008. – 117 с.
7. Салистый С. М. Синтез олигомерных аллиловых эфиров / Салистый С. М., Краснобаева В. С., Могилевич М. М. – Ярославль : Ярославский политехнический ин-т, 1979. – 7 с.

REFERENCES

1. Siverhin, Yu. M., Usmanov, S. M. (2000). Sintez i svoistva oligoefir(met)akrilatov [Synthesis and properties of oligo(meth)acrylate]. Moscow: Khimia, 420 p. [in Russian].
2. Salistii, S. M., Mironovich, L. M., Ivashchenko, E. D. Zhurnal prikladnoi khimii – Journal of Applied Chemistry, 1999, T. 72, vip. 6, pp. 1034–1036 [in Russian].
3. Ivashchenko, E. D., Salistii, S. M., Mironovich, L. M. Izvestia VUZ. Khimia I khim Tekhnologia – News University. Chemistry and Chemical Engineering, 1999, T. 42, no. 1, pp. 50–51 [in Russian].
4. Nikoziat, Yu. B., Mironovich, L. M., Nizelskii, Yu. N., Ivashchenko, E. D. Voprosi khimii i khimicheskoi technologii [Questions of chemistry and chemical technology], 2004, no. 1, pp. 219–221 [in Russian].
5. Mironovich, L. M., Nikoziat, Yu. B., Ivashchenko, E. D. Zhurnal prikladnoi khimii – Journal of Applied Chemistry, 2005, T. 78, vip. 4, pp. 658–661 [in Russian].
6. Ivashchenko, E. D., Nikoziat, Yu. B. (2008). Doslidzhennia plivkotvirnoi zdatnosti vinilovogo oligomera [The study of film-forming ability vinyl oligomer: monograph]. Poltava: RVV PUSKU, 117 p. [in Ukrainian].
7. Salistii, S. M., Krasnobaeva, V. S., Mohilevich, M. M. (1979). Sintez oligomernich allilovich efirov [Synthesis of oligomeric allyl ethers]. Yaroslavl: Yarosl. Polit. in-t, 7 p. [in Russian].

Л. М. Миронович, доктор хімічних наук, професор (Південно-Західний державний університет, м. Курськ); **О. Д. Іващенко**, кандидат хімічних наук, доцент (Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі»). **Плівкотвірна здатність композицій на основі олігомерів вінілового та алілового типів.**

Анотація. Вивчена плівкотвірна здатність композицій на основі α , ω -біс (вініл-о-фталатетиленоксі) етиленутагексаалліл (біс-пентаеритритсебацінат) діетиленгліколю. ГАСД синтезували методом конденсаційної теломеризації. ДФТ синтезували, з етилен хлоргідрину та фталевого ангідриду за наявності кислого каталізатора. Його будова встановлена за сукупністю даних елементного аналізу ІЧ і ЯМР¹H-спектроскопії. Наведено фізико-механічні показники плівок композиції. Розроблено рецептуру емалі на основі ДФТ і ГАСД. Розроблено рецептуру емалі на основі ДФТ і ГАСД. Встановлено, що ненасиченість плівок і швидкість старіння зменшуються зі збільшенням вмісту ДФТ. Запропоновано використовувати композиції на основі ДФТ і ГАСД як плівкотвірні речовини з високими фізико-механічними властивостями.

Ключові слова: алілові ефіри, вінілові ефіри, плівкоутворення.

L. Mironovich, Dc. Chem. Sci., Professor (Southwest State University, Kursk); **O. Ivashchenko**, Cand. Chem. Sci., Docent (Poltava University of Economics and Trade). **The film-forming ability of the compositions based on vinyl and allyl type oligomers.**

Summary. Studied the film-forming ability of compositions based on α , ω -bis (vinyl-o-phthalate-ethyleneoxide) ethylene (DFT) and hexaallyl (bis-pentaerythritsebacate) diethyleneglycol (GASD). GASD was synthesized by condensational telomerization. FTD was synthesized based on ethylenchlorhydrine in the presence of an acid catalyst. It's structure is set on a common data EK elemental analysis, and ¹H-NMR spectroscopy. Given physical and mechanical properties of the composition films. Studying of oxidative polymerization of DFT showed that it can be used in compositions with oligomericallyl ethers. For compositions DFT and GASD defined physical and mechanical indicators. It was found that unsaturation of biofilms and the aging rate decreases with increasing content of DFT. Unsaturation of films decreases with increasing of DFT content. The aging rate is also

reduced with DFT increasing. Developed recipe of the enamel based on DFT and GASD. Proposed to use compositions based on DFT and GAS as film-forming substances with high physical-mechanical properties.

Keywords: *allyl ethers, vinyl ethers, film formation.*