

УДК 541.64

Н.Є. Мітіна, О.С. Заїченко, В.П. Новіков*, В.Р. Лобаз*, К.А РаєвськаНаціональний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії,

*кафедра технології біологічно-активних сполук, фармації та біотехнології

**ЗДАТНІ ДО САМОЗАШИВАННЯ ВОДОДИСПЕРСІЙНІ
ПЛІВКОУТВОРЮВАЧІ НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ
ПОЛІКОНДЕНСАЦІЙНИХ
ТА АКРИЛАТНИХ АДИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ**

© Мітіна Н.Є., Заїченко О.С., Новіков В.П., Лобаз В.Р., Раєвська К.А., 2002

Розглянуто результати досліджень низькотемпературної кополімеризації водних дисперсій розчинів алкідної та епоксидної смол в суміші акрилових мономерів за участю поверхнево-активних олігопероксидних металокомплексів як ініціаторів, стабілізаторів та модифікаторів одночасно.

The results of investigations of low temperature copolymerization of water dispersions of alkyd and epoxide resin solutions in the mixture of acrylic monomers with the participation of surface-active oligoperoxide metal complexes as initiators, stabilizers and modifiers, simultaneously were considered.

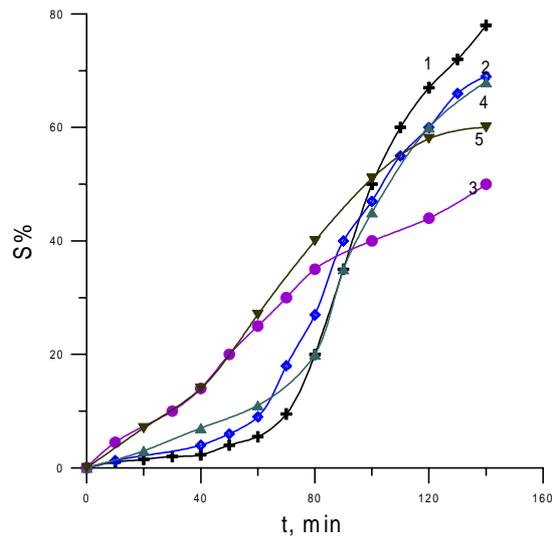
Отримання стабільних вододисперсійних плівкоутворювачів з суміші поліконденсаційних смол та акрилових полімерів та сумісно отвердіння покриттів з них є привабливою задачею, розв'язання якої дозволить поєднати властивості цих полімерів та здешевіти лакофарбові матеріали на основі полі акрилових дисперсій. Раніше [1, 2] нами показана можливість отримання активних вододисперсійних плівкоутворювачів механічним диспергуванням розплаву або розчину поліконденсаційних алкідних та ненасичених поліефірних смол за участю поверхнево-активних олігопероксидів як стабілізаторів та модифікаторів одночасно.

Метою даної роботи було дослідження можливості отримання суміші вододисперсійних плівкоутворювачів на основі поліконденсаційних епоксидних та алкідних смол та акрилатного кополімеру вододисперсійною полімеризацією, ініційованої поверхнево-активними олігопероксидними металокомплексами.

Суть запропонованого способу синтезу водних дисперсій сумішей таких полімерів полягає в ініціюванні полімеризації емульсій розчинів алкідної або епоксидної смол в суміші мономерів та стабілізації отриманих полімерних дисперсій олігопероксидними металокомплексами (ОМК).

Алкідну смолу ГФ-188 та епоксидну смолу ЕД-16 використовували без додаткового очищення. Для ініціювання полімеризації використовували функціональний поверхнево-активний олігопероксид (ФПАП) на основі кополімеру вінілацетату (ВА), 2-третбутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР) та малеїнового ангідриду (МА) або олігопероксидний металокомплекс міді (ОМК), отриманий на його основі. Мономери

очищали вакуумною перегонкою за відомими методиками [3]. Кінетику емульсійної полімеризації досліджували у скляних розбірних дилатометрах. Розмір латексних частинок визначали на приладі ЛМФ за відомою методикою [4]. Отвердіння плівок вивчали при кімнатній температурі. Для отвердіння покриттів, що містять епоксидну смолу, використовували 1 % гексаметилендіаміну від сухого залишку дисперсії. Вміст гель-фракції в плівках визначали екстрагуванням розчинником незшитого полімеру за методикою [5].



Залежність ступеня перетворення мономерної суміші БАК-Ст-АК 65-30-5% мол. від часу емульсійної полімеризації при вмісті алкідної (2, 3) та епоксидної (4, 5) смол: 1 – без смоли, 2, 4 – 10% смоли від мономерної суміші; 3, 5 – 40 % смоли від мономерної суміші

З кінетичних кривих (див. рисунок) процесу полімеризації водних емульсій розчинів алкідної і епоксидної смол в суміші бутилакрилату (БАК), стиролу (Ст.) та акрилової кислоти (АК), ініційованої олігопероксидним металокомплексом, видно, що їм властива S - подібна форма, характерна для емульсійної полімеризації. Причому при збільшенні кількості смоли в системі спостерігається збільшення швидкості процесу полімеризації на першій ділянці кінетичної кривої. На нашу думку, це пояснюється наявністю характерного для акрилатів ефекту Тромсдорфа, зумовленого підвищеною в'язкістю розчинів поліконденсаційних смол у суміші мономерів. Однак збільшення розміру і, відповідно, зменшення кількості полімерно-мономерних частинок, що утворюються в результаті полімеризації (див. таблицю), внаслідок зростання їх здатності до флокуляції із збільшенням концентрації поліконденсаційної смоли у реакційній суміші зумовлює зменшення швидкості полімеризації на другій ділянці кінетичної кривої.

У таблиці наведено характеристики водних дисперсій полімерно-полімерних сумішей, а також покриттів з них. Видно, що під час ініціювання полімеризації емульсії розчинів смол олігопероксидами, що не містять катіонів металу, стійкі дисперсії не утворюються. Використання для ініціювання олігопероксидних металокомплексів навпаки забезпечує не тільки високі швидкості полімеризації при кімнатній температурі, здатність до самозашивання покриттів на холоді, але й підвищену стабільність отримуваних сумішних вододисперсійних плівкоутворювачів. Це погоджується з показаним нами раніше [6]

фактом, що при ініціюванні полімеризації ОМК внаслідок утворення переважно макрорадикалів та прищеплення до молекул ОМК полімерних ланцюгів утворюються поверхнево-активні речовини, що характеризуються підвищеною поверхневою активністю в результаті зміни ГЛБ олігомерних молекул.

Характеристика водних дисперсій, отриманих дисперсійною полімеризацією розчинів смол в мономерній суміші БАК-Ст-АК 65:30:5 % мол., співвідношення олеофаза: вода = 1:4, рН=8, концентрація ОМК або ФПАП = 1 % у воді та покриття на їх основі

| Смола | %, смоли на мономерну суміш | Ініціатор-стабілізатор | Температура полімеризації, К | Сухий залишок водної дисперсії, % | Розмір латексних частинок, мкм | % зшитого полімеру у плівки (гель-фракція), |
|-----------|-----------------------------|------------------------|------------------------------|---|--------------------------------|---|
| - | 0 | ФПАП | 338 | 20 | 0,25 | 0 |
| | | ОМК | 298 | 20 | 0,05 | 0 |
| алкідна | 10 | ФПАП | 338 | При полімеризації не утворюється стійкий латекс | | |
| | 40 | | | | | |
| алкідна | 5 | ОМК | 298 | 21 | 0,10 | 15 |
| | 10 | | | 22 | 0,14 | 27 |
| | 25 | | | 25 | 0,28 | 40 |
| | 40 | | | 28 | 0,36 | 60 |
| Епоксидна | 10 | ОМК | 298 | 22 | 0,08 | 20 |
| | 25 | | | 25 | 0,15 | 30 |
| | 40 | | | 28 | 0,20 | 45 |

Видно також, що введення до складу акрилатного співполімеру алкідної смоли приводить до утворення захисної плівки. Причому вміст гель-фракції у плівках залежить як від кількості алкідної смоли в дисперсії, так від наявності у системі металовмісного олігопероксиду, що забезпечує можливість твердження покриття, очевидно, в результаті перебігу окислювально-полімеризаційного процесу та окислювально-відновних реакцій пероксидних фрагментів ОМК. А покриття на основі вододисперсійної суміші епоксидної смоли та акрилатного кополімеру ефективно отверджуються в результаті реакцій епоксидних груп з діаміном.

Роботу виконано за частковою фінансовою підтримкою Науково-технологічного центру в Україні, проект 1447.

1. Заїченко О.С., Воронов С.А., Букартик Н.М., Мітіна Н.Є., Шевчук О.М. Реологічна оцінка міжфазних адсорбційних шарів у водних алкідних дисперсіях, стабілізованих поверхнево-активними олігопероксидами / Доп. НАН України. – 1997. – №7. – С. 146 – 151. 2. Заїченко О.С., Воронов С.А., Букартик Н.М. Вододисперсійний плівкоутворювач, здатний до самозшивання, і спосіб його отримання / Патент України 25112А, Бюл. «Промислова власність». – 1998. – №6 3. Вацулик П. Хімія мономерів / Прага: Чехословацька Академія Наук, 1956. – С.738. 4. Нейман Р.Э., Вережников В.Н., Кирдеева А.П. и др. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Р.Э. Неймана – М.: Высшая школа, 1972. – 176 с. 5. Багажков С.Г., Суханова Н.А. Практикум по технологии

лакокрасочных покрытий / М.: Химия, 1982. – 240с. 6. Zaichenko A., Mitina N., Kovbuz M., Zaichenko I. Mitina A., Kovbuz N., Artym M., Voronov I, Low-temperature S. surface-active complex-radical oligo (di-tert.alkyl)peroxide initiators and curing agents // Macromol. Symp. – 2001. – № 164. – P. 47 – 71.

УДК 541.64; 541.182

М.В. Мягкоступов, Ю.В. Панченко, С.А. Воронов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІГІДРОПЕРОКСИПЕРОКСИДІВ

© Мягкоступов М.В., Панченко Ю.В., Воронов С.А., 2002

Синтезовано нові полігідропероксиперокси. Розроблено методику визначення пероксидних груп у кополімерах такого типу.

The new polyhydroperoxyperoxides have been synthesized. The method of determination of peroxide groups content in the copolymers of such type has been elaborated.

Як відомо, реакційноздатні пероксидовмісні кополімери успішно застосовуються як макроініціатори процесів радикальної полімеризації як модифікатори поверхні різної природи, а також зшиваючих агентів [1]. Раніше були отримані пероксидо- та гідропероксидовмісні кополімери акрилової кислоти [1 – 3], малеїнового ангідриду та інших мономерів [4], які використовувались для модифікації поверхні синтетичних волокон, латексних частинок, мінеральних наповнювачів [3 – 5]. Створення кополімерів, які містять у своїй структурі як гідропероксидні, так і пероксидні ланки, є перспективним напрямком отримання реакційноздатних полімерів. Такі полігідропероксиперокси можна послідовно використовувати для модифікації полімерів у широкому діапазоні температур, що зумовлено різною реакційною здатністю гідропероксидних та пероксидних груп, відповідно.

В роботі [6] була показана можливість отримання гідропероксипероксидних кополімерів стиролу, бутадієну та стиролу емульсійною полімеризацією, причому сумарний вміст пероксидного та гідропероксидного мономерів у вихідній суміші не перевищував 7 % мол.

Метою даної роботи було отримання полігідропероксипероксидів (ПГП) та розробка методу визначення вмісту пероксидних груп у таких гетерополіпероксидах.

Для цього були синтезовані статистичні кополімери гідропероксидного мономера 5-гідроперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕГ) та пероксидного мономера 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП). Кополімери синтезували радикальною кополімеризацією ВЕГ з ВЕП у розчині ацетону з використанням як ініціатор азобіобутіро-нітрилу (АІБН) при сумарній концентрації мономерів [ВЕП + ВЕГ] = 4 кмоль/м³ та концентрації ініціатора [АІБН] = 0,02 кмоль/м³. Кополімеризацію проводили при 333 К. Конверсію мономерів визначали гравіметрично. Отримані кополімери осаджували з