

1. R. Bogoczek, H. Pińkowska, „Modyfikacja chemiczna kopolimerów kwasu akrylowego i diwinylobenzenu. Synteza polimerycznych bezwodników akrylowych. Część 1.”, *Visnyk, Politechnika Lwowska, Lwów, praca przyjęta do druku*. 2. Vogel A.I., *Textbook of Practical Organic Chemistry, Longman, New York (1978)*. 3. Szmaj Z.S., Lipiec T., *Chemia Analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, Warszawa (1988)*. 4. Güntzer H., Böck H., *IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim (1990)*. 5. Hesse M., Meier H., Zeeh B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991)*. 6. Hummel D., *Athlas des Polymer- und Kunststoffanalyse, Carl Hauser Verlag, (1984)*. 7. Sykes P., *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1988)*. 8. Przygocki W., *Metody fizyczne Badań Polimerów, PWN, Warszawa (1990)*. 9. Streitwieser A., Heathcock C.H., *Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1990)*. 10. Gattermann L., Wieland T., *Die Praxis des organischen Chemikers, Walter de Gruyter, Berlin (1982)*. 11. McNeill J.C., Polishchuk, A.Ya., Zaikov G.E., *Poly. Deg. and Stab.*, 37 (1992) 223. 12. McNeill J.C., Sadeghi S.M., *Poly. Deg. and Stab.*, 29 (1990) 233. 13. McNeill J.C., *European Polymer Journal*, 6 (1970) 373. 14. McNeill J.C., J.J. Liggat, *Poly. Deg. and Stab.*, 36 (1992) 291. 15. McNeill J.C., Zufiqar M., *J. of Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 15 (1977) 2381

УДК 678.7

НАФТОПОЛІМЕРНІ СМОЛИ З КІНЦЕВИМИ КАРБОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ – ОСНОВИ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Чайківський О.В., Братичак М.М., 2000.

Державний університет “Львівська політехніка”, кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

Розглянуто можливість створення композиційних матеріалів на основі нафтополімерних смол з кінцевими карбоксильними групами і промислових епоксидних смол. Досліджено вплив температури на повноту структурування композицій.

The possibility of creation the compositive materials based on petroleum resins with carboxyl end groups and industrial resins has been shown. The influence of temperature upon crosslinking process was studied.

Нафтополімерні смоли (НПС), які одержують з рідких продуктів піролізу етиленових виробництв, широко застосовують як замітники рослинних олій. Використання смол можна розширити введенням в їх структуру реакційноздатних груп.

НПС з кінцевими карбоксильними групами (НПСК) одержано з використанням ініціаторів біс-структури і ненасиченої фракції C₉ піролізу дизельного палива. У роботі [1] досліджено ініціюючу здатність пероксидиглутарової кислоти і 4,4'-азо-біс-(4-ціанпентаєнової кислоти) (АЗК) і показано перевагу азосполуки. Під час вивчення впливу тривалості олігомеризації на характеристики продуктів встановлено діапазон швидкостей розкладу АЗК, що забезпечують переважне утворення біфункціональної

НПСК. Для збільшення молекулярної маси і виходу смол необхідно проводити ректифікацію сировини з відбором стирольної фракції.

Для створення композиційних матеріалів на основі НПСК проводили їх суміщення з промисловими епоксидними смолами.

Участь карбоксильних груп у структуруванні можна довести за допомогою визначення їх вмісту в затверджених зразках. ІЧ-спектроскопія дає змогу аналізувати зміну інтенсивності поглинання характеристичних довжин хвиль зразками під час їх затвердження. Більш наглядним відображенням кількості сформованої тривимірної структури є аналіз на вміст гель-фракції.

Характеристики використаних смол наведено в таблиці.

Суміщення компонентів композиції проводили у відсутності розчинника при температурі, що не перевищувала 360...380 К залежно від молекулярної маси НПСК. Підтримування мінімально-допустимої температури на цій стадії важливе для збільшення життєздатності композицій.

Вплив режиму затверднення досліджуваних композицій вивчали при 353...393 К при еквівалентному співвідношенні компонентів. Перебіг процесів контролювали, аналізуючи зміну вмісту вільних карбоксильних груп зразків у часі. Результати визначення вмісту вільних карбоксильних груп в композиціях НПС-3 з ЕД-20 показані на рис. 1.

Характеристики НПСК

№ з/п	НПС	Молекулярна маса	Кислотне число, мгКОН/г	Функціональність
1	3	1050	107,4	2,01
2	P6	1670	59,5	1,76
3	P4	2060	52,8	1,94

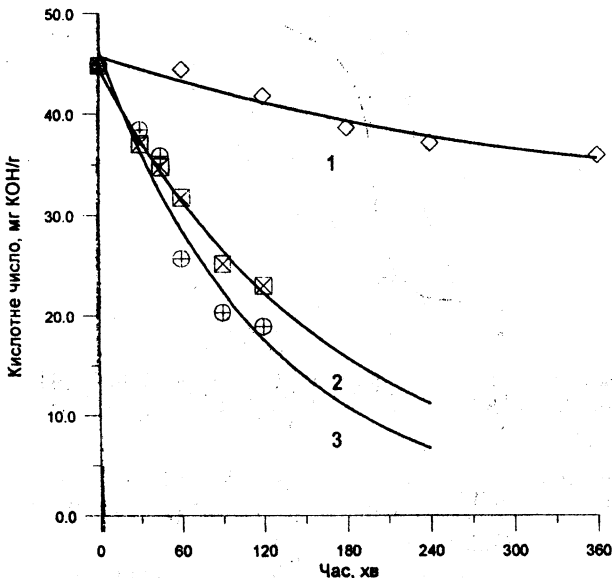


Рис. 1. Залежність кислотного числа композицій ЕД-20 з НПС-3 від тривалості термічної обробки: 1 - 353 К, 2 - 373 К, 3 - 393 К.

Структурування композиції, що містить ЕД-20 та НПСК, відбувається як наслідок взаємодії карбоксильних груп нафтополімерної смоли з епоксидними та вторинними гідроксильними групами ЕД-20. Характер кривих свідчить про часткове зниження швидкості взаємодії функціональних груп у часі. Таку поведінку системи можна пояснити утрудненням дифузії в зразках. Причому, при вищій температурі зниження кислотного числа композицій є більш повним внаслідок сприятливішого температурного режиму обробки, а відхилення від лінійності настає значно пізніше, оскільки в'язкість композиції є нижчою. Однак такі композиції залишаються повністю розчинними в ацетоні і хлороформі, що свідчить про відсутність продуктів тривимірного характеру. Для переведення плівок в тривимірний стан проводили подальшу термічну обробку при 443...453 К впродовж 1...2 год. [2].

На рис. 2 і 3 зображено результати вивчення впливу часу затвердіння композиції на основі НПС-3 та ЕД-20 при різних температурах на вміст гель-фракції і твердість зразків. Ступінь просторового зшивання зразків залежить від температури і при 413 К досягає лише 40 % за перші 180 хв. При 453 К за 120 хв. структурування вміст гель-фракції становив 76 %, причому композиція характеризувалась твердістю 0,97. Подальша термічна обробка призвела до незначного збільшення твердості композиції при одночасному зростанні вмісту гель-фракції лише на 1%.

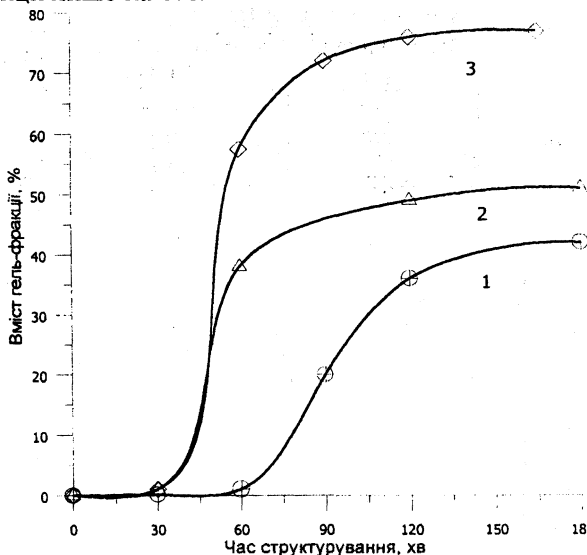


Рис. 2. Залежність вмісту гель-фракції в композиціях НПС-3 з ЕД-20 від тривалості структурування: 1 - 413 К, 2 - 433 К, 3 - 453 К.

Порівняння одержаних залежностей дає змогу вважати задовільним режимом затвердіння 453 К протягом 120...150 хв. Вибір умов структурування був необхідний для подальших етапів досліджень.

Для встановлення залежності між вмістом гель-фракції композицій і функціональністю використовуваного епоксиду, провели дослідження із застосуванням епоксидної смоли ЕД-27. Цей олігомер містить 4 епоксидні групи на молекулу. Дослідження впливу часу структурування зразків

полімерних композицій проводили при 453 К. Отримані залежності зображено на рис. 4.

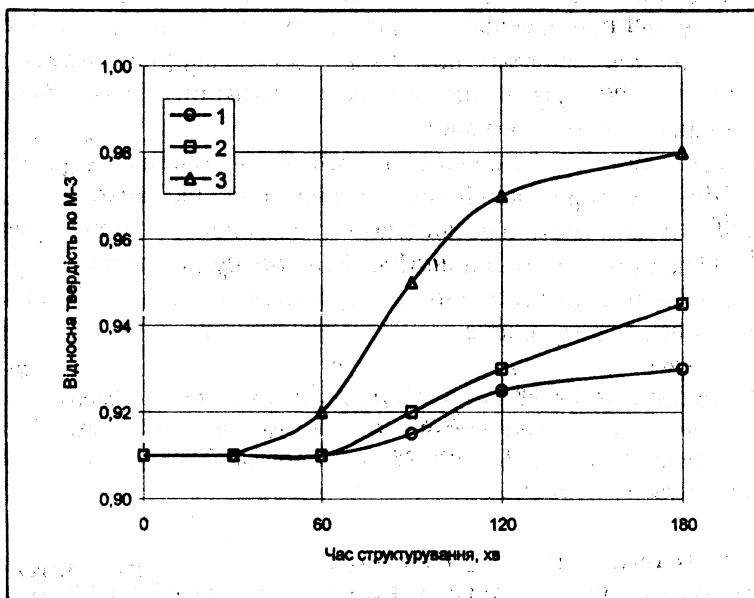


Рис. 3. Залежність твердості композицій НПС-3 з ЕД-20 від тривалості структуривання: 1 - 413 К, 2 - 433 К, 3 - 453 К.

Використання поліфункціонального епоксиду дозволяє суттєво підвищити вміст гель-фракції композицій при одночасному збільшенні частки НПСК. Вміст гель-фракції композиції ЕД-27 з НПС Р6 за 120 хв. структуривання досягає 98 % (рис. 4).

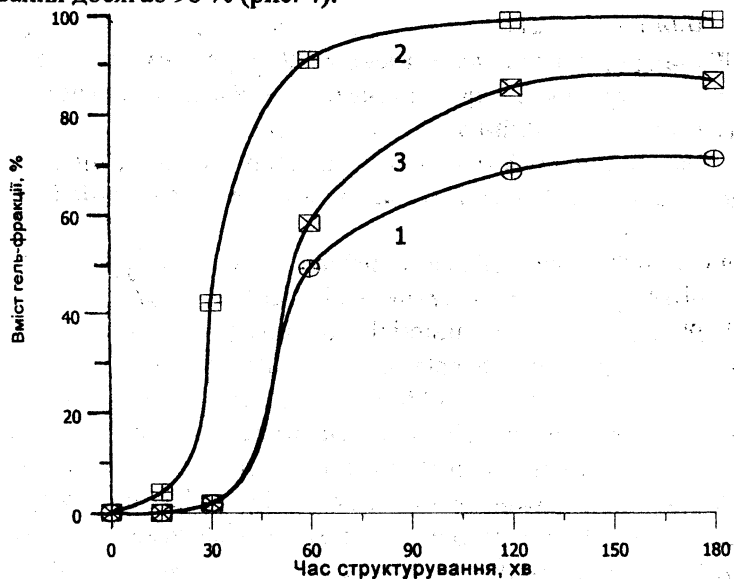


Рис. 4. Вміст гель-фракції при структуриванні композицій: 1 - ЕД-20 з НПС Р6; 2 - ЕД-27 з НПС Р6; 3 - ЕД-20 з НПС Р4.

Проведені дослідження довели можливість створення композиційних матеріалів на основі НПСК і промислових епоксидних смол. Встановлено, що суміщення компонентів можливе за відсутності розчинників при 360...380 К. Доведено, що при температурах, нижчих від 393 К включно, взаємодія НПСК з ЕД-20 призводить до утворення низькомолекулярних продуктів, про що свідчить їх повна розчинність в ацетоні.

Показано, що оптимальним режимом затвердіння композиційних матеріалів є 453 К впродовж 2 год. Встановлено, що використання ЕД-27 замість ЕД-20 дає можливість значно підвищити вихід гель-фракції композицій. Так, при застосуванні НПСК Р6 в складі композиції, заміна ЕД-20 на ЕД-27 призводить до зростання вмісту гель-фракції від 72 до 98 % при оптимальних умовах затвердіння.

І. О. Чайківський, М. Братичак. Синтез олігомерів з кінцевими карбоксильними групами на основі рідких продуктів піролізу вуглеводнів // Вісник ДУ "Львівська політехніка". 1998. № 342. С. 280-284. 2. У. Серенсон, Т. Кемпбел. Препаративные методы химии полимеров: Пер. с англ. М.; 1963.

BADANIA TRYBOELEKTRYCZNE KOMPLEKSOW 8-HYDROKSYCHINOLINY JAKO ZWIĄZKOW MODYFIKUJACYCH WŁASCIWOSCI ELEKTROSTATYCZNE POLIOLEFIN

Janusz Szczerba, Tomasz Prot, Renata Nowakowska, 2000
Politechnika Radomska im. Kazimiera Pulaskiego w Radomiu

Вивчено вплив комплексів 8-гідроксихінолу з металами змінної валентності на величину трибоелектричного заряду в термопластичній поліефірній смолі.

The 8-hydroxyhinon with variable valency metals complexes influence upon tribboelectric change valye has been studied.

Niezwykle ważnym zadaniem inżynierii materiałowej jest nie tylko otrzymywanie nowych, coraz lepszych i bardziej przyjaznych środowisku materiałów, ale także prowadzenie już teraz takich badań, które w przyszłości pozwolą na opracowanie nowych materiałów na miarę XXI wieku.

Jednym z zagadnień, które wymaga szerszego opracowania i zaawansowanych badań jest zjawisko elektryzacji tworzyw sztucznych. Jak wiadomo większość polimerów jest dielektrykami (izolatorami). Posiadają one zdolność do wytwarzania na powierzchni, najczęściej pod wpływem tarcia ładunków elektrycznych. Elektryzacja ta stanowi w wielu zastosowaniach wadę.

Zjawisko tryboelektryzacji zostało również wykorzystane w wielu dziedzinach techniki. Obecnie najszerszej wykorzystuje się je w przemyśle mechanicznym, elektrotechnicznym, elektronice, poligrafii, medycynie oraz w