

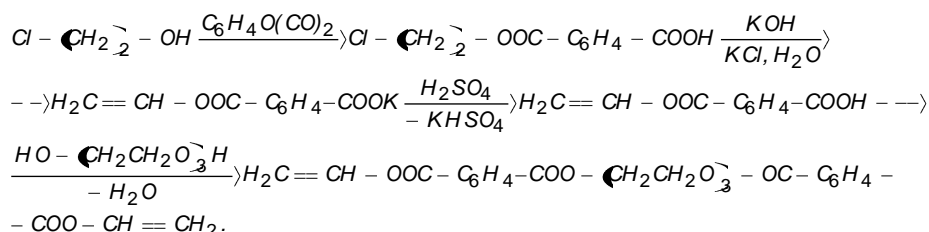
ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА И ВИНИЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Е.Д.Иващенко, асп. *; С.М.Салистый, проф.

(*Полтавский кооперативный институт, г.Полтава)

Полимеризационно-способные олигомеры (ПСО) на основе метакриловой или акриловой кислоты находят применение в получении полимеров и покрытий [1]. Другие типы ПСО изучены значительно меньше. Исследования кинетики полимеризации и свойств полимеров, полученных из ПСО, с различными типами двойных связей представляет большой интерес для полимерной науки. Известно [2], что аллиловыми эфирами для получения органических покрытий, но использование в подобных композициях других ПСО не описано.

Целью настоящей работы являются синтез и исследование полимеризации в пленке на воздухе полифункционального сложного эфира винилового спирта для определения возможности использования в материалах для покрытий, в том числе и в композициях с аллиловыми эфирами. Объектами исследования служили диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), гексааллил (бис-пентаэритритсебацинат) диэтиленгликоль (ГАСД), дивинил (бис-о-фталат) триэтиленгликоль (ВФЭ). Использовался промышленный образец ТГМ-3. ГАСД был синтезирован, как это описано в литературе [3]. ВФЭ был синтезирован в несколько стадий по известным [4] методикам:



Выход продукта составил ~30%.

Строение ВФЭ было установлено по совокупности физико-химических характеристик, данных элементного

анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Объекты исследования были очищены путем пропускания их толуольных растворов через колонки с оксидом алюминия, активированным прокаливанием при 450°C. Полимеризация была изучена в пленках толщиной 35 нкм на воздухе при температуре 65°C. Пленки наносили наливом из толуольных растворов. Полимеризацию инициировали окислительно-восстановительной системой, состоящей из 0,55% гидропероксида циклогексанона и 0,1% нафтената кобальта (в пересчете на металл). Содержание трехмерного полимера в пленках определяли гравиметрически, после экстракции кипящим ацетоном в течение 6 часов. Физико-механические показатели пленки определяли по обычным методикам.

Было найдено, что в приведенных экспериментальных условиях пленки ВФЭ быстро отверждаются на воздухе с образованием прозрачных, бесцветных, стойких к воде и органическим растворителям покрытий, обладающих высокой твердостью (более 0,4 по маятниковому прибору), эластичностью и адгезией к различным подложкам. Кинетика полимеризации ВФЭ приведена на рис.1 (кривая 2). Полимеризация начинается от подложки, липкий слой на поверхности исчезает в момент, соответствующий содержанию трехмерного полимера 25-30%. ВФЭ хорошо совмещается с ГАСД, пленки их композиций прозрачны и бесцветны, а время отверждения покрытий значительно меньше, чем у каждого компонента в отдельности. Из данных, приведенных на рис.1, видно, что введение ВФЭ в композицию с ГАСД уменьшает продолжительность индукционного периода трехмерной полимеризации, повышает скорость и предельную глубину полимеризации.

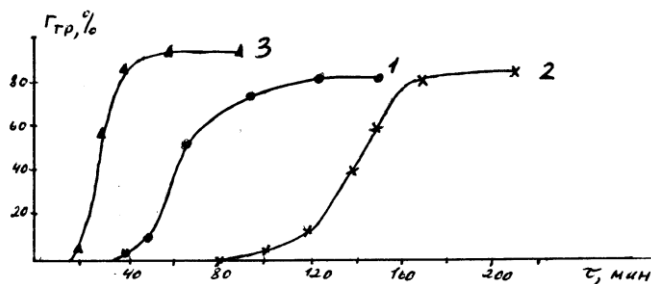


Рисунок 1 - Полимеризация композиций ГАСД-ВФЭ при 65°С в пленках толщиной 35 нм. Содержание ВФЭ, %: 1 - 0; 2 - 100; 3 - 20

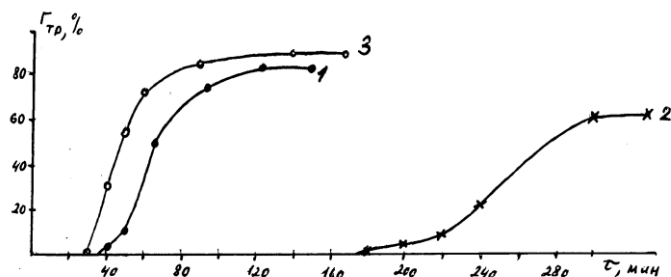


Рисунок 2 - Полимеризация ГАСД-ТГМ-3 при 65°С в пленках толщиной 35 нм. Содержание ТГМ-3, %: 1-0; 2-100; 3 - 20

Лучший состав, с точки зрения скорости отверждения, 80% ГАСД - 20% ВФЭ. Сравнение данных рис.1 с результатами исследований пленкообразования композиций ГАСД-ТГМ-3 (рис.2) позволяет заключить, что пленкообразование этих композиций имеет черты сходства. К ним следует отнести ускорение отверждения, повышение глубины полимеризации, совпадение лучшего состава. По-видимому, это обусловлено общим механизмом окислительной сополимеризации [5]. Аллиловый эфир в пленкообразовании играет роль передатчика цепи, ограничивая длину материальных цепей полипероксидов винильного типа. Возможно, что неустойчивость винильных полипероксидов является основной причиной кислородного ингибирования пленкообразования винильных олигомеров.

По литературным данным [6] полипероксид винуацетата более устойчив, чем полипероксид метилметакрилата, хотя эти соединения являются моделями ВФЭ и ТГМ-3 соответственно.

Отсюда следует вывод о большем влиянии аллилового эфира на полимеризацию метакрилатов, что и подтверждается экспериментом (кривые 2 и 3 рис.1,2).

Найденный лучший состав композиции не претендует на оптимальность. Очевидно, что наивысшая скорость полимеризации не может обеспечивать максимальное значение всех эксплуатационных показателей покрытия и, в первую очередь, его долговечности. Поэтому нахождение оптимального состава композиций следует рассматривать как задачу самостоятельного исследования. Точно также нельзя утверждать, что строение ВФЭ является лучшим для пленкообразования. Этот вопрос также нуждается в отдельном рассмотрении и исследовании. Приведенные результаты показывают, что для получения покрытий возможно применение ПСО типа сложных эфиров винилового спирта как самостоятельно, так и в композициях с аллиловыми эфирами. Причем для олигомеров сходного строения (ВФЭ и ТГМ-3) сложные эфиры винилового спирта превосходят метакрилаты по пленкообразующей способности.

SUMMARY

Divinyl (bis-o-phthalyl) threethylenglicol were obtained in four steps synthesis. The filmformation of this compound and it's compositions with allylic ether have been studied using the content of cross-linked polymer in films. Filmformation capacity of vinyl oligoesters has been determined.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ.- М.: Химия, 1981.- 448 с.
2. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений.- М.: Химия, 1990.- 240 с.
3. Салистый С.М., Краснобаева В.С., Сухов В.Д., Могилевич М.М.// Изв.вуз. Химия и хим.технол.- 1979.-Т.22, № 9.- С.1100-1102.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии.-М.:Химия,1968.-944 с.
5. Салистый С.М., Миронович Л.М. // Высокомолек.соед.- 1994.- Т.Б36, № 12.- С.2092-2095.
6. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования.- Л.: Химия, 1977.- 173 с.