

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ШАРУН Олена Петрівна

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ВИКОРИСТАННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ
КАРБОКСИЛВІЩУЮЧИХ ОЛІГОЕФІРІВ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ
ПОВЕРХНІ ПІГМЕНТІВ

Спеціальність

02.00.06 - хімія високомолекулярних сполук

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпропетровськ - 1994



00778477 (1)

Дисертацією є рукопис
Робота виконана у Северодоне

Науковий керівник:

доктор хімічних наук,
Кудяков Юрій Петрович

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук,
професор,
Ебіч Юрій Рахмелевич;
кандидат технічних наук,
Дерев'янка Роза Шарматівна

Провідне підприємство:

Северодонецьке відкрите
акціонерне товариство
"Склопластик"

Захист відбудеться " 9 " лютого 1995 о "13" годині на
засіданні спеціалізованої вченої ради, шифр Д 03.05.02 в
Українському Державному хіміко-технологічному університеті
за адресою: 320005, Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 8,
вуд. 22Б.

З дисертацією можна ознайомитися у науково-технічній бібліо-
теці Українського державного хіміко-технологічного універси-
тету

Автореферат розіслано " 3 " січня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої

вченої ради, к.х.н., доцент

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Дубінь В.Л.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Модифікація поверхні пігментів широко використовується у всіх промислово розвинутих країнах завдяки тому, що дозволяє покращувати здатність пігментів до диспергування, їх сумісність з плівкотвірними, підвищувати агрегативну стійкість пігментованих композицій та колористичні властивості полімерних матеріалів та покриттів на їх основі.

Основними шляхами модифікації поверхні пігментів є їх обробка поверхнево-активними речовинами та мікрокапсулювання. Ці способи дозволяють значно змінювати поверхневі властивості пігментів, підвищувати їх спорідненість до полімерного матеріалу, одержувати пігментні композиції з ефектом "металік". У той же час використання для цієї мети відомих полімерів ускладнено тим, що більшість з них є органічними, а це веде к технологічним, екологічним та економічним труднощам.

В зв'язку з цим актуальною задачею є розробка методів модифікації поверхні пігментів з використанням водорозчинних моноєфірів дикарбонових кислот та олігоєфірів, що одержуються по реакціям етерифікації та поліетерифікації на основі недефіцитних мономерів: поліолів, дикарбонових кислот та їх ангідридів.

Аналіз літературних даних показав, що взаємозв'язок властивостей водних розчинів відомих сполук, що використовуються для модифікації поверхні пігментів, з їх диспергуючою здатністю визначений лише для незначної кількості поверхнево-активних речовин та полімерів. У той же час для водорозчинних полімерних матеріалів такої залежності практично від-

сутні. Це не дозволяє прогнозувати поведінку полімерів при модифікації пігментів, тому що у випадку водорозчинних олігоєфірів властивості розчинів залежать від багатьох параметрів (рН, поверхневий натяг, концентрація та т.п.). Дослідження властивостей розчинів водорозчинних олігоєфірів та їх взаємозв'язку з диспергуючою здатністю має важливе теоретичне та практичне значення. За нашого часу у світовій практиці все більше застосування знаходить забарвлення полімерів та лакофарбних матеріалів пігментними композиціями з металічним ефектом. Тому актуальним є дослідження можливості одержання пігментованих композицій з металічним ефектом в використанні водорозчинних олігоєфірів та визначення їх колористичних властивостей. Дослідження у цій галузі дозволили цілеспрямовано проводити модифікацію поверхні пігментів та одержувати суспензії на їх основі з необхідними оптичними властивостями.

Мета роботи. Синтез нових водорозчинних диспергаторів та модифікаторів поверхні пігментів, вивчення їх властивостей та диспергуючої здатності та застосування для розробки способу одержання пігментних композицій з металічним ефектом.

Наукове новизна. Вперше розроблено способи одержання водорозчинних диспергаторів та модифікаторів поверхні пігментів, таких як моноєфіри малеїнової та фталєвої кислот та карбоксилемішувачі олігоєфіри на основі пентаеритриту, диметилтерефталату та фталєвого ангїдриду.

Проведено дослідження диспергуючої здатності карбоксилемішувачих олігоєфірів та показана їх висока ефективність у порівнянні з діючими диспергаторами. Проведено вивчення не описаних раніш фізико-хімічних властивостей водних розчинів

карбоксилемішуючих олігоефірів, що дозволило визначити оптимальний склад олігоефіру, концентрацію та рН розчину, що забезпечують найбільшу ефективність диспергування. Визначено оптимальні умови процесу диспергування технічного вуглецю різних марок та органічних пігментів різної будови. Вивчено кінетику диспергування пігментів у водних розчинах карбоксилемішуючих олігоефірів. Проведено мікроскопічне та седиментаційне дослідження диспергуючої здатності карбоксилемішуючих олігоефірів, вивчено процес осадження олігоефірів сульфатом алюмінію у водних розчинах.

Показано, що уведення у водну суспензію модифікованих пігментів алюмінійової пудри дозволило одержати композиції, що мають металічний ефект. Розроблено спосіб одержання пігментних композицій з металічним ефектом, які є дисперсією суміші модифікованих алюмінійової пудри та тонуючого пігменту у плівкотвірному або пластифікаторі. Показано високу ефективність таких композицій для одержання лакофарбних матеріалів та пластичних мас, що мають металічний ефект.

Наукова новизна одержаних в роботі результатів підтверджена рішенням про видачу патента Російської Федерації. Відправлено клопотання на одержання патентів України.

Практична цінність. В результаті проведених досліджень запропоновано нові диспергатори пігментів, які дозволяють не тільки досягти високої дисперсності, але і зберігати її, забезпечуючи при цьому повну сумісність одержаних дисперсій з полімерними матеріалами, що забарвлюються. Висока ефективність запропонованих диспергаторів підтверджена заключенням Рубіжанського інституту хімічної технології та промислової екології. Розроблено нові пігментні пасту та спосіб їх одержання, що містить у собі послідовну обробку пігментних час-

тишок алюмінієвої пудри та тонуючого пігменту водними розчинами карбоксилемішувачого олігоефіру та сульфату алюмінія та відбивку одержано суспензію модифікованих пігментів у плівкотвірне або пластифікатор. Розроблено нові лакофарбні композиції для покриття типу "металік" з використанням карбоксилемішувачого олігоефіру як модифікатора.

Показано, що моноефіри малеїнової та фталєвої кислот, синтезовані запропонованим способом, не мають диспергуючої здатності до пігментів, але їх практична цінність може бути реалізована використанням у синтезі ненасичених поліефірів як мономерів. Властивості отверджених матеріалів на основі поліефірів на таких мономерах значно переважають властивості продуктів, одержаних з використанням традиційних мономерів, що підтверджують прикладені до дисертації акти промислових випробувань, зроблених в умовах Северодонецького Державного інституту "Армопласт" та акти промислових наробок, які проводились Рубіжанським відкритим акціонерним товариством "Барвник" для Котовського лакофарбоного заводу.

До захисту запропоновано:

- результати досліджень властивостей синтезованих моноефірів на основі малеїнового та фталєвого ангідридів;
- результати досліджень властивостей та диспергуючої здатності водних розчинів карбоксилемішувачих олігоефірів;
- результати досліджень процесу одержання та властивостей водних пігментних паст з металічним ефектом;
- рекомендації по практичному впровадженню результатів досліджень;
- розробка промислового процесу одержання пігментних композицій з металічним ефектом.

Апробація роботи. Результати роботи, викладені у дисертації, докладено та обговорено на IV Всесоюзній конференції "Водорозчинні полімери та їх використання" (м. Іркутськ, 1991р.).

Публікації. Основні результати досліджень викладені у 4 статтях і тезах доповідей, є рішення про видачу патента на винахід.

Структура та обсяг роботи.

Дисертаційна робота викладена на 239 сторінках машинописного тексту, включає 60 малюнків та 28 таблиць. Робота складається з вступу, аналітичного огляду літератури, опису об'єктів та методів дослідження, експериментальної частини, що вміщує 7 розділів, висновків та рекомендацій та списку літератури, що вміщує 296 літературних звернень до робіт вітчизняних та закордонних авторів. У додатку приведено акти промислових випробувань.

Основний обсяг досліджень, приведених в даній дисертації, виконано особисто дисертантом.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами досліджень були водорозчинні моноефіри дикарбонових кислот та олігоефіри різної будови, які були вперше синтезовані у даній роботі з використанням недефіцитних традиційних мономерів, таких як метіленовий та фталювий ангідриди, етиленгліколь, диетиленгліколь та пропіленгліколь. Вивчення диспергуючої здатності синтезованих продуктів проводили на різноманітних пігментах таких класів, як фталоціанінові, кубові, тисіндігоїдні, антрахінонові, азо-пігменти та ін. З метою розробки пігментних композицій та матеріалів з металічним ефектом використано алюмініюву

пудру. При одержанні лакофарбних композицій з металічним ефектом використовували меламіно-алкідний, нітретцелюлозний, алкідно-стірольний, поліуретановий та інші лаки.

Диспергуюча здатність водних розчинів синтезованих продуктів оцінювалася по швидкості зміни розміру частинок, що досягається при диспергуванні. Розмір частинок визначали за допомогою мікроскопу. Адсорбцію олігоефіру на поверхні пігменту оцінювали по зміненню концентрації водного розчину олігоефіру. Процеси осадження олігоефірів із водних розчинів досліджували за допомогою лабораторного фотоелектричного адсорбціометр-нефелометру. Колористичні характеристики водних пігментних паст вивчали на кольоровимірковальному приладі "Спектротон". У роботі використано хімічні (кислотне число, гідроксильне число, число омилення) та фізико-хімічні (ебуліоскопія, в'язкозіметрія, кондуктометрія та ін.) методи досліджень та фізико-механічні методи випробувань полімерних матеріалів (визначення міцності, укривістості, твердості, в'язкості та ін.).

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДРОЗЧИННИХ МОДИФІКАТОРІВ

Синтез та дослідження моноефірів малеїнової та фталевої кислот

Синтезовано моноефіри малеїнової (МК) та фталевої (ФК) кислот з гліколями різної хімічної будови. Розроблений у роботі спосіб одержання таких продуктів зміщує проведення реакції взятих у еквімолекулярному співвідношенні ангідридів та гліколей при оптимальній для кожної пари реагентів температурі за такий час, що забезпечує рівність кислотного числа реакційної суміші та теоретичного кислотного числа

відповідного моноефіру. У таблиці I приведено параметри процесу синтезу різних моноефірів.

Таблиця I
Параметри процесу синтезу різних моноефірів

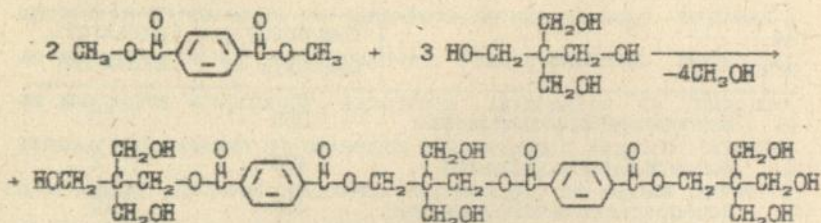
№ п/п	Моноефір	Температура, синтезу, К	Тривалість, хвилини
1.	Моноетиленглікольмалеїнат	353	10
2.	Моноетиленглікольфталат	423	1
3.	Монопропіленглікольмалеїнат	403	15
4.	Монопропіленглікольфталат	423	15
5.	Монодіетиленглікольмалеїнат	373	10
6.	Монодіетиленглікольфталат	423	1
7.	Моногліцеринфталат	433	5

Оптимальна температура синтезу визначається температурою плавлення відповідного ангідриду. Продукти синтезів є в'язкими прозорими безкольоровими або світло-жовтими рідинами. Хімічний аналіз показує, що вміст карбоксильних та гідроксильних груп відповідає теоретично розрахованому по структурній формулі даного моноефіру. Розроблений процес здійснюється безперервно шляхом подачі розплавів ангідридів у реактор безперервної дії, у який подається також попередньо нагрітий гліколь. Швидка реакція між компонентами забезпечує можливість здійснення безперервного процесу та одержання рідкого продукту постійних складу, структури та якості. Такий спосіб, крім цього, дозволяє виключити енергетичні витрати на кристалізацію, лускування та розфасовку ангідридів та отримувати моноефіри безпосередньо на схемах одержання ангідридів.

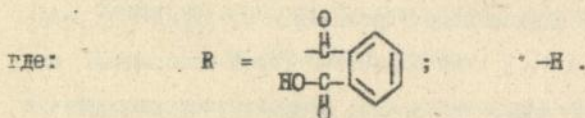
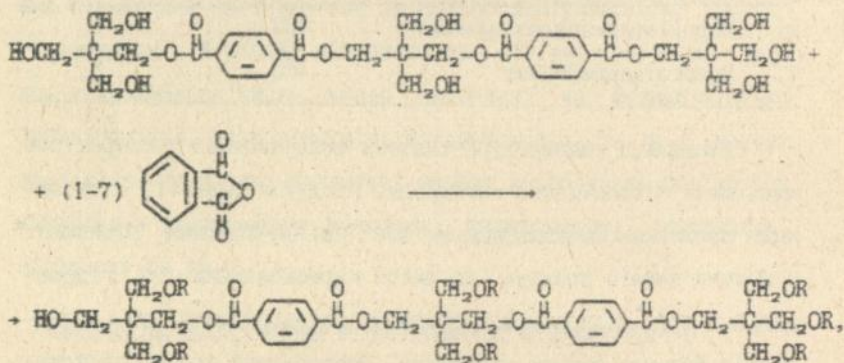
Синтез та дослідження карбоксилвміщуючих олігоефірів,
модифікованих фталевим ангідридом

Розроблено процес синтезу модифікованих олігоефірів, що
вміщує дві стадії:

1) синтез гідроксилвміщуючого олігоефіру:



2) обробка одержаного олігоефіру фталевим ангідридом:



На першій стадії використовували пентаеритрит (ПЕ) як
основний компонент та диметилтерефталат (ДМТФ) за кислотний
компонент. Мольне співвідношення вихідних мономерів складало
ДМТФ:ПЕ=2:3. На другій стадії процесу одержаний продукт об-
робляли фталевим ангідридом (ФА), кількість котрого складе-

ла 1, 2, 3, 5 та 7 молей на 2 моля ДМТФ чи 3 моля ПЕ. Одержано тверді смолоподібні речовини у воді при нейтралізації злегка жовтуваті або прозорі речовини. У таблиці 2 приведено умови синтезу та характеристики одержаних продуктів.

Будова синтезованих продуктів підтверджується даними елементного аналізу та практичним збігом молекулярних мас, визначених методом ебуліоскопії та розрахованих по приведеній структурній формулі.

У синтезах на першій стадії замість ДМТФ можна використовувати ФА, що дозволяє відмовитись від дефіцитного мономеру і вживати продукт вітчизняного виробництва. Досліджено властивості таких олігоєфірів, визначена їх структура. Показано, що різниця у будові олігоєфірів на ДМТФ і ФА, що складається у положенні (орто- чи пара), у якому бензольне кільце входить у ланцюг олігоєфіру, повинна братися до уваги при випробуванні їх диспергуючої здатності.

Таблиця 2

Параметри процесу синтезу та властивості модифікованих карбоксилеміщуючих олігоєфірів

№ п/п	Стадії процесу					Характеристики олігоєфіру		
	1 стадія		2 стадія			к.ч., мг КОН/г	г.ч., мг КОН/г	е.ч., мг КОН/г
	Т, К	т, год.	ФА	Т, К	т, хв.			
1.	513	8	1	433	30	69,2	477,3	345,4
2.	513	8	2	433	25	120,5	346,5	350,6
3.	513	7,5	3	433	20	150,2	250,7	353,8
4.	513	8	5	433	15	200,3	115,0	360,1
5.	513	7,5	7	433	12	222,5	33,0	363,0

ВИВЧЕННЯ ДИСПЕРГУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ МОДИФІКАТОРІВ

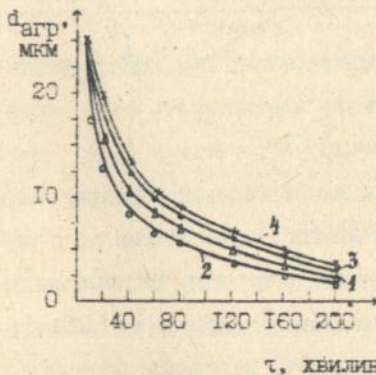
Випробування диспергуючої здатності проводили за допомогою біологічного мікроскопу "Біолам" зі збільшенням у 600 разів. Оцінку розміру частинок пігменту, що диспергується, здійснювали по зміні середнього діаметру частинок агрегатів, що зустрічаються у полі зору у ході диспергування.

Показано, що моноєфіри МК та ФК та етилен-, пропілен- і діетиленгліколей не виявляють диспергуючих властивостей. Незначне зниження розміру частинок агрегатів свідчить про те, що хоча моноєфіри мають у своїй структурі полярні карбоксильні групи, будова їх молекул не забезпечує дифільності, тобто подвійної спорідненості і до гідрофільної і до гідрофобної поверхні, яка саме робить речовину диспергатором.

Збільшення як углеродного ланцюга, так і кількості полярних груп у молекулі сполуки шляхом використання багатозатомного спирту, такого як пентаеритрит, підвищує здатність продукту зменшувати розмір агрегатів пігментних частинок.

Найкращі результати виявили модифіковані ФА олігоєфіри на основі ДМТФ (або ФА) та ПЕ. Різна кількість модифікуючого ФА, що вводиться у реакційну суміш, а отже, і в структуру олігоєфіру, повинна забезпечувати різну гідрофільність синтезованих продуктів, а внаслідок цього і різну диспергуючу здатність. Випробувано олігоєфіри, модифіковані двома (ОЕ-2), трьома (ОЕ-3), п'ятью (ОЕ-5) та сім'ю (ОЕ-7) молями ФА у розрахунку на 2 моля ДМТФ чи 3 моля ПЕ. Олігоєфір, модифікований одним молем ФА, дає нестабільні водні розчини, в зв'язку з чим його випробування визнано недоцільним.

На мал. 1 приведено зміну розміру пігментних агрегатів у ході диспергування у 5%-них розчинах різних олігоєфірів для технічного вуглецю. Як можна бачити, найкращу диспергуючу здатність має олігоєфір ОЕ-3. Зниження чи підвищення кількості залишків ФА у хімічній структурі олігоєфіру приводить до зниження диспергуючої здатності. Крім цього, знайдено, що водні розчини ОЕ-5 та ОЕ-7 мають схильність до структурування при збереженні, що відбувається завдяки асоціації їх дуже полярних молекул та приводить до погіршення диспергуючої здатності. Такі недоліки перешкоджають використанню цих олігоєфірів як диспергаторів.



Мал. 1. Зміна розмірів частинок агрегатів пігменту технічного вуглецю у ході диспергування у 5%-них розчинах карбоксилемішущих олігоєфірів (1 - ОЕ-2; 2 - ОЕ-3; 3 - ОЕ-5; 4 - ОЕ-7)

Різницю у диспергуючій здатності карбоксилемішущих олігоєфірів можна пояснити різницею у зміні гідрофільно-гідрофобного балансу їх молекул. В таблиці 3 приведено значення $\Delta\text{ГТБ}$ по амоній-карбоксилатним та гідроксильним групам, розраховані нами по структурним формулам олігоєфірів різної будови.

Таблиця 3

Значення ΔT_g для олігоефірів різної будови
на основі ДМТФ

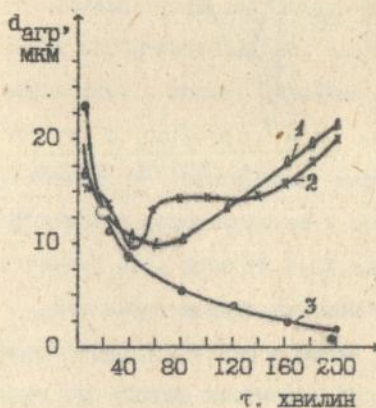
№ п/п	Позначення олігоефіру	Мольне співвідно- шення ДМТФ:ПЕ:ФА	ΔT_g -COOH _n	ΔT_g -OH
1.	OE-1	2:3:1	-611,75	-2,24
2.	OE-2	2:3:2	-292,37	-46,48
3.	OE-3	2:3:3	-183,57	-108,30
4.	OE-5	2:3:5	-91,11	-371,80
5.	OE-7	2:3:7	-28,60	-1586,00

Випробування олігоефірів, синтезованих при використанні ФА замість ДМТФ, показало практичну адекватність обох зразків олігоефірів. Криві зміни розміру агрегатів у ході диспергування практично збігаються, як збігаються і розраховані значення ΔT_g . Більш напружений ланцюг із зв'язками по о-положенню бензольного кільця у ланцюзі у випадку ФА не впливає на полярність та дифільність молекул олігоефірів та обумовлює однакові властивості олігоефірів із зв'язками бензольного кільця у п-положенні для ДМТФ.

Одержані дані підтверджують раніш зроблений висновок про важливість певних значень ΔT_g по полярним групам. Близькі значення ΔT_g -COOH_n та ΔT_g -OH забезпечують стабільність водних розчинів карбоксилвміщуючих олігоефірів та їх високу диспергуючу здатність. Відмінність же в ΔT_g зменшує поверхневу активність олігоефіру тим більше, чим більше різниця між ΔT_g -COOH_n та ΔT_g -OH.

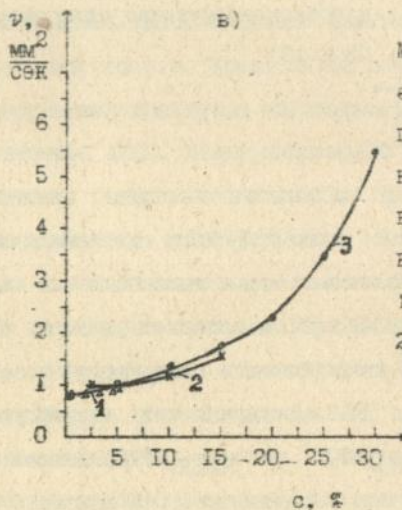
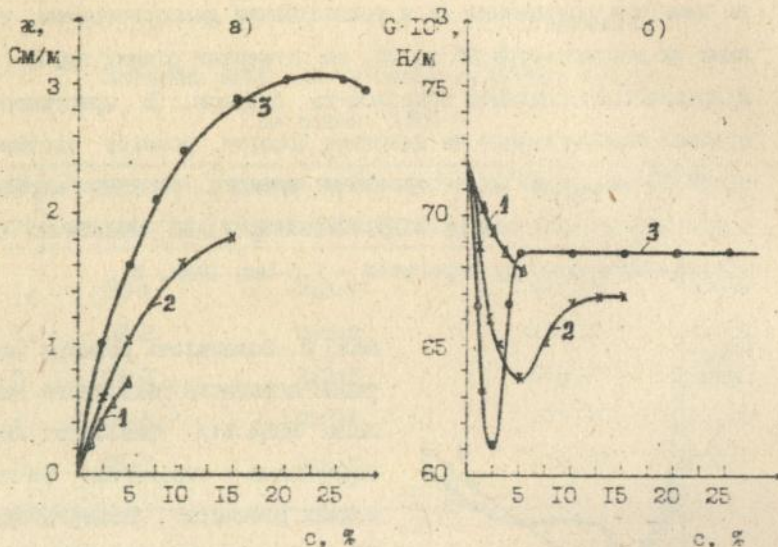
Диспергуюча здатність модифікованих олігоефірів визначе-

на нами при порівнянні їх з традиційними диспергаторами, такими як диспергатори НФ та СС, на пігментах різних груп, що відрізняються хімічною природою та будовою. В присутності відомих диспергаторів не вдається досягти розміру частинок менше 10 мкм, тоді як в середовищі водного розчину карбоксилеміщуючого олігоєфіру подрібнення протікає практично до мінімального розміру агрегатів - 1,5 мкм (мал. 2).



Мал. 2. Залежність розміру частинок агрегатів технічного вуглецю К354 від тривалості диспергування у середовищі 5%-них водних розчинів: диспергатору НФ (1); диспергатору СС (2); карбоксилеміщуючого олігоєфіру ОЕ-3 (3)

Використання олігоєфіру забезпечує постійне зниження розміру частинок, що дозволяє віднести його до класичних диспергаторів, дія яких виявляється через адсорбцію на поверхні пігменту. Максимальна адсорбція досягається при використанні розведених (2-5%-них) розчинів олігомерів, забезпечуючих найкращу здатність до змочування та диспергуючу здатність. Оптимальна концентрація розчину встановлена по залежностям питомої електричної провідності, в'язкості та поверхневого натягу розчину від концентрації. Такі залежності для карбоксилеміщуючих олігоєфірів приведені на мал. 3.



Мал. 3. Залежності питомої електричної провідності (а), поверхневого натягу (б), кінематичної в'язкості (в) водних розчинів карбоксилвміщуючих олігоестерів від їх концентрації (1 - ОЕ-1; 2 - ОЕ-2; 3 - ОЕ-3)

Найбільша електрична провідність характерна для розчину олігоестеру ОЕ-3, що вміщує найбільшу кількість карбоксильних

груп серед випробуваних та має найбільш близькі значення AGTE-COONH_2 та AGTE-OH . Висока ступінь іонізації олігоєфіру та, згідно до цього, велика спорідненість до полярного розчинника, яким є вода, обумовлюють високу електричну провідність розчину ОЕ-3. Максимум електричної провідності припадає на концентрацію 22%, зверх якої у розчині спостерігається підвищена асоціація молекул олігоєфіру.

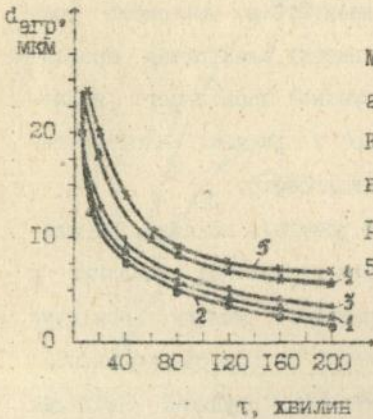
Залежність поверхневого натягу розчинів показує, що введення карбоксилмістучих олігоєфірів знижує цей показник у порівнянні з водою. Зниження поверхневого натягу засвідчує про те, що олігоєфіри можна розглядати як поверхнево-активні речовини з іоногенними карбоксильними групами. Найбільш ефективною концентрацією з точки зору змочування поверхні пігмента слід вважати 2-5% для олігоєфіру ОЕ-3.

Для нього характерне незначне підвищення в'язкості до концентрації 20-25%, а потім різке її підвищення, що свідчить про сильну взаємодію асоціатів молекул олігоєфіру, яка знижує їх рухливість у розчині.

Оптимальною слід вважати концентрацію розчину 2-5%, яка забезпечує найкращу здатність до змочування та відсутність небезпеки асоціації молекул. Така концентрація має бути визнана за оптимальну не тільки на основі вивчення властивостей водних розчинів олігоєфірів, але й по результатам диспергування пігментів у таких розчинах (мал. 4).

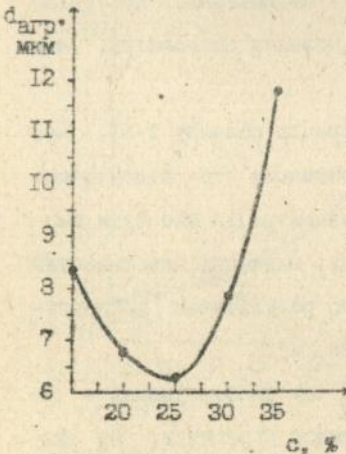
Підвищення концентрації збільшує час диспергування і не дає одержати мінімальний розмір частинок агрегатів. Це пов'язано з тим, що у розведених розчинах молекули олігоєфіру мають більшу рухливість завдяки більшій відстані між ними і, внаслідок цього, меншій міжмолекулярній взаємодії. Зниження концентрації олігоєфіру нижче оптимальної погіршує диспергу-

вчу здатність завдяки недостатності молекул олигоефіру задля здійснення ефективного руйнування агрегатів.



Мал. 4. Зміна розміру частинок агрегатів технічного вуглець К354 від тривалості диспергування в водних розчинах олигоефірів різної концентрації (1 - 2%; 2 - 5%; 3 - 10%; 4 - 15%; 5 - 20%)

Зміна розміру частинок агрегатів у ході диспергування систем з різним вмістом технічного вуглець К354 у дисперсії приведена на мал. 5.



Мал. 5. Залежність розміру частинок агрегатів технічного вуглець К354 від концентрації пігменту у пігментній пасті (тривалість диспергування - 1 година)

Оптимальною концентрацією пігменту у системі визначено 25% мас. При більшій концентрації пігменту диспергування

приводить до різкого підвищення кількості високодисперсних частинок у системі, що мають великий запас поверхневої енергії та здатні брати участь у вторинних процесах агрегації частинок. Менша концентрація пігменту не забезпечує ефективною передачею зрізючих механічних зусиль, що зменшують розсіювання (дисипацію) енергії.

При диспергуванні у водних розчинах важливе значення має рН, який визначає здатність олігоефіру переходити в розчин, а також стабільність розчину. Знайдено, що найбільша диспергуюча здатність розчинів олігоефірів досягається при низьких значеннях рН, характерних для початку діапазону рН, у якому олігоефір переходить до розчину, тобто 5-5,5 од. рН. Це обумовлено тим, що при таких рН олігоефір має найбільшу рухомість макромолекул, а, внаслідок цього, більшу здатність до проникнення у пори та мікротріски пігментних агрегатів, що приводить до руйнування останніх.

У роботі докладно вивчено процес диспергування різних марок технічного вуглецю у присутності карбоксилемішуючих олігоефірів. Такі марки відрізняються способом виробництва, який визначає рН водної витяжки, розмір частинок та ступінь розвиненості агрегатів. Характеристики процесу диспергування приведені у таблиці 4.

Експерименти показують, що диспергування протікає у дві стадії - швидку та повільну. Показано, що лужні домішки сприяють іонізації карбоксильних груп, підвищенню здатності олігоефіру розчинятися у воді і кращому проникненню в пігментні агрегати та відокремленню їх один від одного. Карбоксилемішуючий олігоефір забезпечує одержання стабільних дисперсій, тоді як **ВІДМІВ І. В. СТЕФАНІКА** технічного вуглецю схильні до флокуляції і **АЦ Україна** спеціальною стабілізацією.

Таблиця 4

Характеристики процесу диспергування

№ п/п	Марка ТУ	Питома поверхня, м ² /г	Масляне число, см ³ /100 г	рН водної витяжки	Константи швидкості диспергування, ХВИЛИНИ ⁻¹		Тривалість диспергування до $\sigma = 1 \text{ мкм}$, агр = ХВИЛИНИ
					$K_{d1} \cdot 10^2$	$K_{d2} \cdot 10^2$	
1.	Т900	14	45	8,61	7,83	2,57	80
2.	П803	15	82	7,20	8,53	3,75	60
3.	П701	34	63	9,06	9,02	4,36	45
4.	П514	82	100	6,96	8,00	2,74	70
5.	П324	88	102	7,21	7,75	2,36	90
6.	П234	107	98	6,78	2,20	1,30	165
7.	К354	112	99	5,50	2,13	0,86	195

Вивчено кінетику диспергування різних пігментів у водних розчинах карбоксилвміщуючих олігоєфірів в присутності і у відсутності бісеру, знайдено кількісні характеристики процесу диспергування та показано, що швидкість першої стадії для усіх випробуваних пігментів у 3-10 разів для систем без бісеру та в 2-4 рази для вміщуючих бісер систем перебільшує швидкість другої стадії. Суттєвий вклад у уповільнення процесу вносять вторинні процеси агрегації подрібнених частинок вуглецю, що мають великий запас поверхневої енергії. Але постійне зменшення розміру частинок в процесі диспергування свідчить про перевагу дезагрегації над флокуляцією, що пояснюється адсорбцією диспергатора на поверхні пігментів. Дуже важливим є збереження досягнутого високого ступеня дисперсності технічного вуглецю.

Седиментаційне дослідження диспергуючої здатності олігоєфірів по відношенню до різних пігментів підтвердило високу їх ефективність у процесах диспергування.

Процес диспергування пігментів в присутності карбоксилемішувачих олігоефірів супроводжується створенням навкруги пігментних частинок адсорбційного шару олігоефіру з наступною його зшивкою по карбоксильним групам солями полівалентних металів. Осаджувачем олігоефіру був вибраний сульфат алюмінію у вигляді 2%-ного водного розчину. Нефелометричне дослідження процесу осадження олігоефірів дозволило визначити індекси зміни максимальних інтенсивностей світлоросіяння та радіусов осаджених частинок і рекомендувати використання олігоефіру ОЕ-3, який забезпечує у системі найбільш рівномірний розподіл частинок по розмірам.

Комплексне дослідження властивостей олігоефірів на основі ДМТФ (або ФА) та ПЕ, модифікованих рівною кількістю ФА, дозволило встановити, що найкращі властивості має олігоефір ОЕ-3 при концентрації 5%. Особливо треба підкреслити, що процес здійснюється у водних середовищах, що скорочує витрати промислового процесу та покращує умови його здійснення. Коацервація адсорбованого олігоефіру сульфатом алюмінію сприяє закріпленню олігоефіру на поверхні пігментів внаслідок переходу олігоефіру у водонерозчинний стан.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ВОДНИХ ПІГМЕНТНИХ ПАСТ З МЕТАЛІЧНИМ ЕФЕКТОМ

Властивості карбоксилемішувачого олігоефіру були використані для розробки процесу одержання пігментних паст з ефектом "металік", пігментованих алюмінійовою пудрою та тонуючим пігментом. При цьому важливе значення має дослідження диспергування кольорових пігментів в присутності алюмінійової пудри. Визначено умови (співвідношення Al-пудра:тонуючий пігмент, концентрація паст по олігоефіру та по пігменту,

тривалість процесу та ін.), при яких досягається достатній ступінь диспергування кольорового пігменту та відсутність руйнування алюмінієвих лусок. Колористичні випробування одержаних паст показали, що тривалість диспергування не повинна перебільшувати 3 години, після чого зовнішній вигляд нафарбок погіршується. Вивчення процесу взаємодії Al-пудри з олігоефіров дозволило визначити, що формування міцного адсорбційного шару олігоефіру на поверхні алюмінієвої пудри закінчується за 2-3 години. Проведені дослідження дозволили розробити ефективний спосіб сукупного диспергування алюмінієвої пудри та кольорового пігменту, який забезпечує оптимальні показники якості зафарблених полімерних матеріалів. Показано, що металічний ефект може бути досягнутий при співвідношенні Al-пудра:тонючий пігмент 2:1 - 4:1. При цьому полімерні матеріали можуть мати ту чи іншу насиченість кольору, що визначається кольором та кількістю органічного чи неорганічного тонючого пігменту.

Одержані запропонованим способом водні пігментні суспензії не сумісні з органічними полімерними системами або з розплавами полімерів, тому нами використано фляшинг-процес (відбивка води), який дозволив безпосередньо перевести дисперговані пігменти у лак плівкоутворювача або рідкий пластифікатор. Розроблено рецептури лакофарбних композицій з металічним ефектом на основі різноманітних лаків-плівкоутворювачів та визначено фізико-механічні властивості покриттів, що одержані з їх застосуванням.

Знайдено, що хоча моноефіри maleїнової та фталєвої кислот не виявляють диспергуючих властивостей, вони можуть виступати як ефективні мономерні поліконденсаційних процесів. Ненасичені олігоефіри на їх основі дають отверджені продукти

з високими фізико-механічними показниками: руйнівне напруження - 119 МПа, тоді як такі продукти на основі індивідуальних мономерів дають 100 МПа, модуль пружності при згині складає 3200 та 2800 МПа відповідно.

В И С Н О В К И

1. Розроблено та охарактеризовано нові водорозчинні олігоєфіри на основі пентаеритриту, диметилтерефталату та фталового ангідриду, що виявляють при використанні як диспергатори та модифікатори більшу ефективність в порівнянні з існуючими диспергаторами.
2. Вивчено властивості (електрична провідність, в'язкість, поверхневий натяг) водних розчинів карбоксилемішучих олігоєфірів та показано їх взаємозв'язок з диспергуючою здатністю.
3. Знайдено оптимальні параметри процесу диспергування пігментів у середовищі водних розчинів карбоксилемішучих олігоєфірів, а саме: концентрацій диспергуючого розчину по олігоєфіру, рН розчину, концентрацію суспензії по пігменту.
4. Досліджено процес диспергування різних марок технічного вуглецю у водних розчинах карбоксилемішучих олігоєфірів та встановлено, що характер домішок у технічному вуглеці, і, як слідство, рН його водної суспензії, впливає на швидкість диспергування: кислі домішки знижують ефективність процесу, лужні сприяють значному його прискоренню.
5. Визначено кінетичні закономірності процесу диспергування органічних пігментів різних груп та хімічної будови у водних розчинах карбоксилемішучих олігоєфірів та показано, що останні дозволяють не тільки досягти високої

дисперсності, але і зберігти її на досягнутому рівні.

6. Показано, що карбоксилвміщуючі олігоєфіри, що адсорбуються з водних розчинів на поверхні алюмінієвої пудри, сприяють специфічному розподілу модифікованих пігментних частинок у полімерній матриці та досягнення металічного ефекту.
7. Вивчено вплив алюмінієвої пудри на здатність до диспергування тонуючого пігменту, що дозволило розробити оптимальний спосіб одержання кольорових композицій з металічним ефектом, який забезпечує максимальну дисперсність тонуючого пігменту.
8. Досліджено колористичні характеристики розроблених пігментних композицій з металічним ефектом, визначено оптимальне співвідношення тонуючий пігмент:алюмінієва пудра, а також оптимальну кількість олігоєфіру, що вводиться у композицію для модифікації поверхні пігментів.
9. Розроблено спосіб одержання моноєфірів дикарбонових кислот та гліколей та показано, що синтезовані на їх основі ненасичені олігоєфіри мають після отвердження властивості набагато кращі, ніж властивості олігоєфірів, одержаних при використанні малеїнового та фталєвого ангідридів.
10. Розроблено спосіб одержання пігментних паст з металічним ефектом для пігментування лакофарбних матеріалів та забарвлення пластичних мас.
11. Розроблено склад лакофарбних композицій з металічним ефектом на основі різноманітних плівкотвірних.

Основний зміст дисертації опубліковано в наступних роботах:

1. Свойства отвержденных ненасыщенных олигоэфиров/ В.З.Мас-

- лош, Е.П.Шарун, Л.П.Зубкова и др.// Пластические массы.- 1989.- №10.- С.47-48.
2. Синтез жидких мономеров для поликонденсационных процессов/ Е.П.Шарун, В.Т.Мякухина, Н.М.Власова и др.// Деп. в УкрНИИТИ.- №233-Ук90.- 1990.- 5 с.
 3. Свойства водных растворов карбоксилсодержащих олигоэфиров/ Е.П.Шарун, В.Т.Мякухина, Ю.П.Кудюков и др.// Журн. прикл. хим.- 1993.- №5.- С.1190-1194.
 4. Диспергирующая способность карбоксилсодержащих олигоэфиров/ Е.П.Шарун, В.Т.Мякухина, Ю.П.Кудюков и др.// Лакокрасочные материалы.- 1994.- №2.- С.20-23.
 5. Решение о выдаче патента по заявке №5027686/04 от 22.01.92 (Россия). Ненасыщенный мономер на основе малеиновой кислоты для олигоэфиров и способ его получения/ Ю.П.Кудюков, В.З.Маслош, Е.П.Шарун и др.
 6. Е.П.Шарун, Ю.П.Кудюков, В.Т.Мякухина и др. Использование водорастворимых карбоксилсодержащих олигоэфиров в процессах получения пигментных паст // Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". -Иркутск,- 1991,- С.65

А Н Н О Т А Ц И Я

Шарун Е.П. Синтез, свойства и применение водорастворимых карбоксилсодержащих олигоэфиров для модификации поверхности пигментов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.03.06 - химия высокомолекулярных соединений, Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск, 1994.

Защита 5 научных работ, которые содержат теоретические исследования синтеза и свойств водорастворимых карбоксилсо-

держущих олигоэфиров, возможности их использования в качестве модификаторов поверхности пигментов, а также результаты экспериментальных исследований. Установлено, что свойства водных растворов карбоксилсодержущих олигоэфиров определяют их диспергирующую способность, найдены оптимальные параметры процесса диспергирования пигментов в их среде. Осуществлены опытно-промышленные испытания предложенных моноэфиров и олигоэфиров, приводятся данные их эффективности в процессе эксплуатации.

S U M M A R Y

Sharun E.P. Synthesis, properties and using of water-soluble carboxyl-containing oligoesters for surface modification of pigments. Dissertation, Candidate of Science (Technics), speciality 25.00.06 - Chemistry of Highmolecular Compounds, Severodonetsk Technological Institute, Severodonetsk, 1994.

The five scientific works are being defended. They contain the theoretical studies of the synthesis and the properties of the water-soluble carboxyl-containing oligoesters, the possibilities of their using as modifiers of the pigment surface and the results of the experimental investigations.

There have been established the properties of the water solution of the carboxyl-containing oligoesters which determine their dispersive ability. The optimal parameters of the pigment dispersing process have been found. The experimental-industrial tests of the proposed monoesters and oligoesters have been carried out, the data of their effectivity in the exploitation process have been cited.

Ключові слова: карбоксилемішущі олигоєфіри, водорозчинність, диспергуюча здатність, модифікація, пігменти.

Шарун

060158A

Підписано до друку 17.11.94 р.
Папір друкарський. Формат 60x84 1/16.
Замовлення №6443. Тираж 100.

РП АТ "Імпульс". м.Северодонецьк, Луганської обл.,
пл. Паранози, 5

AB 31.696
AB 31.696