

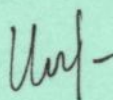
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

НЕСКОРОЖЕНА Галина Дмитрівна

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА
ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК НА ОСНОВІ
МОДИФІКОВАНИХ ОЛІГОЕФІРМАЛЕІНАТІВ**

02.00.06. - хімія високомолекулярних сполук



А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1997



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів Харківського державного політехнічного університету.

Науковий керівник: кандидат технічних наук,
доцент Зубар Галина Петрівна

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
професор Омельченко Світлана Іванівна,
доктор хімічних наук,
професор Шаповал Галина Сергіївна

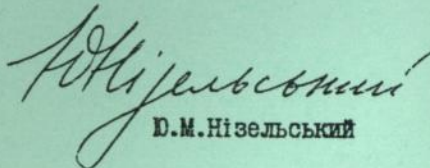
Провідна організація: Інститут колоїдної хімії і хімії води
НАН України

Захист відбудеться "18" червня 1997р. о 14 годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 01.71.01 при Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України (253660, м.Київ, Харківське шосе, 48).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотечі Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м.Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розіслано "15" травня 1997р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої
ради Д 01.71.01
доктор хімічних наук


Д.М. Нізельський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Композиції на основі олігоєфірмалеїнатів (ОЕМ) звертають на себе увагу з точки зору можливості створення на їх основі екологічно чистих матеріалів для захисно-декоративних покриттів. Серед таких матеріалів заслуговують уваги ОЕМ-акрилатні композиції, унікальні експлуатаційні характеристики яких обумовили їх широке використання для заливних та просочувальних компаундів, діелектриків з комплексом спеціальних властивостей та ін. Але, як захисно-декоративні матеріали, вони використовуються здебільш для покриттів деревини з-за незадовільної адгезії до металеві поверхні, низької стійкості до дії ударних та гнучких навантажень, а також внаслідок інгібіювання процесу твердіння плівок киснем повітря.

Ефективним методом вдосконалення властивостей ОЕМ-акрилатних композицій є шлях хімічної модифікації олігоєфірмалеїнатного блоку. Але специфічні особливості окислювальної полімеризації ОЕМ-акрилатів щодо плівкоутворення, складність топологічної організації полімерної сітки, що формується, обумовили обмежену кількість досліджень процесу твердіння композицій, особливо до глибоких ступенів перетворення, а також відсутність інформації про взаємозв'язок складу олігомерів, структури та властивостей, що особливо важливо для створення матеріалів з комплексом заданих властивостей. Незважаючи на важливі досягнення у теорії та практиці використання ОЕМ-акрилатних композицій, вказані питання потребують подальшого вивчення. Для розширення галузі використання ОЕМ-акрилатних композицій, а саме для плівкоутворюючих матеріалів, насамперед потрібно шукати шляхи керування процесом формування та властивостями полімерних сіток.

Робота виконана у рамках досліджень Харківського державного політехнічного університету у відповідності з постановою президії АН УРСР №210 від 21.05.86 "Розробка та дослідження атмосферо- та термотривких реакційноздібних олігомерів зі зниженим вмістом летючих компонентів" (1986-1989р.), № держ. реєстрації 01870003582; постановою Мінвуза УРСР №78, від 21.09.91 "Розробка принципів та засобів створення екологічно чистих лакофарбних матеріалів з комплексом заданих властивостей на основі реакційноздібних олігомерів" (1991-1993р.), № держ. реєстрації 0193U024463; постановою МО України №360-2 від 03.03.94 "Розробка та впровадження у вироб-

ництво екологічно чистих лакофарбних матеріалів та олігомерів багатofункціонального призначення" (1994-1996 р.), № держ. реєстрації 0195U014009.

Мета роботи полягає у вивченні кінетичних закономірностей процесу високотемпературного формування сітчастих полімерів на основі модифікованих OEM-акрилатних композицій; дослідженні впливу природи модифікатора - олеїнової та міристинової кислот - на особливості структурної організації та властивості формуємих сіток; створенні композиційних матеріалів з комплексом заданих властивостей для покриттів металів.

Наукова новизна. Вперше встановлено, що модифікатор (насичені та ненасичені монокарбонові кислоти) вносить суттєві особливості у кінетику формування тривимірних структур, прискорюючи початкові стадії процесу і обумовлюючи можливість ефективного вичерпання реакційноздібних функціональних груп на завершальних етапах твердіння модифікованих OEM-акрилатних композицій.

Визначено, що підвищення реакційної здібності композицій в період автоприскорення обумовлено присутністю α -метилєнових груп ненасиченої монокарбонової кислоти, які активно окислюються з утворенням гідропероксидів, здатних в умовах твердіння у присутності солей металів змінної валентності підтримувати високі швидкості ініціювання. Збільшення ефективності процесу твердіння на глибоких стадіях пов'язано з підвищенням пружно-еластичних властивостей формуємої сітки, внаслідок молекулярної рухомості монокарбонових кислот, яка обумовлює виявлення β -релаксації та зміну параметрів склування.

Встановлено, що зміна топологічної організації сітки, яка формується у присутності монокарбонових кислот, обумовлює можливість значного покращення деформаційно-міцнісних властивостей плівок та створення матеріалів для захисту металених поверхнь, які не підлягають інгібуванню киснем повітря.

Встановлено, що на основі розробленого методу синтезу модифікованих OEM можливо створення екологічно чистих OEM-акрилатних матеріалів для відповідальних електроізоляційних покриттів з комплексом заданих властивостей.

Практична цінність роботи. Завдяки введенню у склад OEM доголанцигєвих монокарбонових кислот встановлена принципова можливість створення OEM-акрилатних композицій, що не підлягають інгібуванню киснем повітря, здатних формувати плівки з високою адге-

зією до металу, стійких до впливу ударних та гнучких навантажень.

Дослідження взаємозв'язку між складом, умовами синтезу, умовами твердіння, структурою та властивостями плівок дозволили встановити ряд кореляційних залежностей та дати конкретні рекомендації щодо конструювання матеріалів з комплексом заданих властивостей.

Розроблена технологія синтезу електроізоляційного лаку для емалевих проводів та випробувана в умовах промислового виробництва на лакофарбовому заводі м.Ліда (Білорусь), де виготовлено 13 т матеріалу. Випробування лаку на заводі "Південькабель" дозволили встановити, що його використання обумовлює зменшення викидів у довкілля токсичних розчинників у 7-10 разів, зниження температури сушки проводів на 200^oC. Встановлена можливість створення серій електричних машин підвищеної надійності.

Апробація роботи. Результати роботи було викладено на II Всесоюзній конференції "Проблеми хімії и технології прогресивних лакофарбових матеріалів" (Ярославль, 1990), VII Республіканській конференції з високомолекулярних сполук (Рубіжне, 1991), VIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 1996), міжнародній науково-практичній конференції "Лакофарбові матеріали и их применение" (Москва, 1997). За результатами виконаних досліджень опубліковано 4 статті, 3 депонованих рукописи, 5 тез доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 3 розділів, висновків, списку цитованої літератури. Робота викладена на 152 сторінках машинописного тексту і містить 14 таблиць, 21 рисунок, 108 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів.

Особистий внесок автора полягає у творчій та безпосередній участі у проведенні теоретичних та експериментальних досліджень; аналізі результатів та оформленні публікацій; самостійному узагальненні окремих етапів досліджень та дисертаційної роботи в цілому.

Методологія, методи досліджень. Основні положення та висновки дисертаційної роботи сформульовано на основі всебічного аналізу наукової літератури та даних експериментальних досліджень за темою дисертації. При цьому автором використано сучасні методи досліджень: ІЧ-спектроскопія, диференціальна скануюча калориметрія, набір фізико-механічних методів. Об'єктами досліджень були

ОЕМ-акрилатні композиції.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено наукову новизну роботи, висвітлено сучасне становище та перспективи розвитку ОЕМ-акрилатних матеріалів для покриттів.

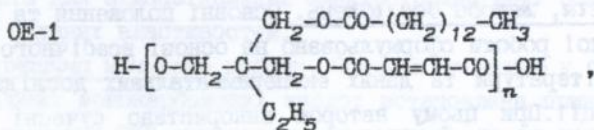
У першій главі узагальнено та систематизовано інформацію вітчизняної та зарубіжної літератури в галузі дослідження особливостей процесу формування тривимірних полімерів на базі ОЕМ-акрилатних композицій та питання щодо взаємозв'язку складу та властивостей вказаних композицій. На основі аналізу літературних даних обґрунтовано мету та завдання власних досліджень.

У другій главі приведені умови синтезу та характеристика модельних об'єктів дослідження – ОЕМ, модифікованих олеїнових та міристинових кислотами, а також немодифікованих ОЕМ та композицій на їх основі з олігоефіракрилатом (ТМ-3). Приведені методи дослідження кінетики процесу формування тривимірних полімерів, їх структури та властивостей.

У третій главі подано та обговорено дані експериментальних досліджень. Глава складається з 6 розділів. В першому та другому розділах аналізуються дані дослідження кінетичних закономірностей формування сітчастих полімерів на основі модельних композицій та їх складових частин у тонкому (25 мкм) шарі. Структура одержаних матеріалів розглядається у третьому розділі. У четвертому розділі розглядаються особливості формування тривимірних полімерів у товстому (140 мкм) шарі. 5 та 6 розділи присвячені дослідженню властивостей модифікованих ОЕМ-акрилатних композицій та утворенню композиційних матеріалів з комплексом заданих властивостей. Приведені дані щодо застосування композицій для ізоляції проводів.

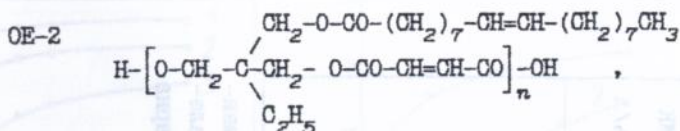
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Об'єктами дослідження були ОЕМ, модифіковані олеїнових та міристинових кислотами:



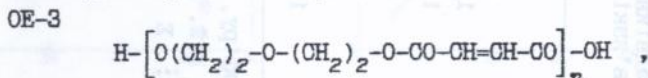
молекулярна функціональність по малеїнатним подвійним зв'язкам

(f) - 6.7; питома функціональність (Δ) - $4.7 \cdot 10^{-3}$; молекулярна вага (\bar{M}_n) - 1420.



f - 6.7; Δ - $4.2 \cdot 10^{-3}$; \bar{M}_n - 1600.

Об'єктом для порівняння обрали олігодіетиленглікольмалеїнат:



f - 6.7; Δ - $11 \cdot 10^{-3}$; \bar{M}_n - 640.

На основі приведених OEM були виготовлені композиції, які передбачали можливість порівняльних досліджень як при однаковому співвідношенні акрилатних та малеїнатних подвійних зв'язків, так і при однаковому вмісті акрилатного компоненту (табл.1). Для виготовлення композицій К-4/35 та К-5/35 (табл.1) були використані олігоефіри - аналоги OE-1 та OE-2, при синтезі котрих замість малеїнового ангідриду використовувалась янтарна кислота.

Умови твердіння ($413-453$ К з 1% перекису бензоїла для покриттів з шаром 140 ± 10 мкм; в присутності Pb-Mn нафтенату - 0.04% у переліку на активний метал для покриттів з шаром 25 ± 5 мкм) були обрані в результаті дослідження реакційної здібності методами ДСК та ІЧ-спектроскопії. Окрім того, умови плівкоутворення передбачали імітацію режимів роботи промислових конвеєрів.

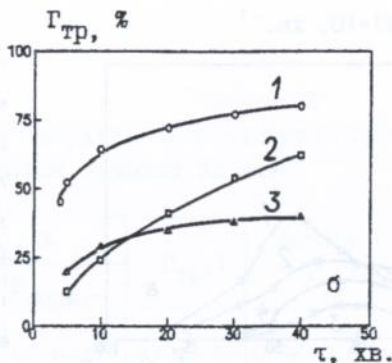
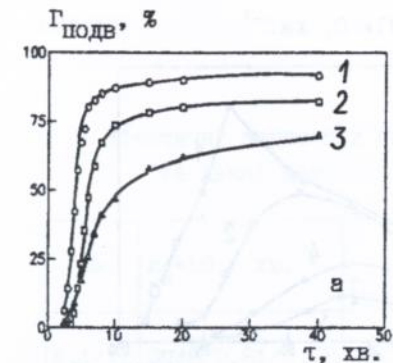
Кінетичні криві вичерпання подвійних зв'язків $\Gamma_{\text{подв}}$, накопичення тривимірного полімеру $\Gamma_{\text{тр}}$ та зростання твердості покриттів (рис.1) при формуванні полімерів на основі OEM-акрилатних композицій мають S-образний характер з типовими зонами автоприскорення та автогальмування, індукційного періода завдяки високим температурам практично немає. Як можна бачити (рис.1,2,табл.2), модифікатор вносить суттєві особливості у процес формування полімерних сіток. Для модифікованих композицій початкові стадії процесу характеризуються підвищеними значеннями спостережуваних констант швидкості полімеризації (k_n) порівняно з немодифікованими композиціями, незважаючи на їх більшу питому функціональність. У зоні автогальмування процесу (рис.2) присутність модифікаторів в композиціях сприяє більшим зведеним швидкостям полімеризації $W/[M]$,

Таблиця 1

Склад модельних композицій

Позначення композиції	Співвідношення МА та АК подвійних зв'язків, молі	Концентрація МА та АК подвійних зв'язків, моль/л			Концентрація ЖК подвійних зв'язків, моль/л
		Σ	МА	АК	
К-1/15	1:0.68	3.17	2.11	1.06	-
К-1/35	1:1.70	4.09	1.61	2.48	-
К-2/15	1:0.70	2.90	1.84	1.06	1.84
К-2/35	1:1.74	3.87	1.39	2.48	1.39
К-3/35	1:0.70	5.90	3.42	2.48	-
К-3/57	1:1.70	6.30	2.26	4.04	-
К-4/35	-	2.48	-	2.48	-
К-5/35	-	2.48	-	2.48	1.39

При позначенні композицій у чисельнику - номер олігоєфіру, у знаменнику - кількість акрилатного компоненту (ТГМ-3, вагові %) в ній. МА - малеїнатні, АК - акрилатні, ЖК - жирнокислотні подвійні зв'язки; Σ - сумарна концентрація.



Твердість, умовні одиниці

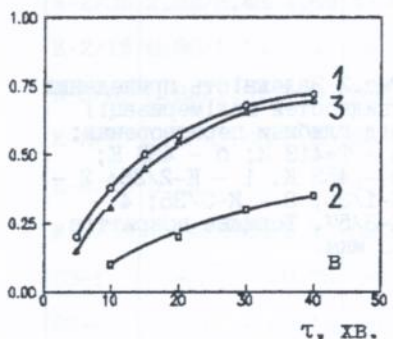


Рис.1 Конверсія подвійних зв'язків (а), вміст тривимірного полімеру (б), зростання твердості покриттів товщиною 25 мкм (в) при 433 К: 1 - К-2/35; 2 - К-1/35; 3 - К-3/35.

зміщенню їх максимумів до вищих конверсій реакційноздібних груп, підвищенню виходу тривимірного полімеру. Найбільші значення $W/[M]$ (в 1,5-2 рази вище, ніж у немодифікованих композиціях), $\Gamma_{\text{подв}}$, $\Gamma_{\text{тр}}$ та твердості плівок спостерігаються для композицій з ненасиченим модифікатором.

Підвищення температури твердіння композицій, збільшення вмісту акрилатного компонента в їх складі сприяють покращенню всіх параметрів процесу, при цьому для модифікованих OEM простежується можливість, незважаючи на невелику питому функціональність, здійснювання ефективного твердіння при значно нижчому вмісті акрилатного компонента та меншому співвідношенні акрилатних та малеїнатних подвійних зв'язків у порівнянні з немодифікованими аналогами.

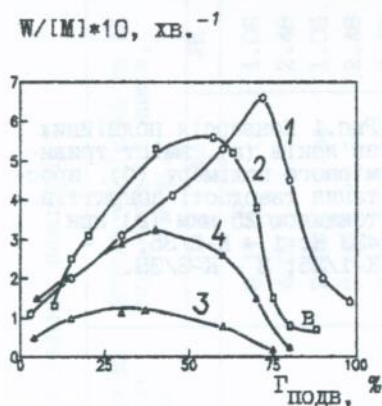
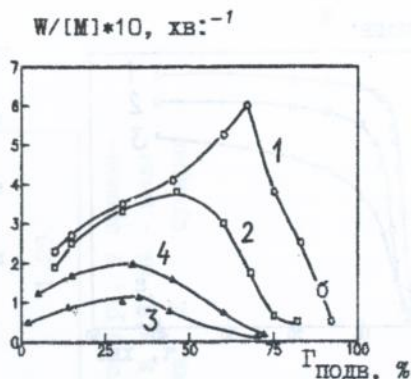
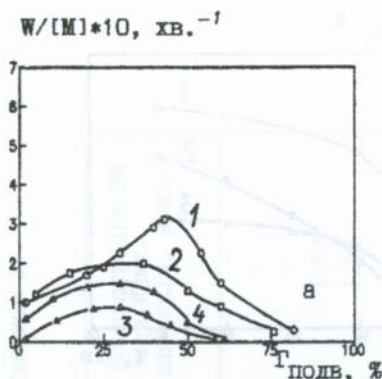


Рис.2 Залежність приведених швидкостей полімеризації від глибини перетворення: а - $T=413 \text{ K}$; б - 433 K ; в - 453 K . 1 - К-2/35; 2 - К-1/35; 3 - К-3/35; 4 - К-3/57. Товщина покриттів 25 мкм.

У зв'язку з тим, що знайдені закономірності дають інтегральну характеристику процесу в цілому, оцінювався і диференціальний внесок складових частин композицій (простіших моделей) у спостережуваний інтегральний ефект для виявлення особливостей окислювальної полімеризації вінілових, алілових олигомерів та 1,2-заміщених похідних етилену та інтерпретації одержаних результатів.

Як можна бачити з аналізу процесу формування сітчастого полімеру на основі індивідуального OEM (ОЕ-3, табл.2), ефективність полімеризації такої системи в умовах високотемпературного твердіння у присутності кисню повітря вельми велика, значення фактора $q = 2.3$, свідчить про превалювання процесів структуроутворення, але конверсія подвійних зв'язків при цьому мала, що пояснюється особливостями процесу гомополімеризації 1,2-заміщених похідних

етилену.

Таблиця 2

Кінетичні параметри процесу твердіння при автоприскоренні та деякі властивості плівок товщиною 25 мкм.

Км	$k_n \cdot 10, \text{ хв}^{-1}$	$\Gamma_{\text{подв}}, \%$		$\Gamma_{\text{тр}}, \%$	Фактор $q, \Gamma_{\text{тр}}/\Gamma_{\text{подв.}\infty}$
		$\Gamma_{\text{подв.в}}$	$\Gamma_{\text{подв.}\infty}$		
К-1/15	0.46/0.61/0.78	28/30/40	50/66/77	33/45/53	0.66/0.68/0.69
К-1/35	1.70/2.89/3.46	37/46/57	76/82/88	55/63/67	0.72/0.77/0.76
К-2/35	2.52/3.48/4.69	43/67/72	82/91/98	75/80/87	0.91/0.90/0.90
К-2/15	0.80/1.19/2.41	36/43/52	78/80/86	72/73/80	0.90/0.90/0.93
К-3/35	0.82/1.01/1.06	30/35/37	58/70/75	31/40/50	0.53/0.57/0.66
К-3/57	1.35/1.60/2.25	27/33/40	61/72/79	52/64/69	0.85/0.85/0.87
К-4/35	5.24/ - / -	42/ - / -	99/99/99	11/20/41	0.11/0.20/0.40
К-5/35	1.74/2.20/2.70	52/60/67	99/99/99	28/42/51	0.30/0.42/0.52
ОЗ-1	- / - / 0.75	- / - / 49	- / - / 66	- / - / 83	- / - / 1.25
ОЗ-2	- / - / 2.19	- / - / 60	- / - / 80	- / - / 92	- / - / 1.16
ОЗ-3	- / - / 0.14	- / - / 22	- / - / 37	- / - / 85	- / - / 2.30

У приведених параметрах ризикою розподілено значення, які відповідають температурам твердіння 413, 433 та 453 К.

$\Gamma_{\text{подв.в}}$ - конверсія подвійних зв'язків, яка відповідає початку автогальмування, $\Gamma_{\text{подв.}\infty}$ - максимальна конверсія подвійних зв'язків.

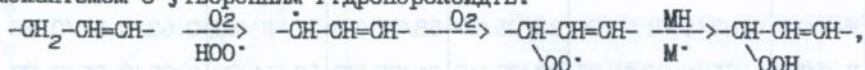
Акрилатний олігомер (К-4/35, табл.2) виявляє найвищу реакційну здібність, але інгібіює дія кисню при твердінні олігоефіракрилатів, що є наслідком високоефективної передачі ланцюгу на кисень за реакцією $M^{\cdot} + O_2 \longrightarrow MO_2^{\cdot}$ та повільної регенерації ланцюгу за реакцією $MO_2^{\cdot} + M \longrightarrow MO_2M^{\cdot}$,

обумовлює превалювання окислювально-деструктивних процесів (фактор $q = 0.4$) та формування покриттів з липким поверхневим шаром.

Композиції ОЕМ (ОЕ-3) з олігоефіракрилатом - К-3/35, К-3/57

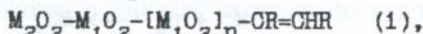
(традиційні ОЕМ-акрилати) мають більш високу здібність до утворення сітчастих полімерів, ніж кожен з окремих олігомерів, але потрібно введення до композиції доволі (до 57%) акрилатного компонента, щоб підвищувалися початкові швидкості процесу, зменшувалося окислювальне "вигорання" подвійних зв'язків та підвищувався фактор q . Саме великий вміст акрилатного компонента спричиняє незадовільні деформаційно-міцнісні властивості покриттів на основі традиційних композицій.

Присутність ненасиченого модифікатора суттєво сприяє покращенню умов формування сітчастих полімерів як для малеїнатного, так і для акрилатного олігомерів. Для ОЕ-2 (табл.2) початкові швидкості процесу підвищуються у 15 разів у порівнянні з ОЕ-3, при цьому значення k_H при безмономерному твердінні стають співмірні зі значенням k_H для композиції К-3/57. Це відбувається тому, що ненасичені кислоти легко окислюються за радикально-ланцюговим механізмом з утворенням гідропероксидів:



каталітичний розпад яких обумовлює підвищення швидкості ініціювання. У присутності α -метиленових груп жирних ненасичених монокарбонових кислот швидкість накопичення гідропероксидів у плівках ОЕМ зростає на кілька порядків, що обумовлює прискорення процесу плівкоутворення. Зміна ролі кисневих перетворень в присутності ненасичених кислот спричиняє зменшення деструктивних процесів при формуванні сітчастого полімеру на основі акрилатного олігомеру (К-5/35).

Кінетичні особливості взаємодії співолігомерів з киснем повітря обумовлюють характер процесу плівкоутворення модифікованих полімерних композицій. На основі отриманих результатів та механізму співокислення трикомпонентних систем на малих глибинах перетворення* реакційну здібність композицій з ненасиченим модифікатором можливо пояснити виходячи з того, що основними продуктами співокислення є поліпероксиди:



* Салистый С.М., Миронович Л.М., Соколов А.В. Количественные закономерности сополимеризации акрилатов с фумаратами и аллиловыми эфирами в присутствии кислорода. // ВМС.сер.Б.1992.-34, №11.С.57-61.

та гідропероксид M_2OON (де M_1 - олігоефіракрилат, M_2 - жирнокислотний компонент, $RCH=CHR - OEM$). Високі швидкості ініціювання полімеризації та формування первинних продуктів окислення тривимірної будови (1,2), сприяють швидкому підвищенню в'язкості субстрату плівки на основі модифікованих композицій та встановленню дифузійного режиму споживання кисню, що обумовлює превалювання гомо- та співполімеризаційних процесів та ефективне вичерпання функціональних груп.

Важливим фактором, що сприяє підвищенню реакційної здібності модифікованих композицій, особливо на глибоких стадіях перетворення функціональних груп, є фактор підвищення рухомості фрагментів сітки, що можливо простежити по змінюванню параметрів релаксацийних переходів у сітках (табл.3).

Таблиця 3
Параметри релаксацийних переходів

№ п/п	Композиція	1-й процес			2-й процес		
		$T_{\beta},$ К	$\Delta C_{p},$ Дж/Г*К	$\Delta T,$ К	$T_{\alpha},$ К	$\Delta C_{p},$ Дж/Г*К	$\Delta T,$ К
1	К-1/35	248	0.495	27	294	0.165	15
2	К-2/35	224	0.120	30	298	0.248	20
3	К-3/35	-	-	-	304	0.345	14
4	К-1/35	239	0.125	25	301	0.260	14
5	К-2/35	злом при 206 К			305	0.350	17
6	К-2/15	-	-	-	286	0.360	46
7	К-3/57	-	-	-	305	0.180	11
8	К-3/35	злом при 233 К			296	0.360	25
9	К-1/35	217*)	0.120	44	379	0.090	17
		296	0.150	50			
10	К-2/35	251	0.470	90	366	0.100	25
		222	0.150	50			
11	К-2/15	270	0.300	48	364	0.200	37

1-3 - $T_{TB}=413$ К; 4-11 - 453 К. 1-8 - товщина плівки 25 мкм; 9-11 - 140 мкм. *) - для композицій 9 та 11 спостерігали розщеплення першого процесу.

На кривих ДСК як для плівок на основі модифікованих ОЕМ, а також і для плівок їх композицій, фіксуються два стрибка теплоємності (ΔC_p), які за параметрами та їх співвідношенням можливо віднести до β -сегментального та α -кооперативного переходів (табл.3). Для плівок на основі немодифікованих ОЕМ на кривих $C_p=f(T)$ фіксується один стрибок, відповідаючий за кооперативний великомасштабний рух.

Можливо, що неупорядкований стан та проява β -релаксації пов'язані з молекулярною рухомістю довголанцюгових монокарбонових кислот, присутність яких послаблює внутрішньо- та межмолекулярну взаємодію, підвищує гнучкість ланцюгів олігомерів та створює більш дефектне пакування макромолекул. Висока сегментальна рухомість елементів структури сіток на основі модифікованих ОЕМ сприяє хімічним процесам формування тривимірних полімерів, що впливає на швидкість процесів, глибину та ефективність перетворення функціональних груп (фактор q) у субстратах з ненасиченими та, на що необхідно звернути увагу, з насиченими монокарбоновими кислотами. Знайдено (табл.2), що швидкість та глибина перетворення функціональних груп для ОЕМ з насиченим модифікатором (ОЕ-1) та його композицій (К-1/35) значно збільшуються у порівнянні з немодифікованими аналогами. В той же час великі міжмолекулярні взаємодії в немодифікованих олігомерах спричиняють топологічні обмеження: початок автогальмування процесу твердіння при порівняно невеликих $\Gamma_{\text{подв}}$ та $\Gamma_{\text{тр}}$ (табл.2).

Взаємозв'язок реакційної здібності олігомерів з пружно-еластичними властивостями просторо-сітчастого полімеру простежується і щодо впливу факторів: температури, вмісту акрилатного компоненту, товщини шару на процес твердіння композицій. Так, з підвищенням температури твердіння для К-2/35 внесок рухомих структур у процес склування знижується більше, ніж для К-1/35 (табл.3), що свідчить про залучення ненасичених жирних кислот до структури сітки ($\Gamma_{\text{подв}}$ та $\Gamma_{\text{тр}}$ для системи К-2/35 вище, ніж для К-1/35, табл.2). У присутності ненасиченого модифікатора проявляються тенденції щодо зближення α та β переходів завдяки співполімеризаційним процесам з жирними кислотами, що сприяє взаємному зменшенню мікрофаз та формуванню більш однорідної сітки. Пластифікуючий вплив насичених кислот продовжує активну дію у найбільш рухомих елементах структури сіток.

Знайдені закономірності справедливі як для плівок композицій

з однаковим вмістом акрилатного компонента, так і для плівок з однаковим співвідношенням акрилатних та малеїнатних подвійних зв'язків, де більш виразно простежується вплив монокарбонових кислот як пластифікатора на релаксаційні переходи.

Порівняння властивостей плівок різної товщини дозволило встановити вплив кисневих перетворень на структуру полімерних сіток. Залежність $S_p = f(T)$ для зразків з товщиною $140 \pm 10 \mu\text{м}$ має більшу кількість аномалій, що свідчить про ускладнення морфології елементів структури, що формуються, температура склування (T_g) для них підвищується у порівнянні з тонкими на $60-80 \text{ K}$, інтервал низькотемпературного переходу залишається незмінним.

Порівняння параметрів склування зразків, які одержані в тонкому та товстому шарах, дозволяє зробити припущення про формування різної структури міжвузлових фрагментів сіток. Обмежена дифузія кисню у товстому шарі та ініціатор твердіння (перекис бензоїлу) обумовлюють можливість формування плівок в основному згідно механізму радикальної полімеризації з утворенням зв'язків >CH-CH< , тоді як у тонкому шарі має перевагу окислювальна полімеризація з утворенням зв'язків >CH-O-CH< та >CH-O-O-CH< . В останньому випадку кисень у міжвузловому фрагменті виступає у ролі шарніру, що обумовлює більшу рухомість структур та зниження T_g . Аналіз результатів пошарного твердіння плівок товщиною $140 \pm 10 \mu\text{м}$ підтверджує зроблені припущення. Поверхневий шар плівок порівняно з нижнім шаром з'єднаний на сітчастий полімер, найбільша різниця $\Gamma_{\text{ТР}}$ (52% поверхневий шар та 75% нижній) виявлена для субстратів плівок на основі немодифікованих композицій, в той час як для плівок системи K-2/35 характерна висока пошарна однорідність (73% поверхневий шар та 85% нижній).

Суттєві зміни пружно-еластичних властивостей полімерних сіток у присутності модифікаторів визначають не тільки особливості кінетики твердіння, але й впливають на деформаційно-міцнісні властивості плівок. У присутності пластифікуючих структурних модифікаторів, які обумовлюють зниження сил міжмолекулярного взаємозв'язку, зміну топологічної організації сітки, підвищується еластичність плівок, стійкість до дії ударних та гнучких навантажень, зменшуються внутрішні напруження у покриттях та підвищується їх адгезійна тривкість (табл.4).

Дослідження взаємозв'язку між складом композиційних матеріалів, кінетичними параметрами твердіння, структурою формуємих сі-

ток та властивостями плівок дозволили сформулювати підходи до створення матеріалів з комплексом заданих властивостей.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості покриттів (товщина 140 мкм)

Композиція	Ел, мм по ШГ-1	У, см по У1	$\sigma_{вн}$, МПа	А, Н/м	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Е, МПа
К-1/35	1	50	0.5	210	18.2	7.0	266
К-2/35	1	50	1.2	180	25.3	6.0	588
К-3/35	5	45	4.2	130	39.2	5.5	900

Ел - еластичність, У - ударна міцність, $\sigma_{вн}$ - внутрішні напруги, А - адгезійна тривкість, σ_p - розривна міцність, ϵ_p - відносне подовження при розриві, Е - модуль Юнга.

Виявлені закономірності поліконденсаційного процесу синтезу OEM у присутності насичених та ненасичених кислот та багататовомних спиртів - гліцерину, триметилпропану, пентаеритриту. Розроблено спосіб отримання пентаеритритглікольмалеїнатів, модифікованих насиченими та ненасиченими кислотами, технологічність якого підтверджена промисловими випробуваннями. Встановлена можливість створення на основі модифікованих OEM-акрилатних композицій екологічно чистих лакофарбових матеріалів для електричної ізоляції. Промислові випробування нових матеріалів виявили їх перевагу порівняно з існуючими аналогами по швидкості твердіння, класу нагрівотривкості та комплексу фізико-механічних властивостей.

Основні висновки

1. Встановлено, що модифікація OEM довголанциговими жирними кислотами вносить суттєві особливості у кінетику формування тривимірних структур, прискорюючи початкові стадії процесу та обумовлюючи можливість ефективного вичерпання реакційноздібних груп на завершальних стадіях твердіння модифікованих OEM-акрилатних

композицій.

2. Показано, що підвищення реакційної здібності композицій під час автоприскорення обумовлено присутністю α -метиленових груп ненасичених монокарбонових кислот, які активно утягуються до окислювання з утворенням гідропероксидів, здатних в умовах твердіння в присутності солей металів змінної валентності підтримувати високі швидкості ініціювання. Збільшення ефективності процесу на глибоких стадіях пов'язано з підвищенням пружно-еластичних властивостей сітки, що формується, внаслідок молекулярної рухомості монокарбонових кислот, яка обумовлює виявлення β -релаксації та зміну параметрів склування.

3. Вивчено вплив складу композицій, температури твердіння, ініціаторів (прискорювачів) процесу на структуру та властивості матеріалів та показано, що зміна топологічної організації сітки, що формується у присутності монокарбонових кислот, обумовлює можливість значного покращення деформаційно-міцностних властивостей плівок та створення матеріалів для захисту металевих поверхнь, які не підлягають інгібуванню киснем повітря.

4. Розроблено метод синтезу модифікованих OEM та створені екологічно чисті OEM-акрилатні матеріали для відповідальних електроізоляційних покриттів з комплексом заданих властивостей.

Основний зміст дисертації викладено в таких роботах:

1. Зубарь Г.П., Нескороженная Г.Д. Реакционноспособные олигомеры для экологически чистых лакокрасочных материалов. // Химическая промышленность. - 1994. - №3. - С.9-13.

2. Зубарь Г.П., Нескороженная Г.Д., Попова В.В. Экологически полноценные изоляционные лакокрасочные материалы на основе модифицированных олигоэфирмалеинатов. // Материалы семинара "Прогрессивные лакокрасочные материалы и их применение" - М.: Знание РОУСР, 1990. - С.28-30.

3. Нескороженная Г.Д., Зубарь Г.П., Крамаренко В.Ю. Исследование взаимосвязи состава и свойств олигоэфирмалеинат-акрилатных композиций. // Труды международной научно-технической конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье". - Харьков, Митшкольц, Магдебург, 1997. - часть 4. - С.284-287.

4. Лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком на осно-

ве модифицированных олигоэфирмалеинатов./Г.Д.Нескорोजенная, Г.П.Зубарь, В.Л.Сокол, Е.Н.Юнакова//Вестник АО Укрлакокраска. - 1994. - №1.- С.4-6.

5. Особенности процесса отверждения олигоэфирмалеинат-акрилатных композиционных материалов./Нескорोजенная Г.Д., Зубарь Г.П.; Харьк.гос.политехн.ун-т. - Харьков, 1997. - 19 с. - рукопись деп. в УкрИНТЭИ 26.02.97, №203-Уі97.

6. Исследование процесса высокотемпературного отверждения олигоэфирмалеинат-акрилатных композиций./Нескорोजенная Г.Д., Зубарь Г.П., Крамаренко В.Ю.; Харьк.гос.политехн.ун-т. - Харьков, 1997. - 11 с. - рукопись деп. в УкрИНТЭИ 26.02.97, №208-Уі97.

7. Исследование структуры и свойств пленок на основе олигоэфирмалеинат-акрилатных композиций./Нескорोजенная Г.Д., Зубарь Г.П., Крамаренко В.Ю.; Харьк.гос.политехн.ун-т. - Харьков, 1997. - 15 с. рукопись деп. в УкрИНТЭИ 26.02.97, №209-Уі97.

8. Зубарь Г.П., Попова В.В., Нескорोजенная Г.Д. Лакокрасочные материалы с высоким сухим остатком на основе модифицированных олигоэфирмалеинатов для покрытий по металлу.//II Всесоюзное совещание "Проблемы химии и технологии прогрессивных лакокрасочных материалов" (Алушта, октябрь 1990): тез. докл. Ярославль: 1990, С.118.

9. Зубарь Г.П., Нескорोजенная Г.Д. Исследование влияния природы модификатора на структуру и некоторые свойства олигоэфирмалеинатов.//VII Республиканская конференция по высокомолекулярным сое динениям (Рубежное, октябрь 1991): тез. докл. Киев: 1991, С.205.

10. Нескорожена Г.Д., Зубар Г.П., Крамаренко В.Ю. Дослідження структури та властивостей плівок на основі олігоэфирмалеинат-акрилатних композицій.//VIII Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ, вересень 1996): тез. доп. Київ: 1996, С.243.

11. Нескорожена Г.Д., Зубар Г.П., Залевська Н.Г. Дослідження процесу высокотемпературного твердіння олігоэфирмалеинат-акрилатних композиційних матеріалів.//VIII Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ, вересень 1996): тез. доп. Київ: 1996, С.36.

12. Зубарь Г.П., Нескорोजенная Г.Д. Некоторые аспекты управления свойствами композиционных материалов на основе олигоэфирмалеинатов.//Международная научно-практическая конференция "Лакокрасочные материалы и их применение-97" (Москва, март 1997): тез. докл. Москва: 1997, С.36.

АННОТАЦІЯ

Нескорожена Г.Д. Закономерности формирования и свойства полимерных сеток на основе модифицированных олигоэфирмалеинатов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 1997.

Защищается 12 научных работ, которые содержат результаты исследования закономерностей формирования и свойств полимерных сеток на основе модифицированных олигоэфирмалеинат-акрилатных композиций. Установлено, что модификация олигоэфирмалеинатов длинноцепочечными жирными кислотами вносит существенные особенности в кинетику формирования трехмерных структур при отверждении и обуславливает улучшение деформационно-прочностных свойств покрытий. Осуществлено промышленное внедрение способа получения модифицированных олигоэфирмалеинатов и электроизоляционного лака на их основе.

SUMMARY

Neskorozhenna G.D. The appropriatenesses of the formation and properties of polymer networks based of the modified maleic esters.

Ch.D. thesys in the field 02.00.06 - Macromolecular Chemistry. Institute of macromolecular chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1997.

There is defended 12 of the scientific publications, that contain the results of the research of the appropriatenesses of the formation and properties of polymer networks based of the modified maleic esters, acrylate compositions. There has been determined that modification of maleic esters with longchain widen acids gives essential peculiarities to the kinetics of the three-dimensional structure formation during the cure and to improve the deformations properties of the coatings. There has been fulfilled an industrial introduction of the method of the production of the modified maleic esters and insulation varnish.

Ключові слова: олігоэфирмалеїнат-акрилатні композиції, модифікація, монокарбонові кислоти, твердіння, структура, покриття.

435445

АВ 37.789

Підписано до друку 25.04.97р. Формат 60х84/16.
Ум. друк. арк. 1,0. Обл.-вид. арк. 1,0.
Наклад 100. Зам. 170.

Відділ оперативної поліграфії
Центру Міжнародної освіти
227-12-75, 227-37-86