

С.М. Коваль, Ю.М. Пушкаръов, Ю.М. Анісімов, С.М. Савін

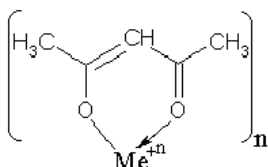
ТЕРМООКСИДОВАЛЬНЕ СТРУКТУРУВАННЯ ОЛІГОБУТАДІЄНІВ У ПРИСУТНОСТІ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТІВ МЕТАЛІВ

Вивчено можливість та ефективність використання ацетилацетонатів металів (MeAcAc) в якості каталізаторів окиснювального структурування олігобутадієнів KRASOL-LB. Методом інфрачервоної спектроскопії показано витрату в процесі термоокиснювального структурування олігобутадієну як лінійних, так і вінільних ланок зі збільшенням вмісту карбонільних і гідроксильних груп. Показана можливість отримання покриттів лакофарбового типу в процесі їх термічного отвердіння.

Низькомолекулярні полімери бутадієну, що називають також олігобутадієнами (ОБ), завдяки їх здатності до окиснювального структурування в тонких шарах киснем повітря можуть використовуватися в якості ефективних заміників харчових рослинних олів для отримання покриттів лакофарбового типу [1, 2].

Вивчали плівкоутворюючі властивості олігобутадієнів KRASOL-LB фірми Каусік (Чехія), характеристика яких наведена в табл. 1.

Для проведення досліджень готували 50 %-й розчин олігобутадієну KRASOL-LB у толуолі з каталізатором або без нього. При використанні каталітичної добавки до каучука додавався розчин відповідного каталізатору в толуолі. В якості каталізаторів окиснювального структурування досліджували ацетилацетонати (AcAc) металів (Me): кобальту (II), магнію (II), купрум (II), феруму (III), свинцю (II), мангану (III), цирконію (IV) загальної формули:



Т а б л и ц я 1

Характеристика олігобутадієну KRASOL-LB

Показник	Марка каучуку		
	LB 2000	LB 3000	LB 5000
Молекулярна маса, г/моль (ASTM D 3593 mod)	1960	3060	5050
Коефіцієнт полідисперсності M_w/M_n (ASTM D 3593 mod)		Максимум 1.35	
В'язкість, Па·с при 25 °C (ISO 2555)	5.5	8.0	15.0
Мікроструктура, % (ISO CD 12965):			
1,4-цис		10.0—15.0	
1,4-транс		20.0—25.0	
1,2-(вініл)		60.0—70.0	
Вміст антиоксиданту, % мас. (Internal method) не більше		0.15	
Густина, кг/м ³ при 20 °C (ISO 3838)		900	

де n відповідає валентності металу.

На знежирені ацетоном скляні пластини розміром 9×12 см пензлем наносили розчин ОБ, структурували при температурі 20—150 °C. Структурування проводили у сушильній шафі типу 2В-151, температуру вимірювали ртутним термометром, регулювали за допомогою зміни напруги ЛАТРоМ. Час отвердіння покриттів визначали відповідно до ГОСТ 19007-73. Товщина покриття складала 40 ± 10 мкм.

Ступінь структурування плівок оцінювали за вмістом в них трьохмірного полімеру (гель-фракції). Отверділу плівку зрізали зі скляної підложки скальпелем. Отриману таким чином тирсу вкладали в попередньо зважені та маркіровані олівцем патрони з фільтровального паперу, зважували та поміщали в апарат Сокслета на екстракцію впродовж 8 год. В якості розчинника використовувався гексан. Після завершення екстракції патрони висушували до постійної маси та знову зважували на аналітичних вагах ВЛР-200. За отриманими даними розраховували вміст гель-фракції (трьохмірного полімеру) в отверділій плівці.

Дослідження показали, що при 20 °C не відбувається отвердіння плівок незалежно від моле-

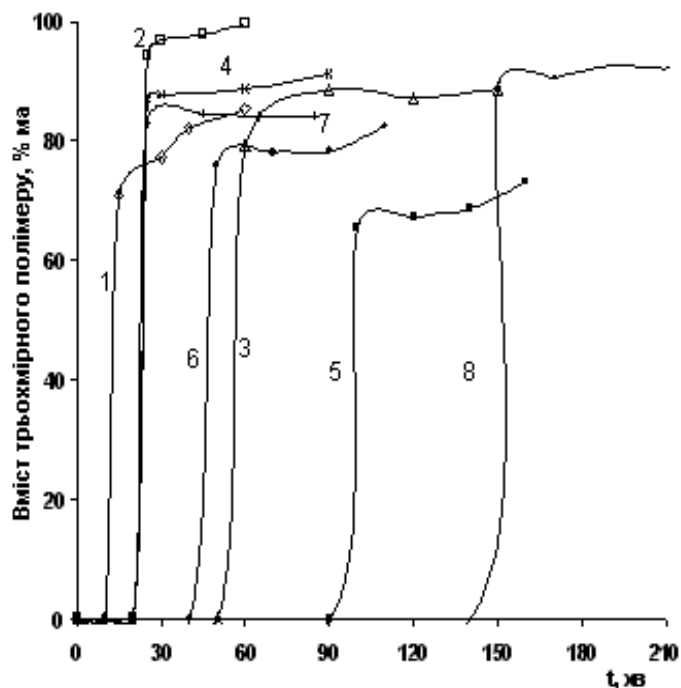
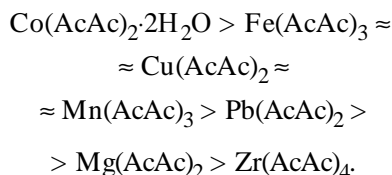


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракції від часу структуривання каучуку KRASOL-LB 2000 з вмістом каталізатора 0.5 % мас. при температурі 150 °С: 1 — $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$; 3 — $\text{Mg}(\text{AcAc})_2$; 4 — $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$; 5 — $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$; 6 — $\text{Pb}(\text{AcAc})_2$; 7 — $\text{Mn}(\text{AcAc})_3$; 8 — без каталізатора.

кулярної маси каучуку та типу каталізатора навіть впродовж 240 год. При 100 °С плівки KRASOL-LB 2000 структуруються тільки у присутності каталізатора ацетилацетонату кобальту (II) — через 45 хв структуриування отримували тверді рівні плівки з вмістом трьохмірного полімеру 75.8, а через 120 хв — 79.1 %.

При 150 °С структуруються всі композиції (рис. 1). Різницею є лише час, який необхідний для отвердіння. При концентрації каталізаторів 0.5 % мас. їх ефективність (в залежності від швидкості отвердіння покриття) можна записати в ряд (по зменшенню активності):



Найкоротший індукційний період структуривання має композиція

з каталізатором ацетилацетонатом кобальту (II). Однак вміст трьохмірного полімеру в утвореній плівці менший, ніж при використанні ацетилацетонату феруму (III). Ступінь структуривання композицій з іншими сикативами лежить в межах 80—90 %. Virізняється лише композиція на основі $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ з досить довгим індукційним періодом та ступенем структуривання близько 70 %. Вказаний ступінь структуривання є максимальним для даних умов проведення процесу, оскільки криві вмісту трьохмірного полімеру виходять на горизонтальні прямі.

З наведених вище експериментальних даних видно, що серед розглянутих каталітичних добавок ацетилацетонат кобальту (II) є найактивнішим. Покриття на його основі структурується з найменшим індукційним періодом (15 хв), вміст структурованого полімеру доходить до 85 %, що є достатнім.

Індукційний період при концентраціях $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.4 та 0.1 % мас. збільшується до 20 хв при зниженні вмісту гель-фракції за відповідні проміжки часу (табл. 2). Вміст трьохмірного полімеру при застосуванні концентрації каталізатора 0.1 та 0.4 % мас. практично однаковий.

Час, який необхідний для отвердіння плівки (індукційний період), однаковий незалежно від молекулярної маси полімеру і при концентрації $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 % мас. складає 15 хв. Ступінь структуривання ОБ з молекулярною масою 3060 та 5050 г/моль приблизно однаковий, але

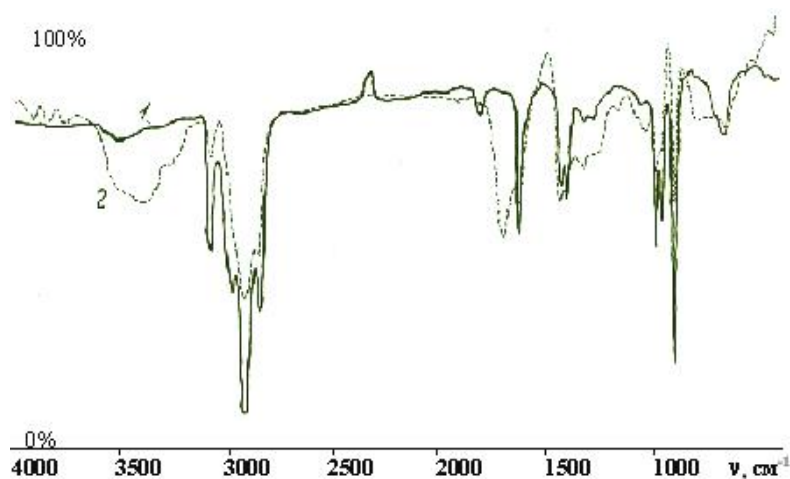


Рис. 2. Інфрачервоний спектр олігобутадієну KRASOL-LB 2000 з каталізатором $\text{Co}(\text{AcAc})_2$ (0.5 % мас.): 1 — рідкого; 2 — структурованого впродовж 15 хв при 150 °С.

Т а б л и ц я 2

Вміст гель-фракції в покриттях, які структуровані при температурі 150 °С в залежності від концентрації каталізатора $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і молекулярної маси олігобутадієну

Час структу- рування, хв	Молекулярна маса олігобу- тадієну, г/моль	Концентрація каталізатора		Вміст гель- фракції, % мас.
		% мас.	% Co	
15	1960	0.5	0.11	70.9
30				77.3
40				82.1
60				85.4
20	1960	0.4	0.085	67.6
30				73.5
40				80.1
60				80.9
20	1960	0.1	0.022	61.9
30				72.8
40				76.5
60				79.2
15	3060	0.5	0.11	86.5
30				91.6
40				96.5
60				96.6
15	5050	0.5	0.11	83.5
30				89.6
40				90.3
60				93.2

вищий за ОБ з молекулярною масою 1960 г/моль.

Для з'ясування змін у структурі макромолекули олігомерного полібутадієну в процесі його структурування знімали спектри поглинання в інфрачервоному діапазоні (400—4000 см) на приладі Specord 75 IR.

Спектри чистого рідкого полібутадієну та рідкого полібутадієну з каталізатором (рис. 2) абсолютно ідентичні, що підтверджує дані про відсутність отвердіння плівок при 20 °С. Основні зміни відбуваються за 15 хв гарячого отвердіння при 150 °С. Зниження інтенсивності поглинання при 910 cm^{-1} у порівнянні з неструктурованою плівкою доводить факт зменшення вінілової ненасиченості. Зниження поглинання при 964 cm^{-1} свідчить про зменшення внутрішніх 1,4-транс-подвійних зв'язків, а зниження поглинання при 1000 cm^{-1}

є свідченням зникнення 1,4-цис-ланок. Тобто відбувається зникнення всіх трьох типів подвійних зв'язків у полімері, але найбільші зміни спостерігаються все ж у 1,2-ланках, що очевидно, пояснюється переважним вмістом цих ланок у ланцюгу макромолекули.

Підвищення поглинання при 1700 cm^{-1} свідчить про утворення карбонільних, а при 3500 cm^{-1} — гідроксильних груп. Такі зміни у мікроструктурі структурованого полімеру вказують на термоокиснювальний характер процесу плівкоутворення та про можливість протікання процесу за механізмом, наведеним в роботі [3].

На рис. 3 показано, що після 30 хв структурування практично всі 1,4-цис- та 1,4-транс-зв'язки витрачені, що свідчить про їх більшу активність у процесі структурування. В отвердлій плівці ОБ зберігається невелика кількість вінільних ланок.

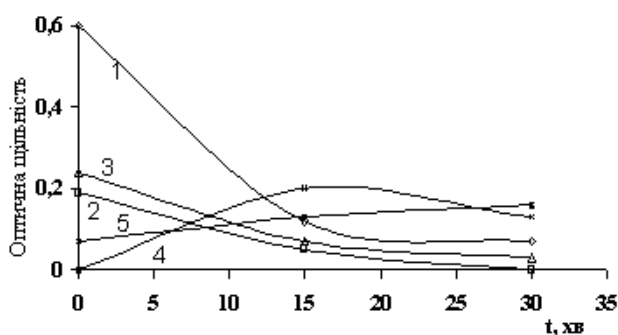


Рис. 3. Зміна мікроструктури олігобутадієну KRASOL-LB 2000 з 0.5 % мас. каталізатора $\text{Co}(\text{AcAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ від часу при температурі структурування 150 °С за даними ІЧ-спектроскопії: 1 — 1,2-ланки; 2 — 1,4-транс; 3 — 1,4-цис; 4 — карбонільні групи; 5 — гідроксильні групи.

Таким чином, встановлена можливість використання композиції на основі рідкого каучука KRASOL-LB з добавками ацетилацетонатів (кобальту (II) чи мангану (III)) в якості лакофарбової основи гарячої сушки.

РЕЗЮМЕ. Изучена возможность и эффективность использования ацетилацетонатов переходных металлов в качестве катализаторов окислительного структурирования олигобутадиенов KRASOL-LB. Методом инфракрасной спектроскопии установлен расход линейных и винильных звеньев в процессе термоокислительного структурирования олигобутадиена при увеличении числа карбонильных и гидроксильных групп. Показана возможность получения покрытий лакокрасочного типа в процессе их термического отверждения.

SUMMARY. The possibility and the efficiency of transition metals acetylacetonates use as olygobutadienes KRASOL LB oxidative structurization catalysts have been studied. The decrease of linear and vinyl sections in the olygobutadiene thermooxidative structurization process at carbonyl and hydroxy groups number increase has been stated by IR spectroscopy. The possibility of obtaining of varnish films in their thermal hardening process been shown.

Одеський національний політехнічний університет

1. *Пушкарёв Ю.Н., Лабутин А.Л., Аносов В.И., Антонова Н.Г.* // Лакокрасоч. материалы и их применение. -1979. -№ 4. -С. 32—34.
2. *Мозилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф.* Жидкие углеводородные каучуки. -М.: Химия, 1983.
3. *Шампатель Г., Рабате Г.* Химия лаков, красок и пигментов. -М.: Госхимиздат, 1960. -Т. 1.

Надійшла 16.03.2006