

**ПОЛУЧЕНИЕ СООЛИГОМЕРОВ СОПРЯЖЕННЫХ ДИ-
ОЛЕФИНОВ С АРИЛАЛКЕНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
n – ИЗОПРОПЕНИЛФЕНИЛАЦЕТАТОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

**М.Р.БАЙРАМОВ, Ш.З.ГАСЫМОВА,
М.Д.ИБРАГИМОВА, Н.Г.АЗМАМЕДОВ**
Бакинский Государственный Университет

Синтезированы соолигомеры диолефинов с арил-алкенами, модифицированные n-изопропенилфенил-ацетатом и исследованы свойства покрытий на их основе. Установлено, что полученные покрытия отличаются повышенной твердостью (0,7-0,95), адгезионной прочностью, (16-18МПа) и высокой светостойкостью (1300-1500 час).

В производстве лакокрасочных материалов, клеев, армированных пластиков и др., как известно, широкое применение находят различные соолигомеры сопряженных диолефинов с винилароматическими мономерами, в частности, бутадиена – 1,3 со стиролом [1].

С целью регулирования молекулярной массы соолигомеров нередко в реакцию вводится специальная система веществ – передатчики цепи (телогены) [2]. Выявлено, что проведение процесса соолигомеризации в среде подходящих растворителей, выполняющих одновременно и роль телогенов, позволяет в ряде случаев исключить необходимость ввода в реакцию регуляторов и получить целевые соолигомерные соединения с требуемыми показателями.

Повышенные требования к лакокрасочным материалам привели к расширению исследований по модификации свойств исходных соолигомеров (пленкообразователей) на основе диолефинов и арилалкенов путем осуществления тройной соолигомеризации мономеров с небольшими количествами модифицирующего сомономера или прививкой его к соолигомеру. В качестве последнего используются акрилонитрил, малеиновый ангидрид, алкенилфенолы и их производные и другие мономеры [3,4]. Наличие фенольных фрагментов в структурах соолигомеров придает материалам на их основе высокие антиокислительные и др. важные свойства. Кроме того, применение подобных соединений в лакокрасочной промышленности позволяет заменить растительные пищевые масла, используемые в качестве пленкообразователей [5].

Нами с целью модификации свойств соолигомеров, являющихся исходными веществами для получения покрытий на металле, были проведены исследования по соолигомеризации диолефинов (бутадиена, изопрена, 2,3-диметил-

бутадиена) с арилалкенами (стиролом, α – метилстиролом и др.) и п-изопренилфенилацетатом (ПИФА) в среде углеводородного растворителя в присутствии свободно-радикальных инициаторов.

Ставилась цель – разработать условия получения ненасыщенных соолигомеров, могущих найти применение в качестве синтетической олифы, используемой при получении покрытий с высокими эксплуатационными свойствами.

Реакция соолигомеризации указанных мономеров проводилась в металлическом автоклаве емкостью 0,5л, снабженном манометром, при температурах от 140 до 200⁰С в присутствии инициаторов - гидропероксида изопропилбензола (гипериза) или дитретбутилпероксида (ДТБП). О завершении процесса судили по падению давления. По завершении реакции непрореагировавшие части мономеров и взятый растворитель отгонялись в вакууме. Синтезированные соолигомеры представляют собой твердые бесцветные вещества, которые хорошо растворяются в нефтяном сольвенте, смеси уайт-спирита и нефтяного сольвента (при соотношении 2:1 мас.). 40%-ные растворы тройных соолигомеров в углеводородном растворителе, как показали дальнейшие исследования, могут быть успешно использованы в качестве пленкообразователей для создания качественных покрытий на металле.

Количество модифицирующего сомономера п-изопренилфенилацетата варьировалось от 1 до 5% в расчете на исходную смесь. Он был получен взаимодействием ацетилхлорида с 4-изопренилфенолом в среде органического растворителя в присутствии триэтиламина [6].

Было установлено, что при проведении процесса соолигомеризации при температуре 140⁰С в присутствии 2% гипериза или 0,5% ДТБП реакция практически завершается за 33-40 час. Выявлено, что время реакции соолигомеризации можно сократить до 20 час, проводя реакцию при 200⁰С. Выходы синтетических олиф достигают 90,0 – 99,6%. При использовании в качестве диолефина изопрена и 2,3-диметилбутадиена, а в качестве арилалкена α - метилстирола, винилтолуолов (смеси 70% -мета- и 30% -пара изомеров) или индена выходы конечных соединений немного уменьшаются, что очевидно, обусловлено природой этих мономеров и их меньшей реакционной способностью в исследуемых реакциях.

В табл. приводятся основные результаты исследований по изучению пленкообразующих свойств образцов синтетических олиф на металле. Как видно, время высыхания пленки от пыли не превышает 20 – 30 мин, а время полного высыхания -3 час.

Сравнение физико-химических показателей покрытий, полученных на основе соолигомеров, модифицированных ПИФА и немодифицированных им, показывает, что введение в структуры пленкообразователей – ненасыщенных соолигомеров диолефинов с арилалкенами от 1 до 5% сложного эфира п-изопренилфенола позволяет увеличить их твердость от 0,5 до 0,7-0,95 (по М-3), адгезионную прочность от 9 до 16-19 МПа, термостойкость от 80⁰час до 160-200⁰час и светостойкость от 500час до 1300-1500 час.

Что же касается результатов других сравнительных испытаний (масло-, кислото- и морозостойкости), то они близки между собой.

Таблица

Физико-химические показатели покрытий по металлу, полученных на основе соолигомеров сопряженных диолефинов с арилалкенами, модифицированных ПИФА

| № | Соотношение ПИФА: диолефин: арилалкен в соолигомере, % масс. | Выход синтетической олифы, % | Высыхаемость, от пыли, мин. | Полная высыхаемость, час. | Твердость по М-3 | Эластичность мм. | Прочность на удар, МПа | Адгезионная прочность, МПа | Термостойкость, при 200 ⁰ С, час. | Маслостойкость в масле МК- 22 при 20 ⁰ С, час. | Кислотостойкость, в 10% HCl, 20 ⁰ С, час. | Светостойкость, час | Маслостойкость, в трансфор- маторном масле 120 ⁰ С, час. | Морозостойкость, ⁰ С |
|---|---|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------|------------------|------------------------|----------------------------|---|--|---|---------------------|---|---------------------------------|
| 1 | бутадиен : стирол 25 : 75 | 99,0 | 30 | 5 | 0,5 | 1 | 5 | 9 | 80 | 24 | 24 | 500 | 180 | -179 |
| 2 | ПИФА : бутадиен : стирол 1 : 25 : 74 | 99,6 | 20 | 3 | 0,8 | 1 | 5 | 17 | 160 | 24 | 24 | 1300 | 180 | -179 |
| 3 | ПИФА : бутадиен : стирол 5 : 25 : 70 | 99,6 | 20 | 3 | 0,95 | 1 | 5 | 18 | 200 | 24 | 24 | 1500 | 180 | -179 |
| 4 | ПИФА : изопрен : винилтолуолы 5 : 25 : 70 | 93,0 | 25 | 3 | 0,7 | 1 | 5 | 16 | 160 | 24 | 24 | 1300 | 180 | -179 |
| 5 | ПИФА : пиперилен : α-метилстирол 5 : 25 : 70 | 92,0 | 30 | 3 | 0,85 | 1 | 5 | 17 | 170 | 24 | 24 | 1300 | 180 | -179 |
| 6 | ПИФА : 2,3-диметилбутадиен : стирол 5 : 25 : 70 | 90,0 | 30 | 3 | 0,7 | 1 | 5 | 18 | 170 | 24 | 24 | 1300 | 180 | 179 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Могилович М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л. Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983, 139 с.
2. Пат. 6391978 США, Способ синтеза полибутадиенов с концевыми гидроксильными группами. // МПК, 2002, 7, СО8, с.19.
3. Jreda J., Shibutani T. Модификация акрилонитрилбутадиенсти-рольных смол добавлением металлических солей ненасыщенных кислот. // *Motor. Sci*, 2002, 97, №18, с. 3861 – 3866.
4. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. Баку: изд. БГУ, 2002, 246 с.
5. Pearce C.J., Cuthrie J.T. Разработка окрасочных систем на основе производных эпоксицидированного подсолнечного масла и свойства покрытий на их основе. // *Surface Coat. Jnt. B*. 2002, 85, №3, s. 221 – 226.
6. Алиев С.М., Байрамов М.Р., Рзаева Ш.З., Юсифов Ч.А., Муртузаева Т.М. Материалы III Республиканской научной конференции молодых ученых-химиков. Тезисы докл., Баку, 1975, с. 59 – 60.

QOŞULMUŞ DİOLEFİNLƏRİN ARILALKENLƏ p-İZOPROPENİLFENİLASETATLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SOOLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ ONLAR ƏSASINDA ALINMIŞ ÖRTÜKLƏRİN XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

M.R.BAYRAMOV, S.Z.QASIMOVA,
M.D.İBRAHİMOVA, N.Q.AZMƏMMƏDOV

XÜLASƏ

Qoşulmuş diolefinlər və arilalkenlərin sooligomerləri əsasında alınmış örtüklərin fiziki-kimyəvi göstəricilərini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə sooligomerlərin sintezi prosesi zamanı onların zəncirinə az miqdarda (1-5%) p-izopropenilfenilasetat maddələri daxil edilməklə onların xassələrinin modifikasiyası tədqiq edilmişdir.

Modifikasiya olunmuş sintetik əlif əsasında metal üzərində alınmış örtüklərin xassələrinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, alınmış örtüklər möhkəmliyi, elastikliyi, işığa-, temperatura, kimyəvi maddələrin təsirinə qarşı davamlılığı isə fərqlənir.

RECEIVING SOOLIGOMERS COUPLED DIOLEFINS WITH ARILALKENS MODIFIED P-IZOPROPENYL- PHENYLACETATE AND RESEARCH ABILITY DISCHARGE ON THE BASIS OF THEIR

M.R.BAYRAMOV, Sh.Z.GASIMOVA,
M.D.İBRAHİMOVA, N.G.AZMƏMMƏDOV

SUMMARY

It has been synthesized Sooligomers diolefins with arilalkens modified p-izopropenylphenylacetate and has been determined the ability discharge on the basis of their. It has been established, that the received discharge differ with hardness, elastic, stables, light and thermostability.