

**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ
СООЛИГОМЕРОВ 4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛОМ
В ПРОЦЕССЕ ИХ СИНТЕЗА****М.Р.БАЙРАМОВ, М.А.ДЖАВАДОВ, М.А.АГАЕВА, С.Г.АЛИЕВА**
Бакинский Государственный Университет
bayratov@mail.ru

В статье приводятся результаты исследований по химической модификации бутадиен-стирольных соолигомеров путем включения в соолигомерные цепи небольших количеств звеньев 4-изопропенилфенола в процессе их синтеза.

С этой целью осуществлена реакция тройной свободно-радикальной соолигомеризации бутадиена-1,3, стирола и 4-изопропенилфенола в среде растворителя (смеси толуола с бутанолом в соотношении 1:1 мас.). Изучено влияние различных факторов: соотношения мономеров, температуры, количества инициатора-дигретбутилпероксида (ДГБП) и продолжительности реакции на выходы тройных соолигомеров и их свойства. Установлено, что покрытия, полученные на их основе, обладают свето- и морозостойкостью и улучшенными адгезионными свойствами.

Соолигомеры и сополимеры алкенилароматических мономеров (стирола, α -метилстирола, 2-метилстирола и др.) с сопряженными диолефинами (бутадиеном-1,3, изопреном, дициклопентадиеном) являются объектом систематических исследований [1-4]. Эти реакционноспособные соединения находят разнообразное применение в качестве связующих и пленкообразующих материалов в производстве лакокрасочных покрытий, армированных пластиков и др. При получении лакокрасочных антикоррозионных покрытий, как известно, в больших количествах используются бутадиен-стирольные соолигомеры. В связи с возросшими требованиями к их эксплуатационным свойствам и, в частности, антиокислительным, важное место стали придавать синтезу модифицированных соолигомеров, содержащих в своих структурах звенья третьего мономера, придающего им дополнительные функциональные свойства.

Нами с целью получения ненасыщенных соолигомеров стирола с бутадиеном-1,3, содержащего в небольших количествах звенья алкенилфенольного мономера – 4-изопропенилфенола, были проведены исследования по свободно-радикальной тройной соолигомеризации стирола (I), бутадиена-1,3 (II) и 4-изопропенилфенола (III) в среде растворителя (смеси толуола с н-бутанолом в соотношении 1:1 мас.). При этом количество бутадиена-1,3 в исходной реакционной смеси во всех опытах составляло 25% мас., изменяли лишь соотношение 4-изопропенилфенола к взятому на реакцию стирулу (в пределах 2,5-7,5:67,5-72,5% мас.). Опыты проводились в стеклянных ампулах в отсутствие воздуха.

Было исследовано влияние различных параметров - температуры, количества инициатора дитретбутилпероксида (ДТБП), соотношения мономеров и продолжительности реакции на выходы тройных соолигомеров и на их физико-химические свойства.

Соотношение смеси мономеров к взятой смеси растворителей во всех экспериментах составляло 1:1% мас. Полученные результаты приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследований по тройной соолигомеризации стирола, бутадиена-1,3 и 4-изопропенилфенола

Соотношение I:II:III, % мас.	Температура	Количество инициатора, % мас. (на смесь мономеров)	Продолжительность реакции, час	Выход соолигомера, % (от теорет.)
70:30:0	140	1,0	30	98,5
70:25:5	120	0,5	20	80,6
70:25:5	120	1,0	20	87,8
70:25:5	120	1,0	30	90,2
70:25:5	140	0,5	30	92,0
70:25:5	140	1,0	30	96,0
72,5:25:2,5	120	0,5	30	84,3
72,5:25:2,5	120	1,0	30	91,6
72,5:25:2,5	140	0,5	30	94,0
72,5:25:2,5	140	1,0	30	95,3
72,5:25:2,5	160	1,0	20	92,0
67,5:25:7,5	120	1,0	35	80,3
67,5:25:7,5	140	0,5	30	85,2
67,5:25:7,5	140	1,0	30	88,0
67,5:25:7,5	160	0,5	35	92,6
67,5:25:7,5	160	1,0	30	94,2

Как видно из представленных в табл. данных, осуществляя процесс соолигомеризации указанных мономеров в присутствии 0,5-1,0% инициатора ДТБП при температуре 140-160°C в течение 30-35 час, можно синтезировать целевые ненасыщенные соолигомеры с выходом более 90% (от теорет.).

Установлено, что температуры размягчения последних находятся в пределах 54-62°C, а значения их приведенной вязкости (в бензоле при 25°C) 0,105-0,07 в зависимости в основном от содержания 4-изопропенилфенола в исходной смеси и температуры процесса соолигомеризации. Выявлено, что с увеличением температуры от 120 до 160°C и количества 4-изопропенилфенола от 2,5 до 7,5 (в исходной смеси мономеров) значения приведенной вязкости и температуры размягчения падают.

Синтезированные соолигомеры хорошо растворяются в ароматических углеводородах, нефтяном сольвенте, бутилацетате и тетрагидрофуране.

Покрытия на металле (полученные из 40%-ных растворов в нефтяном сольвенте) подвергались термическому отверждению при 200°C в течение 6 час. Основные физико-химические показатели отвержденных покрытий приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические показатели покрытий, полученных
на основе синтезированных соолигомеров

Показатели	Соотношение мономеров - I : II : III в исходной реакционной смеси, % мас.			
	75 : 25 : 0	72,5 : 25 : 2,5	70 : 25 : 5	67,5 : 25 : 7,5
Высыхаемость: от пыли, мин.	60	40	30	30
Полная, час.	8	6	5	5
Твердость (по М-3)	0,5	0,6	0,7	0,7
Эластичность (по шкале ШГ-1), мм	1	1	1	1
Прочность на удар, КГ · см	50	50	50	50
Адгезионная прочность методом решеточного надреза, балл	2	2	1	1
Водостойкость, час.	24	45	50	50
Бензостойкость, час.	50	60	70	70
Кислотостойкость, час.	24	24	24	24
Маслостойкость, (при температуре 120°C), час.	24	110	140	140
Морозостойкость, (при температуре -179°C)	разрушается	сохраняет первоначальные свойства		
Светостойкость, час.	350	600	900	1000

Как видно из табл., введение звеньев 4-изопропенилфенола в соолигомерные цепи улучшают адгезионную прочность в среднем в 2 раза, свето- и маслостойкость - в 3 раза и придает соолигомеру морозостойкость.

Покрытия, полученные на основе двойных бутадиен-стирольных соолигомеров, отличаются не достаточно высокими эксплуатационными свойствами. Результаты этих сравнительных исследований показывают, насколько важно введение в соолигомерные цепи звеньев 4-изопропенилфенола в процессе синтеза термореактивных соолигомеров бутадиен-стирольного типа, что позволяет их использовать в качестве пленкообразующего исходного материала для получения лакокрасочных покрытий с высокими антиокислительными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка 10233521 Германии, Радиационно отверждаемые лаковые композиции, используемые в качестве покрытий в самолето-, вагоностроении, МПК⁷ с 09Д 4/02, 2004 // РЖХ 2005, 04-19У131П.
2. Пат. 6420486 США, Блоксополимеры сопряженных диенов и моновиниларилена, способы их получения и полимерные смеси, МПК⁷ с08F 297/04, 2002 // РЖХ 2005, 05.09-19С 275П.
3. Пат. 6777499 США, Способ получения многокомпонентных блоксополимеров, состоящих из блоков статистических сополимеров сопряженных диенов и моновиниловых ароматических мономеров и блоков полибутадиена, полиизопрена или блоков сополимера бутадиена и изопрена, 2004//РЖХ 2005, 05.19-19с 276П.
4. Пат. 662 4274 США, Полимеры с новой системой отверждения, МПК⁷ с108F 120/68, 2003//РЖХ 2005, №3, 03-19с 453П.

BUTADIEN-STİROL SOOLİQOMERLƏRİNİN 4-İZOPROPENİLFENOLLA KİMYƏVİ MODİFİKASIYASI

M.R.BAYRAMOV, M.Ə.CAVADOV, M.A.AĞAYEVA, S.Q.ƏLİYEVƏ

XÜLASƏ

Məqalədə butadien-stirol sooliqomerlərinin 4-izopropenilfenolla kimyəvi modifikasiyasının nəticələri verilmişdir.

Butadien-1,3, stirol və 4-izopropenilfenolun həlledicidə (toluolun butanol-da 1:1 kütl. nisbətində qarışığı) üçlü sərbəst-radikal sooliqomerləşməsi aparılmış və sooliqomerləşməyə müxtəlif faktorların təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş üçlü sooliqomerlər əsasında alınmış örtüklərin işığa və temperatura qarşı davamlı olmaqla yanaşı, onların adgeziyası da yaxşılaşır.

CHEMICAL MODIFICATION OF BUTADIENE-STYRENE COOLIGOMERS BY 4-ISOPROPENYLPHENOL IN THE PROCESS OF THEIR SYNTHESIS

M.R.BAYRAMOV, M.A.GAVADOV, M.A.AGAYEVA, S.G.ALIYEVA

SUMMARY

It has been done the reaction of triple free-radical cooligomerisation of butadiene-1,3, styrene and 4-isopropenylphenol at the presence of solution (mixture of toluene and butanol in 1:1 mas. correlation). It has been learned the influence of various factors: the correlation of monomers, temperature, quantity of initiator – ditertbutylperoxide (DTBP) and the reaction on the yield of triple cooligomers and their properties. It was established that coverings, which obtained on their base had light – and freeze – resisting and improvement adhesional properties.