

Студ. О.С. Мастицкая

Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько

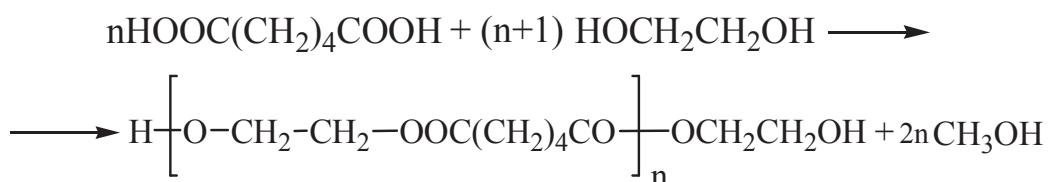
(кафедра полимерных композиционных материалов)

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

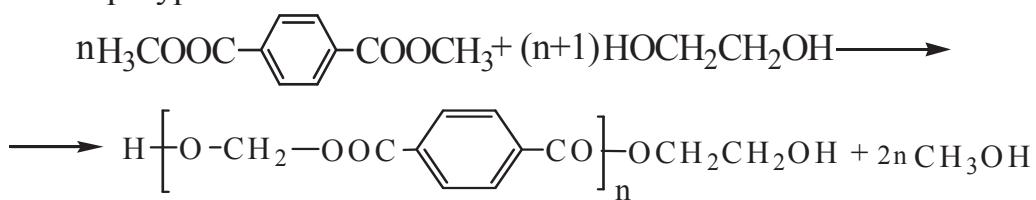
Немодифицированные насыщенные полиэфиры получают взаимодействием двух или многоатомных спиртов с двух - или многоосновными кислотами (или их ангидридами). Насыщенные полиэфиры можно также получать поликонденсацией оксикислот и полимеризацией лактонов. Но в производстве пленкообразователей эти синтезы пока не используются [1].

В качестве спиртовых компонентов применяют чаще всего этиленгликоль, ди - и триэтиленгликоль, пропиленгликоль, а также глицерин, в качестве кислотных – янтарную, адипиновую, себациновую кислоты и фталевый ангидрид.

Синтез полиэфиров основывается на реакции полиэтерификации, относящейся к реакциям нуклеофильного замещения. Взаимодействие двух - или многоатомных спиртов с ди - или многоосновными кислотами проводят в присутствии катализаторов при температуре выше 180°C. Завершающую стадию процесса проводят при 280°C и предпочтительно в вакууме. Например:



Вместо двух - и многоосновных кислот могут быть использованы их эфиры. В частности, полиэтиленгликольтерефталат можно получить взаимодействием диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем в присутствии окиси свинца, алкоголятов натрия или магния при температуре >195°C:



В обоих случаях этиленгликоль вводят с небольшим избытком, регулируя тем самым молекулярную массу полиэфира.

В основе составления композиций полиэфирных лакокрасочных материалов лежит необходимость обеспечения эластичности при высокой реакционной способности и большой густоте межмолекулярных связей, образующих при отверждении пространственный полимер. Для этого в состав полиэфирной цепи вводят определенные количества как ароматических, так и алифатических диолов или дикарбоновых кислот.

Полиэфиры характеризуются бесцветностью и повышенной светостойкостью, однако в немодифицированном виде они недостаточно водо - и особенно щелочестойки. В связи с этим как самостоятельные пленкообразователи они применяются ограниченно – лишь в порошковых красках. В этом случае олигомерные молекулы содержат достаточное число (помимо концевых) гидроксильных групп в результате частичной замены двухатомного спирта на глицерин. Такие полиэфиры отверждаются при 180-200°C многоосновными кислотами, например пиromеллитовым ангидридом.

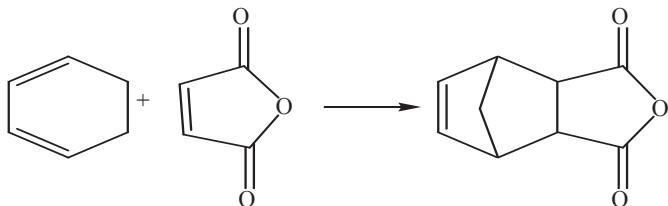
Широкое применение насыщенные олигоэфиры находят в полиуретановых композициях [2].

Гидроксильная функциональность, молекулярная масса и разветвленность сложных олигоэфиров являются важными параметрами, определяющими степень сшивки, структуру и свойства полиуретанов. Для получения полиуретанов используют слаборазветвленные олигомеры с молекулярной массой 500-1500 и содержанием гидроксильных групп 2,3-4,6% (гидрокильное число 150-400 мг КОН/г).

В данной работе был проведен синтез полиэфира из фталевого ангидрида (ФА) и пентаэритрита.

Синтез олигоэфира осуществляли следующим образом: смесь пентаэритрита и фталевого ангидрида помещали в фарфоровый стакан и нагревали, постепенно повышая температуру до 180 °C перемешивая стеклянной палочкой. Смесь постепенно превращается в однородную массу, а затем переходит в сироп, который не кристаллизуется. Через 2 часа после начала нагревания через каждые 15-20 мин отбирали пробу из расплава и проверяли его на растворимость в ацетоне. Как только расплав начал отверждаться при охлаждении, нагревание прекращали, полимер в горячем состоянии выливали на лист жести и охлаждали: получался твердый бесцветный продукт, который растворяется в ацетоне, спирто-бензольной смеси и других органических растворителях.

С целью увеличения твердости получаемого полиэфира, фталевый ангидрид заменяли на ангидрид бициклооктенкарбоновой кислоты (АБОК), который получали по реакции Дильса-Альдера путем конденсации циклогексадиена-1,3 с малеиновым ангидридом по схеме:



Реакция проводилась следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой вводили расчетное количество малеинового ангидрида, растворенного в 300 мл свежеперегнанного бензола. Затем медленно по каплям прибавляли из капельной воронки циклогексадиен. Температуру реакционной среды поддерживали при $40\pm1^{\circ}\text{C}$. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы АБОК отфильтровывали, а затем перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1:1).

Синтез олигоэфира с использованием АБОК в тех же условиях, что и синтез с ФА. Из синтезированных смол получали покрытия на подложках из низкосортной стали. Измерение твердости покрытий синтезированных немодифицированных полиэфиров показало, что замена фталевого ангидрида на ангидрид бициклооктенкарбоновой кислоты приводит к увеличению твердости покрытий в случае АБОК в 1,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая модификация пленкообразующих веществ : учеб. пособие для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2012. – 381 с.

2. Технология пластических масс Под ред. В. В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1985 – 560 с, ил.

УДК 667.633.26.019

Студ. А.С. Соболь, Е.А. Черник

Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько

(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СЛОЖНЫХ НАСЫЩЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

В цепях молекул насыщенных поли- или олигоэфиров нет кратных двойных связей. Насыщенные полиэфиры получают поликонденсацией насыщенных двухосновных кислот (или их ангидридов) с двух- или трехатомными спиртами.