

УДК 674.07 : 667.613

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ В СТИРОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Л. А. ЯРЕМЧУК, В. В. ХОХРЯКОВА, Я. В. ДУДА

Львовский лесотехнический институт

Известно [1], что при отверждении стиролсодержащих полиэфирных составов получают липкие покрытия, которые невозможно применять в мебельном производстве. Причиной служит реакция взаимодействия растворенного кислорода с генерируемыми радикалами стирола. В результате образуется гидроперекись, которая в условиях сушки полиэфирных лаков не разлагается [5].

Для защиты поверхностного слоя стиролсодержащих полиэфирных покрытий от воздействия кислорода воздуха обычно используют раствор парафина в стироле (ТУ6—10—984—78). Продолжительность образования защитной пленки парафина составляет 5...10 мин, что ограничивает возможность применения ускоренных способов отверждения полиэфирных лаков, например, ПЭ-265, ПЭ-246, ПЭ-2121.

С целью сокращения времени предварительной выдержки и возможности применения серийных лаков на линиях отделки были проведены экспериментальные работы по подбору более эффективной всплывающей добавки. В качестве объектов исследования взяты модифицированные высокодисперсные кремнеземы на основе пирофорной двуокиси кремния марок АДЭГ (ТУ6-01-923—74) и АПСТ (ВТУ 1627—79).

Кроме того, совместно с Калушским опытным производством ИХП АН УССР нами разработана и опробована специальная добавка КМФ (ТУ 88. УССР 251-15—87 от 20.01.1987 г.).

В качестве отделочных материалов использованы полиэфирные лаки ПЭ-265 (ТУ6-10-1445—80) и ПЭ-246 (ТУ6-10-791—83), представляющие собой 65...67 %-е растворы полиэфирмалеинатфталатной смолы в стироле.

Обработку рабочей рецептуры модифицированных составов на основе лаков ПЭ-265 (ПЭ-246) проводили путем экспериментальной проверки основных параметров, характеризующих реологические свойства лакокрасочных материалов. Исследовано влияние концентрации:

модифицирующей добавки на изменение вязкости, краевого угла смачивания и поверхностного натяжения полиэфирной композиции;
кремнеземной добавки на физико-механические свойства лакового покрытия;
кремнеземной добавки на процесс испарения летучих компонентов из лакового состава.

Сравнительную оценку кинетики процесса испарения летучих компонентов из полиэфирного состава с различной концентрацией добавки проводили на специальной установке с автоматической записью. Характер испарения летучих компонентов из лаков ПЭ-265 и ПЭ-246 оценивали путем регистрации изменения массы заданной навески лака в процессе ее выдержки на стеклянной подложке. Полученные результаты подвергли графическому дифференцированию для количественной оценки скорости испарения.

По результатам обработки экспериментальных данных построена графическая зависимость скорости испарения v от продолжительности выдержки τ (рис. 1). Скорость испарения определяли из выражения [2]

$$v = \frac{M_p}{S\tau},$$

где M_p — потеря массы, г;
 S — площадь покрытия, м².

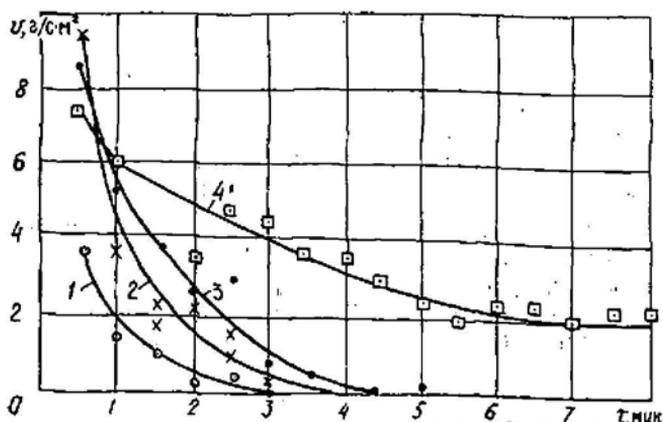


Рис. 1. Испарение легучих компонентов из полиэфирных композиций на основе лака ПЭ-265 при массовом содержании кремнеземной добавки КМФ: 1—1; 2—2; 3—3; 4—композиция с массовым содержанием 1,7—3 %-го раствора парафина в стироле

Из приведенных на рис. 1 данных видно, что при использовании серийной всплывающей добавки на основе парафина необходимое время предварительной выдержки составляет около 6 мин. Применение же кремнеземных добавок марок АПСТ и КМФ позволяет получить защитный слой за 1,0...1,5 мин при массовом содержании 0,75—1,00 полуфабрикатной основы лака.

Опробование модифицированного кремнезема марки АДЭГ положительных результатов не дало.

Поскольку введение защитных добавок может дать загущение полиэфирного состава, то одним из важных критериев при исследовании композиции является ее реодинамическая вязкость. Ее измерение проводили на реовискозиметре Хепплера (ГОСТ 20834—75).

Данные по изменению вязкости в зависимости от концентрации всплывающей добавки приведены на рис. 2.

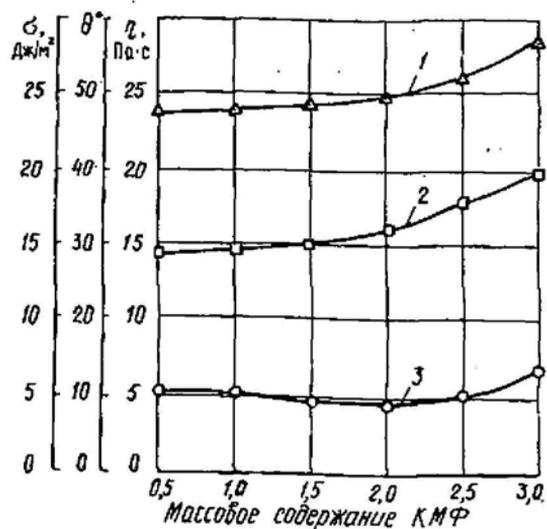


Рис. 2. Реодинамические характеристики полиэфирных лаковых композиций: 1—реодинамическая вязкость η ; 2—краевой угол смачивания θ ; 3—поверхностное натяжение σ

При оценке способностей к нанесению и образованию покрытий в качестве количественных критериев были приняты краевой угол смачивания и величина поверхностного натяжения [3]. Краевой угол смачивания определяли для каждого соотношения всплывающей добавки в лаковой композиции. Радиус и высоту капли измеряли на большом инструментальном микроскопе.

Величину поверхностного натяжения исследуемых полиэфирных составов определяли по отношению к поверхностному натяжению растворителя — стирола ($\sigma_{ж-г}^{20} = 32,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²). Экспериментальные значения приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что массовое содержание всплывающей добавки в лаковой композиции в пределах 0,5—1,0 снижает поверхностное натяжение. Дальнейшее увеличение концентрации всплывающей добавки приводит к постепенному повышению поверхностного натяжения, что ухудшает разлив модифицированного полиэфирного состава.

Фотоотверждение модифицированных лаковых композиций осуществляли под ртутно-кварцевой лампой (ДРТ-1000) в течение 90 с. Получены покрытия с равномерным распределением всплывающей добавки по поверхности отвержденного лакового слоя. Покрытия хорошо поддаются шлифованию и полированию.

Поверхностную твердость получаемых покрытий измеряли твердомером ПМТ-3 (ГОСТ 16-838—71).

Содержание гель-фракции, характеризующее степень завершенности процесса формирования покрытия, определяли по известной методике путем исчерпывающей экстракции ацетоном отвержденных пленок в аппарате Сокслета [4].

Выход гель-фракции и поверхностная твердость лаковых покрытий на основе лака ПЭ-265 представлены в таблице.

Влияние содержания всплывающей добавки на степень отверждения лака ПЭ-265

Показатель	Численное значение показателя при массовом содержании всплывающей добавки					
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Твердость покрытия, МПа	66,2	69,7	72,1	74,3	70,4	69,6
Выход гель-фракции, %	87,5	95,6	96,8	97,1	95,4	90,3

Экспериментальные данные указывают на возможность применения модифицированных кремнеземных добавок марок АПСТ и КМФ в полиэфирных композициях на основе серийных лаков ПЭ-265 и ПЭ-246 при их фотохимическом отверждении на воздухе. Продолжительность образования защитного слоя сокращается до 60...90 с. Отвержденные покрытия после облагораживания соответствуют ОСТ 1327—82.

Однако широкое использование лаковой добавки АПСТ ограничено из-за трудностей при получении модифицированного продукта высокой дисперсности. Технические условия на эту добавку отменены. Технический процесс получения модифицированной добавки КМФ отработан в производственных условиях и организован ее выпуск на Калужском опытном производстве ИХП АН УССР.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэфиры. Строение и свойства.— М.: Химия, 1968.— 254 с. [2]. Волюцкий С. С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров.— Л.: Химия,

1969.— 334 с. [3]. Зимиц А. Д. Адгезия пленок и покрытий.— М.: Химия, 1977.— 342 с. [4]. Карякина М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий.— М.: Химия, 1980.— 216 с. [5]. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфир.— М.: Химия, 1978.— 312 с.

Поступила 28 июня 1989 г.

УДК 676.08¹: 543.257.5

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СТОЧНЫХ ВОДАХ СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. Г. ЛОЙТЕР, Г. В. БОРИСОВ, Н. В. САВОСТЬЯНОВА,
Б. Д. БОГОМОЛОВ

Архангельский лесотехнический институт

Количественное определение серусодержащих компонентов в сточных водах сульфатно-целлюлозных предприятий связано со значительными трудностями. Отсутствуют достаточно простые и чувствительные методы, обеспечивающие быстрый и точный контроль за содержанием токсичных сернистых соединений в сточных водах. Наибольшее распространение приобрели метод потенциометрического титрования [2], позволяющий определять при совместном присутствии сероводород (СВ), метилмеркаптан (ММ) и диметилдисульфид (ДМДС), а также способ раздельного определения указанных компонентов с предварительной их отдувкой [3]. При потенциометрическом титровании конденсатов и сточных вод сульфатно-целлюлозного производства, сильно загрязненных разнообразными примесями, выявлена недостаточная селективность и чувствительность метода. Недостаток методики анализа с отдувкой компонентов — длительность определения и низкая чувствительность.

Широкое распространение в аналитической практике получил метод амперометрического титрования, благодаря достаточно высокой чувствительности, скорости анализа, простоте прибора и возможности в большинстве случаев определять нужный компонент без предварительного отделения других составляющих.

Амперометрический метод определения содержания меркаптогрупп ($-SH$) был предложен Кольтгоффом с сотрудниками [6]; применяли его в основном для нахождения серусодержащих аминокислот, а также меркаптогрупп и дисульфидных связей в биологических субстратах.

Нами была разработана методика определения ММ и ДМДС в сточных водах сульфатно-целлюлозного производства на основе метода амперометрического титрования.

Амперометрическое титрование основано на взаимодействии ММ с раствором азотнокислого серебра. Для индикации конечной точки титрования использовали прибор амперометрического титрования (ПАТ) с вращающимся платиновым электродом и каломельным электродом сравнения, приготовленным по методике [5].

В качестве оптимальной среды для титрования был выбран аммиачный буферный раствор, содержащий 2,5 мл 2,5 М раствора аммиака, 1 мл 1 М раствора нитрата аммония. Более высокие концентрации солей нежелательны по той причине, что увеличение ионной силы раствора повышает растворимость осаждаемого соединения.

Экспериментально было установлено, что площадка диффузионного тока ионов серебра, дающего электродную реакцию, располагается в области потенциалов $+(0,15 \dots 0,25)$ В.