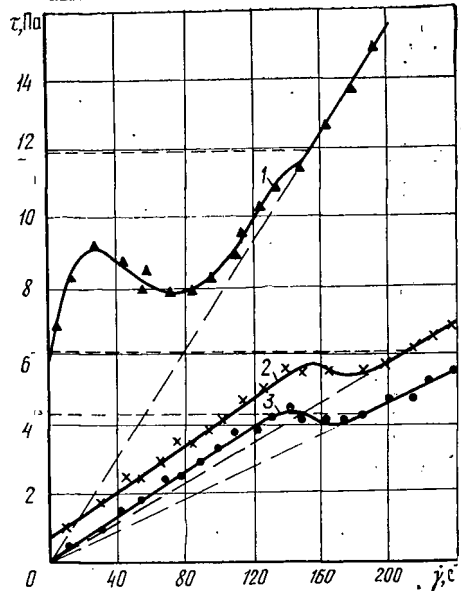


Реологические характеристики волокнистых суспензий: 1 — СФИБ; 2 — СФАБ; 3 — СФАНБ



волокнами много. Наиболее прочную структуру имеет суспензия из СФАНБ, волокна которой менее повреждены (не были подвержены химическому воздействию — отбелке), вследствие чего, на поверхности волокна лигнин присутствует в большом количестве. Реологическая характеристика

СФАНБ отличается от двух других по виду. Кривая имеет две точки перегиба, которые свидетельствуют о наличии в суспензии первичной структуры при низких значениях градиентов сдвига и вторичной — при более высоких. Это указывает на большую прочность структуры суспензии СФАНБ.

Из сказанного выше следует, что на прочность структуры волокнистой суспензии из прошедшей варку и отбелку целлюлозы влияет не только количество, но и «качество» контактов между волокнами. Присутствие лигнина в зоне контакта обуславливает более прочное взаимодействие между волокнами суспензии.

Проведенные на данном этапе исследования с точки зрения оценки воздействия вида технологического процесса на внутреннее структурообразование волокнистых суспензий свидетельствует, что прочность структуры определяется не столько типом варки целлюлозы, сколько химическим воздействием.

Поступила 12 июня 1990 г.

УДК 667.645 : 543.87

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭФИРНЫХ ПОКРЫТИЙ

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

Львовский лесотехнический институт

В течение двух последних десятилетий большое внимание уделяется разработке лакокрасочных материалов с высоким содержанием сухого остатка. В настоящее время при проведении отделочных работ широко используются полиэфирные, полиуретановые, мочевино- и меламиноформальдегидные и другие виды лаков. Отдельное место занимают полиэфирные лакокрасочные материалы, особенности химического строения которых обуславливают возможность их отверждения ускоренными способами (фотохимический, радиационно-химический).

Однако формирование (например фотоотверждение) лаковой пленки за десятки секунд ведет к снижению качества нанесенных покрытий, а именно: эластичности (ГОСТ 25601—80), водостойкости (ГОСТ 21065—75) и адгезионной прочности (ГОСТ 27325—87). Основная причина указанных недостатков — различие в скоростях «сшивки» линейных макромолекул полиэфирной смолы молекулами растворителя-мономера по толщине покрытия [3]. При этом в реакцию полимеризации вступает только часть активных двойных связей, причем наиболее низкая степень превращения компонентов наблюдается у самой подложки.

Решение вопросов интенсификации технологии отделки и повышения качества продукции в мебельном производстве во многом зависит от точности и надежности применяемых методов анализа. Ранее для контроля состава и чистоты лакокрасочных материалов использовали в основном химические способы: определение кислотного и бромного чисел, молекулярной массы растворимой основы лака [4]. Отверждение покрытия оценивали по внешнему виду, поверхностной твердости (ГОСТ 5233—67, ГОСТ 16838—71), выходу гель-фракции [2] и стойкости покрытий к воздействию переменных температур (ГОСТ 19720—74).

Представляет интерес исследовать структуру отвержденных полиэфирных покрытий, наличие непрореагировавших двойных связей и остаточного мономера методами газожидкостной хроматографии, полярографии и ИК-спектроскопии [5].

В качестве объекта исследования выбраны фотоотверждаемые полиэфирные композиции, состоящие из стиролсодержащего лака ПЭ-265 (ТУ 6-10-1445—80) и фотоинициатора 2,2-диметокси-2-фенилацетофенона (ТУ 6-09-14-2424—83).

Фотополимеризующиеся полиэфирные компоненты наносили аппликатором на предметное стекло (толщина слоя 200 ± 10 мкм) и отверждали под ртутно-кварцевой лампой высокого давления ДРТ-1000 в течение 60...90 с. Твердые пленки измельчали и взвешивали на аналитических весах. Подготовленные образцы использовали в одной серии опытов для получения ацетоновых экстрактов, в другой — для определения, выхода гель-фракции. Параллельно снимали ИК-спектры лаковых пленок на спектрофотометре ИКС-29. Качественный и количественный анализ ацетоновых экстрактов проводили параллельно на хроматографе ЛХМ-80 и полярографе М7-2000. Методики анализов описаны в работах [1, 6].

Массовую долю свободного стирола в ацетоновом экстракте определяли по калибровочному графику, полученному с помощью полярографии, поскольку стирол восстанавливался на ртутном капельном электроде, образуя на фоне 0,175 н. раствора C_4H_9I в 75 %-м диоксане полярографические волны с потенциалом $E_{1/2} \approx 2,4$ В.

Хроматографически массовую долю свободного стирола в отвержденной пленке находили методом внутреннего стандарта (толуол) с применением пламенно-ионизационного детектора. Для разделения компонентов экстракта в качестве неподвижной фазы использовали 1, 2, 3-трис-(бета-цианэтокси)-пропан на хроматоне N-AW, массовая доля которого составляла 10 % от массы твердого носителя. Длина хроматографической колонки 3 м, применяемая температура разделения 120 °С.

Выход гель-фракции определяли в серии параллельных опытов после экстракции ацетоном в аппарате Сокслета в течение 10 ч.

Полученные данные о выходе гель-фракции и свободного стирола в отвержденной пленке в зависимости от массовой доли фотоинициатора представлены в таблице.

Из таблицы видно, что расхождения в результатах анализов, полученных методами полярографии и газожидкостной хроматографии, находятся в пределах ошибки опыта (15...20 %). Область минимального содержания непрореагировавшего стирола при продолжительности облучения под лампой 90 с находится в пределах 2...3 %. Больше всего нерастворимых в ацетоне продуктов (гель-фракция) находится в композициях с массовой долей фотоинициатора около 0,3 %.

Для проведения ИК-спектроскопических исследований использовали отвержденные пленки лака ПЭ-265 толщиной 100, 150, 200, 250, 300 мкм. Спектры лаковых композиций и соответствующих отвержденных образцов снимали в области пропускания $4000...400$ см⁻¹. Контроль за структурными изменениями в полиэфирных составах

Массовая доля фотоинициатора, %	Выход гелевой фракции, %	Массовая доля свободного стирола, %, в полиэфирных покрытиях фотохимического отверждения, найденная методом		
		газо-жидкостной хроматографии	полярографии	МК-спектроскопии
0,2	77,0	7,4	6,3	7,6
0,3	97,2	2,4	2,9	3,5
0,4	88,5	3,0	3,3	4,1
0,5	83,8	5,1	5,4	5,8

осуществляли по следующим полосам поглощения: при $1650 \dots 1615 \text{ см}^{-1}$ — для валентных колебаний двойной углеродной связи; 980 см^{-1} для неплоских колебаний СН-группы в транс- $\text{RCH}=\text{CHR}'$; при $3450 \dots 3400 \text{ см}^{-1}$ для гидроксильной группы.

При расшифровке ИК-спектров установлено наличие в отвержденной полиэфирной пленке свободной стирольной ненасыщенности в пределах $3 \dots 7 \%$ (в зависимости от массовой доли инициатора и времени облучения). При этом в реакцию сополимеризации вступает не менее 95% двойных фумаратных связей, что подтверждает оптимальный состав реакционной смолы и стирола в исходном лаке.

На основе математической обработки данных ИК-спектроскопии и технологического регламента смолы ПЭ-265 вычислена средняя длина поперечных связей между линейными полиэфирмалеинатными макромолекулами в сетчатой структуре, составившая $1,25 \pm 0,20$ длины стирольного звена.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что применение физико-химических методов анализа, особенно газожидкостной хроматографии, позволяет быстро оценивать степень превращения исходных компонентов в полиэфирных лаках. Поскольку время удержания стирола на хроматографической колонке невелико и в зависимости от ее длины может составлять $2 \dots 5$ мин, метод газовой хроматографии является наиболее приемлемым для заводских лабораторий.

Разработанные методики можно использовать для контроля технологических процессов ускоренной сушки стиролсодержащих полиэфирных композиций в мебельном производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Дуда Я. В., Яремчук Л. А., Черняков Э. А. Определение свободного стирола в лаковых покрытиях фотохимического отверждения // Лесн. хоз-во, лесн., бумаж. и деревообраб. пром-сть, — 1987. — Вып. 18. — С. 91—93. [2]. Карякина М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. — М.: Химия, 1977. — 239 с. [3]. Клабан И. Степень отверждения ненасыщенных смол и слоистых стеклопластиков на их основе // Тез. докл. конф. «Армированные пластмассы-71», 18—20 мая 1971 г. — Карловы Вары, 1971. — С. 48—49. [4]. Лаки, краски и вспомогательные материалы. Ч. 1. — М.: Изд-во стандартов, 1974. — С. 127—142. [5]. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. — М.: Химия, 1964. — 557 с. [6]. Раздельное определение стирола и α -метилстирола в смесях: (Заключ. отчет о НИР) ВНИИ монокристаллов. — № 62—45. — 1962. — 28 с.

Поступила 28 ноября 1990 г.

УДК 676.084.2 : 678.04

**ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ
В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛАСТОМЕРОВ***А. Я. БОРЗЕНКОВА, Р. И. ДАШЕВСКАЯ, Г. К. ТРЕННИКОВА,
И. В. ЕЛЬКАНОВИЧ*

Белорусский технологический институт

В современной технологии переработки эластомеров широко применяют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) по одному из двух направлений: как антиадгезионные агенты для каучуков и невулканизированных резиновых смесей, предупреждающие их самослипание и прилипание к другим материалам за счет образования поверхностного адсорбционного слоя [2, 8], и как добавки, улучшающие перерабатываемость и технические свойства эластомерных композиций [6]. Однако характерный для последних лет острый дефицит и недостаточная, с точки зрения прогрессивного производства, эффективность многих синтетических ПАВ обуславливают актуальность их замены на более доступные продукты, по своим свойствам соответствующие требованиям отрасли.

Доступность и поверхностная активность лигносульфонатов (ЛСТ) послужили основанием для оценки их применимости в технологических процессах изготовления и переработки резиновых смесей. Ранее была установлена [4, 9] и подтверждена в производственных условиях перспективность использования ЛСТ с целью частичной замены вторичных алкилсульфатов натрия C_{8-16} (товарная форма — моющие вещества «Прогресс», «Типол»), представляющих собой основной компонент антиадгезивов для шинных резиновых смесей. В то же время механизм совместного действия ЛСТ и алкилсульфатов до настоящего времени не выяснен, не выявлены свойства комбинаций ЛСТ с другими ПАВ, совершенно не исследована возможность модификации с помощью ЛСТ свойств резиновых смесей и вулканизаторов.

В данной работе проведено сопоставление антиадгезионного действия ЛСТ, алкилсульфатов и бинарных комбинаций этих ПАВ с параметрами, характеризующими адсорбцию из соответствующих водных растворов, оценена целесообразность сочетания ЛСТ с алкил- и алкилбензолсульфонатами, используемыми для предупреждения слипания резиновых смесей [7], а также изучено влияние добавок твердых ЛСТ на различные показатели физико-механических свойств эластомерных композиций.

Антиадгезионные свойства исследуемых ПАВ оценивали по сопротивлению расслаиванию σ_p резиновой смеси на основе цис-1,4-полиизопрена СКИ-3. Образцы в виде полос предварительно обрабатывали растворами ПАВ, высушивали на воздухе, дублировали и термостатировали под нагрузкой. Об адсорбции на границе резиновая смесь — раствор судили по значениям косинуса краевого угла смачивания $\cos \theta$, на границе раствор — воздух заключали по значениям поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{ж.г}$. Методики определения σ_p и $\cos \theta$ соответствовали опубликованным ранее [8], $\sigma_{ж.г}$ измеряли по методу Ребиндера [10].

Изучение ЛСТ в качестве ингредиента эластомерных композиций проводили в рецептуре двух резиновых смесей: № 1 — модельной на основе натурального каучука; № 2 — протекторной на основе бутадиен-стирольного сополимера СКС-30 АРКМ-15. Показатели физико-механических свойств резиновых смесей и вулканизаторов определяли с помощью стандартных методов.