

ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ ФРАКЦІЙ C₉ ТА ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ

© Кічура Д.Б., 2011

Наведено одержання композиційних матеріалів на основі реакційноздатних олігомерів. Вивчено впливу температури та тривалості структурування, а також типу затверджувача на механічні і фізико-хімічні характеристики одержаних композицій. Встановлено основні закономірності перебігу процесу, а також можливість залучення дешевої вихідної сировини.

Ключові слова: композиційні матеріали, реакційноздатні олігомери.

In this paper an approach to obtained compositions materials on the base of reactivity oligomers. The influence of the temperature, time of structures, and the type of the sanctions on the mechanical, physical and chemical characteristics synthetized coatings. The major features of the process have been determined and recommendation for a production with of new protective polymer compositions.

Key words: composition materials, reakciynozdatni oligomers.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Сьогодні доволі нагальною є проблема захисту існуючого металофонду від корозії, втрати від якої становлять мільйони тонн металу щорічно. На існуючих нафтопереробних комплексах України є значна кількість продуктів вторинної переробки нафти та її фракцій, якщо застосовувати процеси олігомеризації можна отримати вуглеводневі олігомери, які міститимуть у своїй структурі функціональні групи. Залежно від вихідної сировини та умов процесу вихід і вуглеводневий склад окремих фракцій рідких продуктів крекінгу чи піролізу нафти сильно відрізняється. Незважаючи на це, з таких побічних продуктів можна синтезувати вуглеводневі олігомери із заданим спектром властивостей.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Епоксидні смоли, як правило, мономерні чи олігомерні сполуки, що містять у молекулі не менше двох епоксидних (оксиранових, α -оксиранових) груп, за рахунок яких відбувається утворення просторових полімерів. Залежно від розміщення замісника розрізняють похідні оксиду етилену (α -оксидний цикл), гліцидилові похідні та циклоаліфатичні епоксиди [1]. Такі сполуки легко реагують як з нуклеофільними, так і з електрофільними реагентами. Різноманітні галузі промисловості України споживають велику кількість дорогих та дефіцитних продуктів, до яких можна зарахувати й епоксидні смоли (ЕС). Їх заміна на дешеві та доступні синтетичні аналоги має важливе народно-господарське значення. До таких аналогів належать низькомолекулярні вуглеводневі олігомери відомі ще під назвою нафтополімерні смоли (НПС), які одержують з дешевої нафтохімічної сировини [2, 3]. Епоксидні лакофарбові матеріали мають комплекс цінних властивостей: висока адгезія до металічних та неметалічних поверхонь, стійкість до дії води, лугів. Кислот, іонізуючого випромінювання, незначна пористість та водопоглинання, а також високі діелектричні властивості, тому їх використовують для одержання хімічностійких електроізоляційних та теплостійких покриттів [4, 5].

Мета роботи: застосування вуглеводневих олігомерів, так званих НПС, для одержання полімерних композиційних матеріалів з захисними властивостями.

Експериментальна частина. Дослідження сумісності та взаємодії ЕС та НПС застосовували метод інфра-червона спектроскопії (ІЧС), диференційно-термічний (ДТА) й термогравіметричний (ТГА) аналізи. Адгезійні властивості, водо- та хімічну стійкість покриттів визначали згідно відомих методик.

Обговорення результатів. Висока активність епоксидних груп по відношенню до електро- та нуклеофільних реагентів дозволила розробити різноманітні затверджуючі системи ефективні в широкому діапазоні. За механізмом дії всі затверджувані поділяють на дві групи: зшиваючі – це сполуки з функціональними групами здатними реагувати, та каталітичні – тривимірна структура утворюється за рахунок реакції полімеризації з розкриттям епоксидного циклу. Композиції готували методом холодного твердіння як затверджував використовували етилендіамін (ЕДА) та поліетилеполіамін (ПЕПА). При взаємодії епоксидіанової та нафтополімерної смол виникають теплові ефекти. Для досліджень використовували НПС синтезовані в оптимальних умовах шляхом хімічної модифікації хімічної модифікації готових НПС, одержаних на основі фракції С₉ РПП дизельного палива та радикальної коолігомеризації з малеїновим ангідридом (МА), акриловою кислотою (АК) та диалілфталатом (ДАФ). Композиції отримували при температурі 353–363 К 3 год, при кімнатній температурі 293–298 К 24–36 год, додатково застосовували термообробку при 333 К протягом 2–4 год.

Для малеїнізованих нафтополімерних смол на кривих ДТА ідентифіковано два ендотермічні піки: в області температур 303...473 К та 473...535 К. Перший пік відноситься до температури скловання полімеру та відповідає переходові молекул у в'язко-текучий стан, а другий характеризує процес плавлення смол. Температури вершин цих піків для різних МНПС якісно добре співвідносяться з температурами розм'якшення останніх. Більша глибина другого піку для коолігомерних НПС, очевидно, зумовлена випаровуванням при цих же температурах низькомолекулярних рідких фракцій, яких дана смола містить найбільшу кількість. Це підтверджується також помітним збільшенням швидкості втрати маси в цьому ж діапазоні для НПС синтезованих радикальною коолігомеризацією, що простежується піком на її ДТГ-кривій при 543 К.

Екзотермічні піки на кривих ДТА в районі 543–578 К, очевидно, належать до процесів термоокислювальної деструкції модифікованих НПС, так як при цих же температурах з'являються піки на кривих зміни втрат маси та температури початку деструкції (температури 5 %-ої втрати маси зразків) всіх малеїнізованих НПС є нижчими від температур вершин цих піків. Виходячи з незначної висоти піків на ДТГ-кривих та залежності висоти піків ДТА від ступеня малеїнізації НПС можна припустити, що при цих температурах відбувається, в основному, окислення та деструкція ангідридних груп НПС.

При температурах, вищих від 623 К, починається розклад основних полімерних структур НПС, розрив хімічних зв'язків різної природи та енергетики, що характеризується глибокими ендотермічними піками на кривих ДТА, яким відповідають значні втрати маси зразків. Роздвоєння піків ДТГ-кривих функціоналізованих НПС III та VI свідчить про складніший характер їх деструкції, оскільки вони містять найбільше функціональних груп.

Згідно з даними ТГА, найнижчу термостійкість має коолігомерна НПС з карбоксильними групами (АК) внаслідок присутності в її складі більшої кількості непрореагованих рідких фракцій. Аналогічну прямопропорційну залежність термостійкості НПС від її молекулярної маси та температури розм'якшення. Загалом при малеїнізації термостійкість НПС знижується пропорційно до кількості введеного МА. Так, для немодифікованої НПС – I температура початку деструкції становить 543 К, а для функціоналізованих НПС II, III, VI – 463, 443, 413 К.

Відомо, що антикорозійні властивості полімерних покриттів визначаються здатністю гальмувати дифузію молекул води, кисню та корозійноактивних іонів через об'єм полімеру до сталевій підкладки, а також адгезійною взаємодією на міжфазній поверхні. Найбільш активним і легкопроникним в покриття реагентом є вода. Під час витримки полімерних плівок у водному середовищі відбувається адсорбція середовища на поверхні полімеру, дифузія його в об'ємі

полімеру, хімічна взаємодія з нетривкими зв'язками, вимивання та розчинення незв'язаних і низькомолекулярних складових. Молекули води дифундують в полімер першими та вже по утворених ними шляхах рухаються корозійноактивні іони (Cl^- , SO_4^{2-} і т. п.). Зміна маси плівок у воді та водних розчинах кислот і лугів є наслідком цих процесів і може бути однією з важливих характеристик оцінки захисних властивостей покриттів.

Для встановлення впливу нафтополімерного модифікатора на водо- та хімічну стійкість антикорозійних епоксинафтополімерних покриттів досліджували покриття на основі двокомпонентних композицій різного складу в нейтральному, кислому та лужному середовищах. Смоли були взяті з використанням як модифікаторів АК, МА і ДАФ композиції ІІ, ІІІ і VI, відповідно, як твердник використовували ЕДА і ПЕПА.

Як видно з результатів, табл. 1 і 2, отримані покриття відрізняються хорошою стійкістю в агресивних середовищах. Причому для коолігомерних НПС спостерігається дещо вища стійкість синтезованих композиційних матеріалів.

Таблиця 1

**Залежність водо- та хімічної стійкості
композицій ЕС і модифікованої НПС з ЕДА та ПЕПА як твердниками**

Композиція	Хімічна стійкість, діб			
	H_2O	H_2SO_4	KOH	CH_3COOH
I	> 30 / > 30	> 30 / > 30	> 30 / > 30	25 / > 30
II	> 30 / > 30	> 30 / > 30	> 30 / > 30	25 / > 30
III	> 30 / > 30	> 30 / > 30	> 30 / > 30	25 / > 30
VI	> 30 / > 30	> 30 / > 30	> 30 / > 30	25 / > 30

Таблиця 2

**Залежність водо- та хімічної стійкості
композицій ЕС і коолігомерних НПС з ЕДА та ПЕПА як твердниками**

Композиція	Хімічна стійкість, діб			
	H_2O	H_2SO_4	KOH	CH_3COOH
I	> 30 / > 30	> 30 / > 30	25 / > 30	25 / > 30
II	> 30 / > 30	> 30 / > 30	25 / > 30	25 / > 30
III	> 30 / > 30	> 30 / > 30	25 / > 30	25 / > 30
VI	> 30 / > 30	> 30 / > 30	25 / > 30	25 / > 30

Вміст гель-фракції для смол синтезованих різними методами згідно з одержаними експериментальними даними свідчить, що модифіковані НПС мають більший вміст гель-фракції, ніж коолігомерні. Для того, щоб визначити як впливає природа затверджувача на якість композиції застосовували: ЕДА та ПЕПА. При використанні ПЕПА в усіх досліджуваних випадках епоксиполімерні композиції відрізняються вищим вмістом гель-фракції (див. рис. 1, 2).

Композиції синтезовані з використанням коолігомерних НПС мають меншу твердість, ніж такі самі композиції синтезовані за допомогою модифікованих тими самими модифікаторами НПС. Встановлено, що твердість для модифікованих НПС – 0,89–0,95 відн. од., а для коолігомерних – 0,77–0,87 відн. од. Менший вміст гель-фракції та твердість отриманих композицій на основі коолігомерних вуглеводневих олігомерів можна пояснити їх підвищеною ненасиченістю та відповідно менш впорядкованою структурою самого олігомеру.

На основі проведених експериментальних досліджень запропоновано хімізм багатостадійного процесу, який призводить до утворення просторово зшитих тривимірних продуктів. Додаткова обробка таких полімерних композиційних матеріалів при 313–333 К протягом 1–3 год підвищує вміст зшитих структур, а також водо- та хімічну стійкість на їх основі за рахунок додаткової взаємодії функціональних груп, що були не задіяні в процесі тверднення.

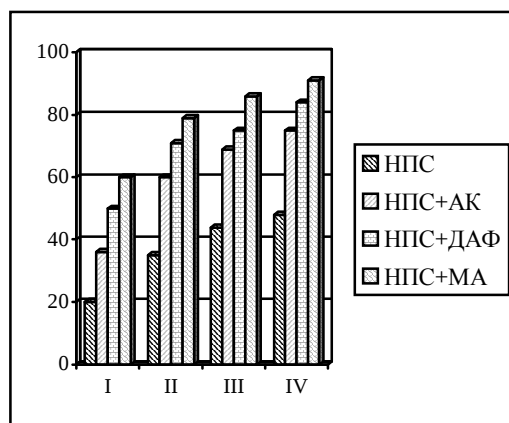
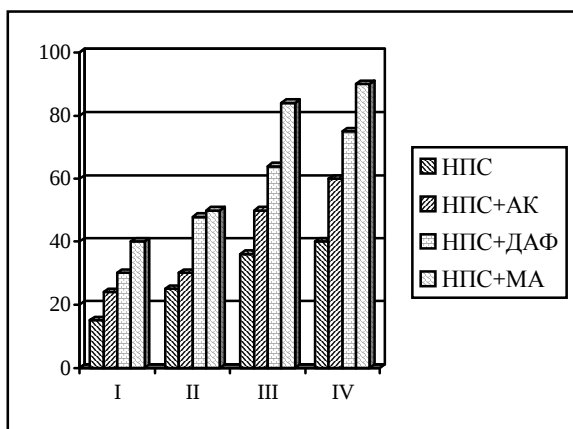


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракції від часу типу вуглеводневого олігомери для коолігомерних і модифікованих НПС з ЕДА:
I – НПС, II – НПС+АК, III – НПС+ДАФ, IV – НПС +МА

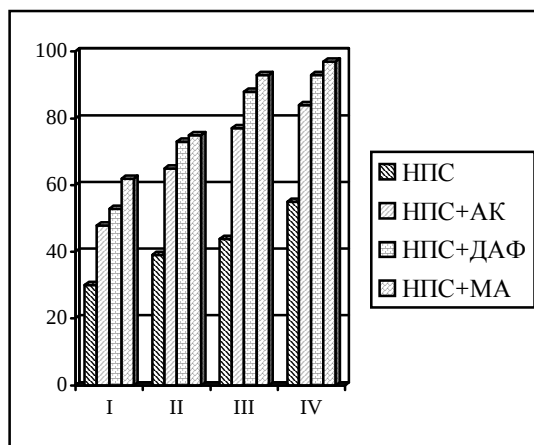
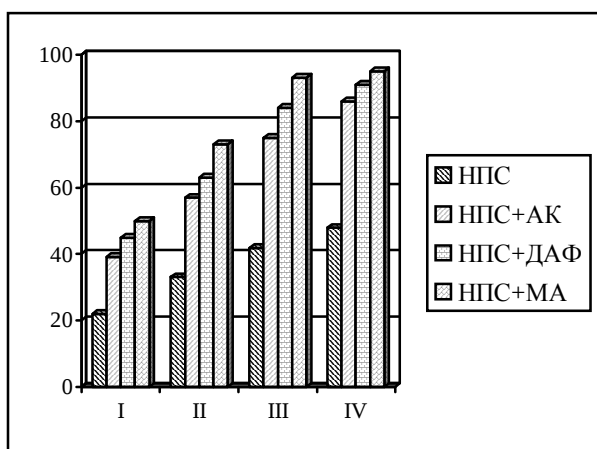


Рис. 2. Вплив типу олігомери на вміст гель-фракції епоксинафтополімерних композицій з ПЕПА для коолігомерних і модифікованих НПС:
I – НПС, II – НПС+АК, III – НПС+ДАФ, IV – НПС +МА

Висновки. Отже, в результаті проведених досліджень встановлено, що епоксинафтополімерні композиції характеризуються високою тривкістю в нейтральних, кислих та лужних середовищах. Водно- та хімістійкість підвищується зі зростанням кількості функціоналізованої НПС в композиції та ступеня її функціоналізації. Встановлено можливість застосовування таких композицій, як плівкоутворювальних компонентів, що мають виражені антикорозійні захисні властивості.

1. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1989. – 480 с. 2. Бекирова Л. Нефтеполимерные смолы в СНГ // Лакокрасочные материалы. – 2008. – № 3. – С. 88–95. 3. Думский Ю.В., Черединова Г.Ф., Думский С.Ю., Попов Ю.В., Бутов Г.М. Нефтеполимерные смолы для лакокрасочной промышленности: вчера, сегодня, завтра // Тезисы докладов 8-й Междунар. научн.-практ. конф. «Лаки и краски 2004: состояние и тенденции развития». – М., 2004. – С. 29. 4. Кичура Д.Б., Курташ Ю.А., Пух З.Г. Технологии получения углеводородных олигомеров // Тез. докл. Междунар. научн.-практ. конф. «Нефтегазопереработка – 2010», 26 мая 2010 г. - Уфа., 2010. - С. 69-70. 5. Новаков И.А., Ваниева М.А. Особенности получения и свойства новых материалов из полимеризирующихся мономер-полимерных систем, содержащих акрилатные олигомеры // Сборник статей X Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров. - Волгоград., 2009. - С. 206–229.