

УДК 678. 747

Д.Б. Кічура

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ЗАСТОСУВАННЯ АНГІДРИДВІСНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ У КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

© Кічура Д. Б., 2013

Одержано композиційні матеріали на основі ангідридвісних вуглеводневих олігомерів. Вивчено вплив температури й тривалості процесу структурування та типу твердника на механічні та фізико-хімічні показники отриманих композицій. Встановлено основні закономірності проведення процесу, а також можливість залучення дешевої вихідної сировини.

Ключові слова: вуглеводні олігомери, полімерні композиційні матеріали.

This paper discusses obtaining composition materials on the base of anhydride-containing hydrocarbon oligomers. The influence of the temperature, structuring time, and hardener type on the mechanical, physical and chemical characteristics of the synthesized compositions. The main regularities of the process, as well as possibilities of the cheap original stock utilization have been determined.

Key words: carbohydrate oligomers, polymer composite materials.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Проблема захисту існуючого металофонду від корозії, втрати від якої становлять мільйони тонн металу щорічно, – доволі актуальна проблема в останні роки, яку ніяк не вирішують. На існуючих нафтопереробних комплексах України накопичилась велика кількість продуктів вторинної переробки нафти та її фракцій. Застосовуючи процеси олігомеризації, синтезують вуглеводневі олігомери (ВО), піддаючи їх модифікації малеїновим ангідридом, з'являються функціональні групи. Залежно від вихідної сировини та умов процесу вихід і вуглеводневий склад окремих фракцій рідких продуктів крекінгу чи піролізу нафти дуже відрізняється. Незважаючи на це, з таких

побічних продуктів можна синтезувати вуглеводневі ангідридвмісні олігомери з певним спектром властивостей.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Епоксидні смоли залежно від розміщення замісника розрізняють як похідні: оксиду етилену (α -оксидний цикл), гліцидилові та циклоаліфатичні [1]. Епоксиди легко реагують як з нуклеофільними, так і з електрофільними реагентами, за рахунок того, що містять у молекулі не менше двох епоксидних (оксиранових, α -оксиранових) груп, за рахунок яких і відбувається утворення просторових полімерів. В Україні споживають чималу кількість дорогих та дефіцитних продуктів, до яких належать й епоксидні смоли (ЕС), тому їх заміна на дешеві й доступні синтетичні аналоги має важливе значення. Саме таким аналогом можуть бути низькомолекулярні вуглеводневі олігомери, а ще краще, якщо такі олігомери функціоналізовані, тобто містять у своїй структурі: ангідридні, карбоксильні, гідроксильні та інші групи [2, 3]. Епоксидні лакофарбові матеріали мають комплекс цінних властивостей: високу адгезію до металічних та неметалічних поверхонь, стійкість до дії води, лугів, кислот, іонізуючого випромінювання, малу пористість і водопоглинання, а також високі діелектричні властивості, саме тому на їх основі одержують захисні покриття: електроізоляційні, хімічностійкі, теплостійкі тощо [4, 5].

Мета роботи – застосувати ангідридвмісні вуглеводневі олігомери для одержання полімерних композиційних матеріалів із захисними властивостями.

Експериментальна частина. Дослідження сумісності та взаємодії ЕС та ВО проводили, застосовуючи інструментальні методи аналізу: інфрачервону спектроскопію (ІЧС), диференційно-термічний (ДТА) й термогравіметричний (ТГА) аналізи, адгезійні властивості, водо- та хімічну стійкість покриттів визначали за відомими методиками.

Обговорення результатів. Активність епоксидних груп стосовно електро- та нуклеофільних реагентів дає змогу розробити різноманітні затверджувальні системи, ефективні в широкому діапазоні досліджень. За механізмом дії усі затверджувачі поділяють на дві групи: зшивачі – це сполуки з функціональними групами, здатними реагувати, та каталітичні, – тривимірна структура яких утворюється за рахунок реакції полімеризації з розкриттям епоксидного циклу. Композиції готували методом холодного тверднення. Як твердники запропонували етилендіамін (ЕДА) та поліетилеполіамін (ПЕПА). Для експериментальних досліджень використовували ВО синтезовані модифікацією малеїновим ангідридом як готових ВО, так і безпосередньо вихідної сировини, в оптимальних умовах, з найкращими фізико-хімічними характеристиками. Вивчали водотривкість вільних плівок на основі епоксивуглеводневих композицій з різним співвідношенням компонентів (сума ЕД та ВО становила 100 мас.%). Кінетика водопоглинання показана на прикладі композиції ЕД-20 та ВО і для решти композицій у якісному плані є подібною: у перші 3...5 діб експозиції приріст маси зразків становить 0,10...0,15 мас.% на добу, впродовж наступних 30...50 діб швидкість сорбції води епоксивуглеводневими плівками зменшується до 0,010...0,015 мас.% і після 80...100 діб витримки настає так зване рівноважне поглинання, коли кількість сорбованої води відповідає кількості десорбованої та втраті маси полімеру. Найнижчі значення водопоглинання має композиція зі співвідношенням ЕД-20/ВО, що дорівнює 25/75, з підвищенням малеїнізації ВО водопоглинання зменшується (рис. 1). Подібна залежність зберігається для втрат маси епоксивуглеводневих композицій після витримки у воді. Зниження поглинання та втрат маси прямо пропорційні до малеїнізації ВО, тобто знижуються зі зростанням ступеня малеїнізації останніх; чим більше містить ВО ангідридних груп, тим глибше проходить реакція її взаємодії з епоксидною складовою й тим менше залишається незв'язаних компонентів, які можуть вимиватися під час витримки.

Рівноважне поглинання на відміну від втрат маси прямо пропорційно залежить від ступеня малеїнізації ВО. Підвищення поглинання зі збільшенням кількості малеїнового ангідриду у

структурі ВО від 5 до 15 % мас. зумовлено полярністю ангідридних груп, завдяки якій вони здатні утворювати так звані водневі зв'язки з молекулами води, через що дещо знижують гідрофобність ВО. Це підтверджується також додатними значеннями втрат маси для глибокомалеїнізованих ВО-II та ВО-III за їх високих концентрацій. Молекули води, взаємодіючи з ангідридними групами, частково розкривають їх з утворенням карбоксильних груп і в такий спосіб хімічно зв'язуються з іншими елементами композиції та повністю не видаляються після сушіння.

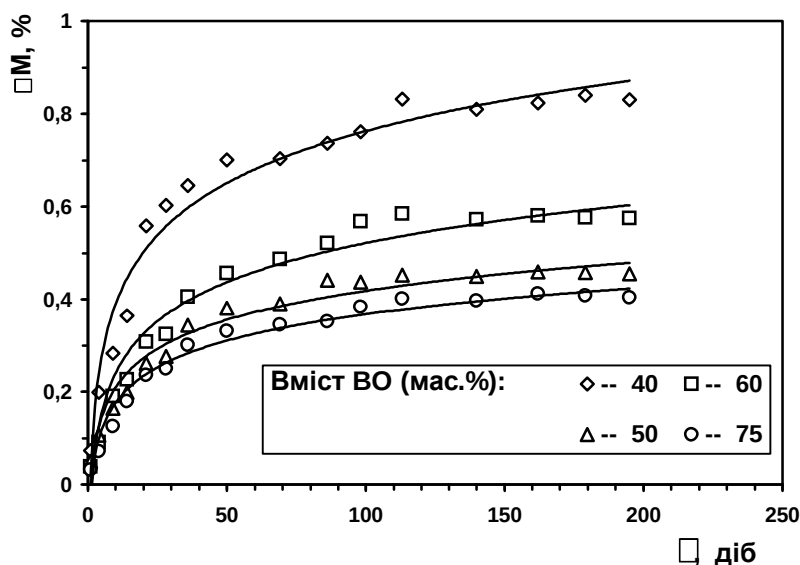


Рис. 1. Залежність водопоглинання від часу витримки плівок епоксивуглеводневих композицій з різним вмістом ВО

Для малеїнізованих ВО на кривих ДТА ідентифіковано два ендотермічні піки: в області температур 303...473 та 473...535 K. Перший пік належить до температури склування полімеру та відповідає переходові молекул у в'язко-текучий стан, а другий характеризує процес плавлення смол. Температури вершин цих піків для ВО різної малеїнізації якісно добре співвідносяться з температурами розм'якшення останніх. Більша глибина другого піка для коолігомерних ангідридвмісних ВО, очевидно, зумовлена випаровуванням за цих самих температур низькомолекулярних рідких фракцій, яких ця смола містить найбільшу кількість. Це підтверджується також помітним збільшенням швидкості втрати маси у цьому самому діапазоні для ВО синтезованих радикальною коолігомеризацією, що простежується піком на її ДТГ-кривій за температури 543 K. Екзотермічні піки на кривих ДТА в районі 543...578 K, очевидно, належать до процесів термоокислювальної деструкції модифікованих НПС, оскільки при цих самих температурах з'являються піки на кривих зміни втрат маси та температури початку деструкції (температури 5 %-ї втрати маси зразків) усіх малеїнізованих ВО, що є нижчими від температур вершин цих піків. Виходячи з незначної висоти піків на ДТГ-кривих та залежності висоти піків ДТА від ступеня малеїнізації ВО можна припустити, що за цих температур відбувається переважно окислення та деструкція ангідридних груп ВО. За температур, вищих від 623 K, починається розклад основних полімерних структур ВО, 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 ангідридвмісних ВО III та IV свідчить про складніший характер їх деструкції, оскільки вони містять найбільше функціональних груп.

Вміст гель-фракції для смол, синтезованих різними методами згідно з отриманими 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 (рис. 3, 4). Композиції, синтезовані з використанням коолігомерних ВО, мають меншу твердість, ніж такі самі синтезовані модифікацією готових ВО малеїновим ангідридом у кількості 5 ... 15 % мас. Твердість зростає з підвищенням кількості як малеїнового ангідриду у структурі ВО, так і для модифікованих ВО зі ступенем малеїнізації 15 – 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 ВО пояснюється їх підвищеною ненасиченістю та відповідно менш впорядкованою структурою самого олігомеру.

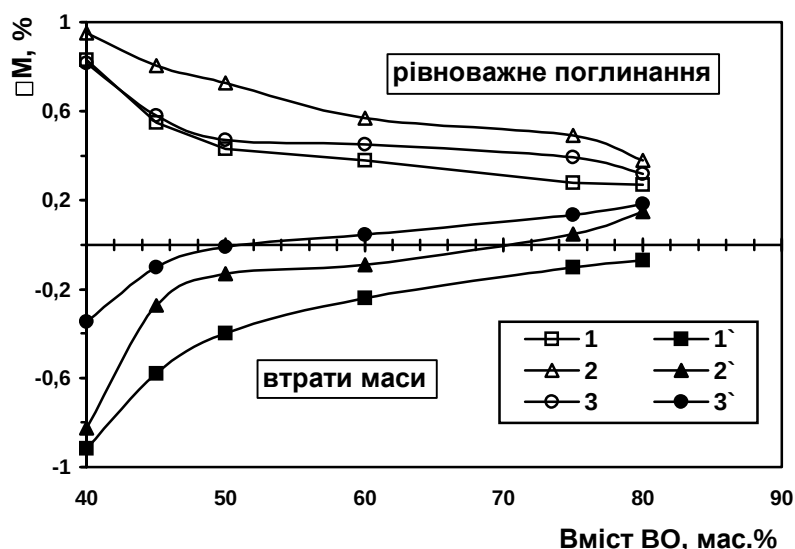


Рис. 2. Залежність рівноважного водопоглинання (1, 2, 3) та втрат маси (1', 2', 3') плівок епоксивуглеводневих композицій від вмісту в них ВО-I (1, 1'); ВО-II (2, 2'); ВО-III (3, 3')

На основі проведених експериментальних досліджень запропонований хімізм багатостадійного процесу, який призводить до утворення просторово зшитих тривимірних продуктів. Додаткова обробка таких полімерних композиційних матеріалів за температури 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 у процесі тверднення.

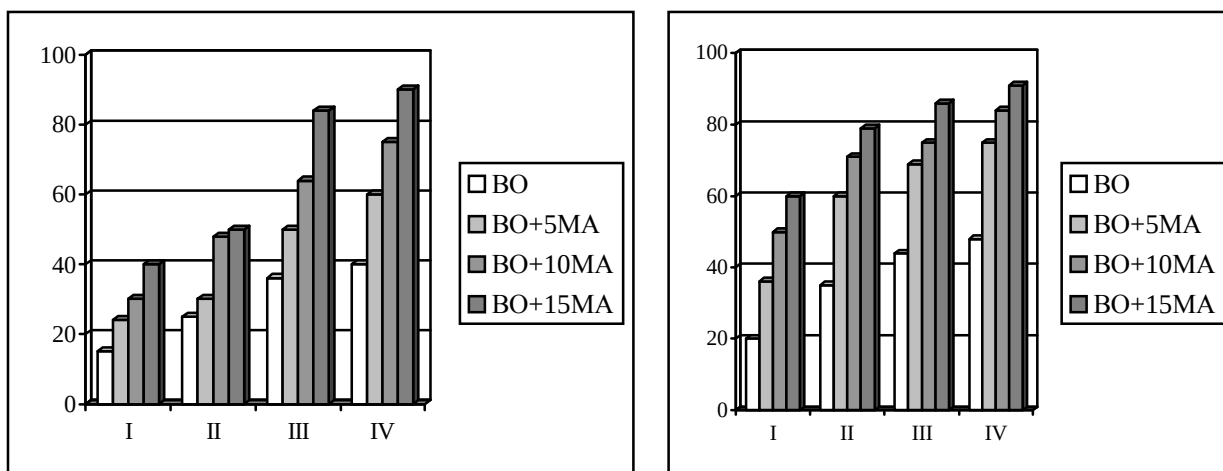


Рис. 3. Залежність вмісту гель-фракції від часу типу вуглеводневого олігомеру для коолігомерних і модифікованих ВО з ЕДА та різною кількістю малеїнізації ВО у % мас.

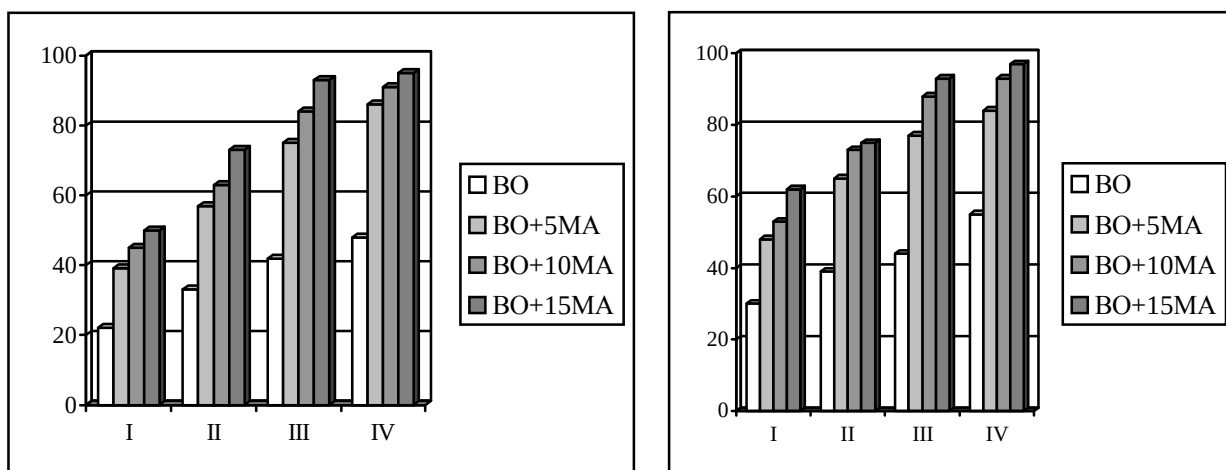


Рис. 2. Вплив типу ВО на вміст гел-фракції епоксивуглеводневих композицій з ПЕПА для коолігомерних і модифікованих ВО з різною кількістю малеїнізації у % мас.

Висновки. Отже, в результаті проведених досліджень встановлено, що епоксивуглеводневі композиції характеризуються високою тривкістю у нейтральних й агресивних середовищах. Водота хімістійкість підвищується зі збільшенням ступеня малеїнізації ВО, а також зростає вміст гел-фракції. Встановлена можливість застосовування ангідридвмісних ВО у композиційних матеріалах, 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., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., Попов Ю.В., Бутов Г.М. Нефтеполимерные смолы для лакокрасочной промышленности: вчера, сегодня, завтра // Тез. докл. 8-й Междунар. научн.-практ. конф. “Лаки и краски 2004: состояние и тенденции развития”. – М., 2004. – С. 29.
4. Кичура Д. Б., Борошович Л. В., Курташ Ю. А., Дидошак Р. О. Синтез пленкообразующих углеводородных олигомеров циклического строения // Сб. тр. IV Междунар. конференц-школы по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры-2011”. – Казань, 2011. – Т.2. – С. 47.
5. Kichura D. B., Pich Z. G., Boroshovuch L. V. Thermal characteristics of epoxy – hydrocarbon coatings // Conference proceedings V International conference “Modern problems of physical chemistry”. – Donetsk, 2011 – С. 136.