

ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ

© Кічура Д. Б., 2014

Описано одержання захисних композиційних матеріалів на основі карбоксил-вмісних 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: вуглеводневий олігомер, акрилова кислота, твердник.

The paper an approach to obtained compositions materials on the base of carboxyl-contained hydrocarbon 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: hydrocarbon oligomer, acrylic acid, sanction.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Під час розвитку сучасної техніки постійно висуваються жорсткі вимоги до полімерних захисних покриттів. Залежно від призначення виробу і конкретних умов експлуатації необхідно, щоб лакофарбові матеріали і системи покриттів на їх основі мали певний комплекс захисних властивостей. Серед них – висока адгезійна міцність, яка зберігається в екстремальних умовах експлуатації, антикорозійність (стійкість до впливів різноманітних агресивних середовищ), атмосферостійкість (вплив кліматичних факторів), можливість тривалої експлуатації таких покриттів тощо. Крім того, вони повинні мати низку декоративних властивостей: колір, блиск, стійкість. Механічна ізоляція металу від агресивного середовища лакофарбовим покриттям залежить від ступеня проникнення такого середовища через плівку (дифузія), а також адсорбція вологи плівкоутворювачем. Процес дифузійного проникнення агресивного середовища через полімерну плівку розділяють на такі етапи: перенос реагентів до поверхні плівки, сорбція їх на цій поверхні, дифузія в плівку, дифузія на зовнішній поверхні плівки, випаровування реагента із зовнішньої поверхні плівки. Одним із факторів, який забезпечує антикорозійні властивості лакофарбових покриттів, є стійкість до води. Розрізняють водостійкість – стійкість покриттів до вологопоглинання і дифузійної проникності; вологостійкість – стійкість до високої відносної вологості повітря за певної температури навколишнього середовища. Методи визначення вологопоглинання ґрунтуються на здатності плівки сорбувати воду. Вологопоглинання оцінюється кількістю води, сорбованої плівкою за заданої температури чи масою сорбованої води, віднесеної до маси плівки. Оцінюючи стан покриттів випробовуваних у рідких агресивних середовищах (воді, розчинах кислот, солей, лугів тощо), фіксують різні види руйнувань: бульбашки, відшарування плівки від підкладки, розчинення плівки.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Захист металофону від корозії, втрати від якої становлять мільйони тонн металу щорічно – актуальна проблема, яка до сих пір не має адекватного вирішення. За допомогою процесів олігомеризації синтезують реакційноздатні вуглеводневі олігомери (РВО) з функціональними групами. Залежно від вихідної сировини та умов процесу вихід і вуглеводневий склад окремих фракцій рідких продуктів крекінгу чи піролізу нафти значно відрізняється [1 – 3]. Сьогодні використовують значну кількість дорогих та дефіцитних продуктів, до яких належать й епоксидні смоли (ЕС), тому їх заміна на дешеві й доступні синтетичні аналоги має важливе значення. ЕС класифікують залежно від розміщення замісника, відтак розрізняють похідні: оксиду етилену (α -оксидний цикл), гліцидилові та циклоаліфатичні [4]. 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 [5, 6]. Епоксидні матеріали мають комплекс цінних властивостей: висока адгезія 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 та інші [7, 8].

Мета роботи. Застосування реакційноздатних вуглеводневих олігомерів з карбоксильними групами для одержання захисних композиційних матеріалів.

Обговорення результатів. Активність епоксидних груп відносно електро- та нуклеофільних реагентів дозволяє розробити різноманітні затверджуючі системи, ефективні в широкому діапазоні досліджень. За механізмом дії всі затверджувачі 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. Як затверджувачі запропонували етилендіамін (ЕДА) та поліетилеполіамін (ПЕПА). Для досліджень використали РВО, синтезовані модифікацією акриловою кислотою як готових ВО, так і безпосередньо вихідної сировини, в оптимальних умовах, з найкращими фізико-хімічними характеристиками. Кінетика водопоглинання показана на прикладі композицій ЕД-20 та РВО, для решти композицій в якісному плані – подібна: у перші 5–9 діб експозиції приріст маси зразків становить до 0,05 мас.% на добу, впродовж наступних 30–50 діб швидкість сорбції води епоксидвуглеводневими плівками зростає до 0,1 мас.% і після 80–100 діб витримки спотерігається рівноважне поглинання, коли кількість сорбованої води відповідає кількості десорбованої та втраті маси полімеру. Найнижчі значення водопоглинання має композиція зі співвідношенням ЕД-20/РВО, яке дорівнює 25/75, з підвищенням кількості кислоти до 15 % мас. водопоглинання зменшується, рис. 1. Подібна залежність зберігається для втрат маси епоксидвуглеводневих композицій після витримки у воді. Зниження поглинання та втрат маси прямопропорційні до ступеня функціоналізації РВО, тобто знижуються зі зростанням кількості карбоксильних груп, чим більше містить РВО таких груп, тим глибше відбувається реакція їх взаємодії з епоксидною складовою й тим менше залишається незв'язаних компонентів, які можуть вимиватися під час витримки.

Рівноважне поглинання, на відміну від втрат маси, прямопропорційно залежить від вмісту функціональних груп РВО. Підвищення поглинання зі збільшенням кількості акрилової кислоти у структурі ВО від 5 до 15 % мас. зумовлено полярністю карбоксильних груп, завдяки якій вони здатні утворювати так звані водневі зв'язки з молекулами води, через що дещо знижують гідрофобність ВО. Молекули води, взаємодіючи з карбоксильними групами, хімічно зв'язуються з іншими елементами композиції та повністю не видаляються після сушіння.

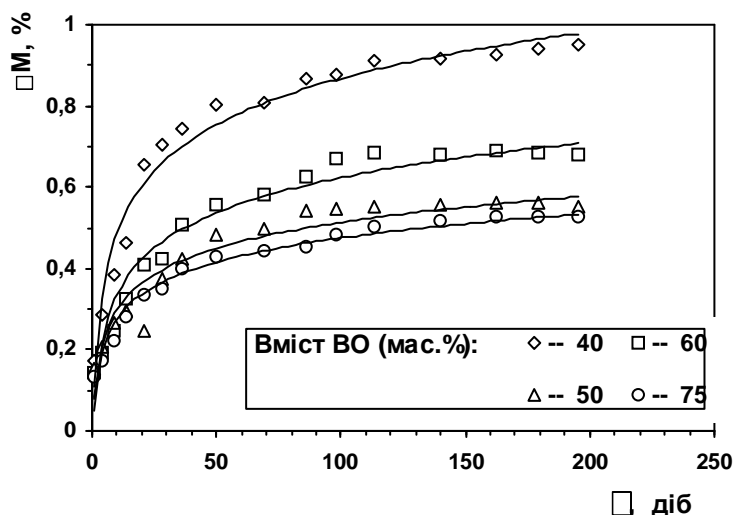


Рис. 1. Залежність водопоглинання від часу витримки плівок епоксидуолігомерних композицій з різним вмістом РВО

Для смол, синтезованих різними методами, згідно з отриманими експериментальними даними, вміст гель-фракції свідчить, що модифіковані РВО 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. 2, 3). Композиції, синтезовані з використанням коолігомерних РВО, відрізняються меншою твердістю, за такі ж синтезовані модифікацією готових РВО акриловою кислотою у кількості 5 – 15 % мас. Вміст зшитих структур коливається в межах 53 – 69 % для коолігомерних олігомерів, 75 – 89 % для модифікованих, відповідно. Менший вміст гель-фракції захисних композицій на основі коолігомерних РВО пояснюється їх підвищеною ненасиченістю та відповідно менш впорядкованою структурою самого олігомеру.

Як видно з результатів щодо тривкості захисних композицій, табл. 1, 2, отримані покриття мають доволі хорошу стійкість в агресивних середовищах. Причому для коолігомерних РВО має місце вища стійкість синтезованих композиційних матеріалів.

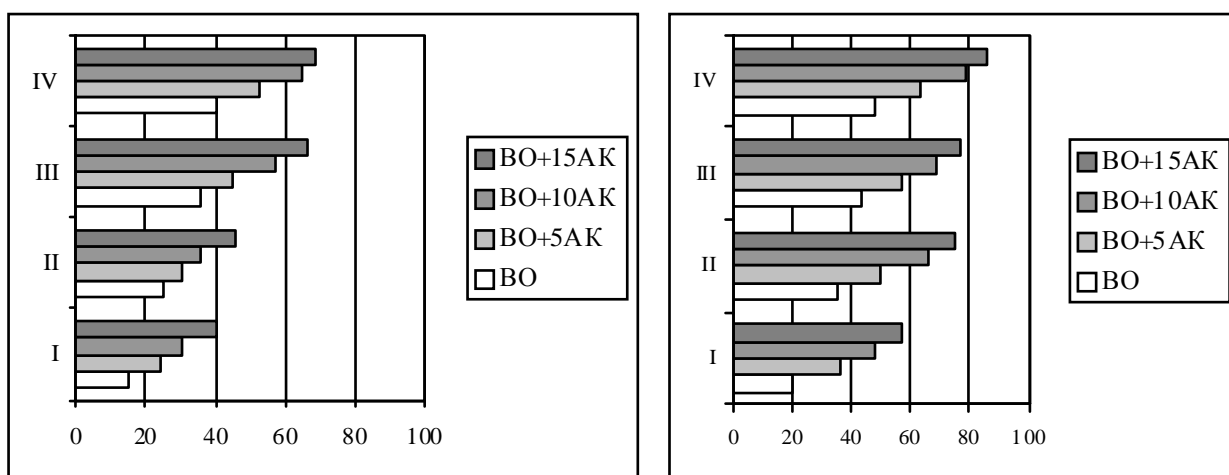


Рис. 2. Залежність вмісту гель-фракції від часу й типу РВО для коолігомерних і модифікованих олігомерів з ЕДА та різною кількістю карбоксильних груп РВО у % мас

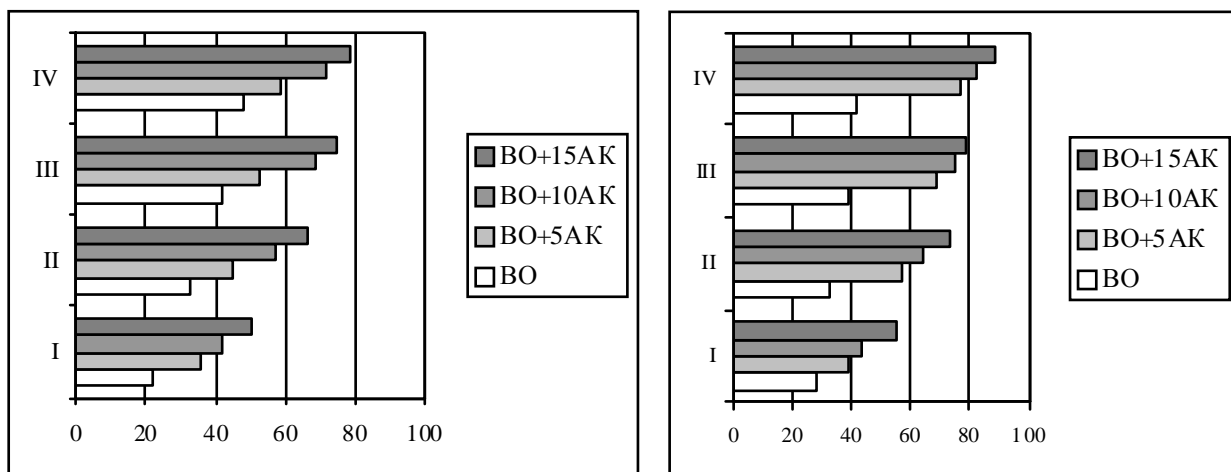


Рис. 3. Вплив типу РВО на вміст гель-фракції епоксивуглеводневих композицій з ПЕПА для колігомерних і модифікованих ВО з різною кількістю акрилової кислоти у % мас

Таблиця 1

Залежність водо- та хімічної стійкості композицій ЕС і модифікованих РВО з ЕДА та ПЕПА як твердниками

| Композиція | Хімічна стійкість, діб | | | |
|------------|------------------------|--------------------------------|-------------|----------------------|
| | H ₂ O | H ₂ SO ₄ | KOH | CH ₃ COOH |
| I | > 90 / > 90 | > 70 / > 70 | > 70 / > 70 | 25 / > 30 |
| II | > 90 / > 90 | > 70 / > 70 | > 70 / > 70 | 25 / > 30 |
| III | > 90 / > 90 | > 70 / > 70 | > 70 / > 70 | 25 / > 30 |
| VI | > 90 / > 90 | > 70 / > 70 | > 70 / > 70 | 25 / > 30 |

Таблиця 2

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

| Композиція | Хімічна стійкість, діб | | | |
|------------|------------------------|--------------------------------|-----------|----------------------|
| | H ₂ O | H ₂ SO ₄ | KOH | CH ₃ COOH |
| I | > 90 / > 90 | > 70 / > 70 | 50 / > 50 | 25 / > 30 |
| II | > 90 / > 90 | > 70 / > 70 | 50 / > 50 | 25 / > 30 |
| III | > 90 / > 90 | > 70 / > 70 | 50 / > 50 | 25 / > 30 |
| VI | > 90 / > 90 | > 70 / > 70 | 50 / > 50 | 25 / > 30 |

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.

Висновки. Отже, в результаті проведених досліджень встановлено, що епоксивуглеводневі композиції відзначаються тривалою стійкістю до дії нейтральних і особливо агресивних середовищ. Водо- та хімістійкість підвищуються зі збільшенням кількості карбоксильних груп РВО, а також зростає вміст гель-фракції. Встановлено можливість застосування таких олігомерів у композиційних матеріалах, що мають захисні антикорозійні властивості.

1. Кичура Д. Б., Пух З. Г., Гладий А. И. Новые пути использования жидких продуктов пиролиза с целью извлечения ценных органических соединений // Материалы V междунар. конф. “Химия нефти и газа – 2012”, 24 – 28 сентября 2012 г. – Томск (РФ). – 2012. – С. 616 – 619.

2. Кичура Д. Б., Пих З. Г., Дзиняк Б. О. Перекисные инициаторы для синтеза углеводородных олигомеров // *Материалы V международной конференции “Химия нефти и газа – 2012”*, 24 – 28 сентября 2012 г. – Томск (РФ). – 2012. – С. 619 – 623. 3. Кичура Д. Б. Энергоемкость нефтеперерабатывающих производств как специфика развития отрасли // *Тезисы докладов международной научно-практической конференции “Нефтегазопереработка – 2013”*, мая 2013 г. – Уфа (РФ). – 2013. – С. 7 – 9. 4. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. – 480 с. 5. Бекирова Л. Нефтеполимерные смолы в СНГ // *Лакокрасочные материалы*. – 2008. – № 3. – С. 88 – 95. 6. Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Думский С. Ю., Попов Ю. В., Бутов Г. М. Нефтеполимерные смолы для лакокрасочной промышленности: вчера, сегодня, завтра // *Тезисы докладов 8-ой Международной научно-практической конференции “Лаки и краски 2004: состояние и тенденции развития”*. – М. (РФ). – 2004. – С. 29. 7. Кичура Д. Б., Борошович Л. В., Курташ Ю. А., Дидошак Р. О. Синтез пленкообразующих углеводородных олигомеров циклического строения // *Сборник трудов IV международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры–2011”*. – Казань (РФ). – Т.2.–2011.– С. 47. 8. Кичура Д. Б., Пих З. Г. Синтез реакційноздатних вуглеводневих олигомерів на основі піролізних фракції // *Тези доповідей XIII української конференції з високомолекулярних сполук ВМС – 2013, 7 – 10 жовтня 2013*. – К., 2013. – С. 446.

УДК 678.747

О. М. Оробчук, Р. О. Субтельний, З. Ю. Мареш, Б. О. Дзиняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

ДВОСТАДІЙНИЙ СПОСІБ ІНІЦІЙОВАНОЇ КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C₉

© Оробчук О. М., Субтельний Р. О., Мареш З. Ю., Дзиняк Б. О., 2014

Досліджено процес ініційованої коолігомеризації непрореагованих залишків фракції C₉ суспензійного процесу. Встановлено основні закономірності процесу, запропоновано технологію двостадійного процесу коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉.

Ключові слова: суспензійна коолігомеризація, вуглеводнева фракція, ініціатор, коолігомер.

The initiated suspension cooligomerization process of C₉ fraction residual has been investigated. The main laws if this process have been determined. The technology of two-stage cooligomerization process of C₉ fraction unsaturated hydrocarbons has been suggested.

Key words: suspension cooligomerization, hydrocarbons fraction, initiator, cooligomer.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Відомо, що під час піролізу вуглеводневої сировини, з метою одержання етилену, як один із побічних продуктів утворюється фракція C₉ (423 – 463 К). 40–60 % мас. фракції C₉ переважно становлять ненасичені вуглеводні, основними з яких є стирол (до 16 % мас.), його похідні α-метилстирол, вінілтолуол, а також інден та ДЦПД (до 18 % мас.) [1]. Одним із напрямків кваліфікованого використання вищенаведених рідких побічних продуктів піролізу (РПП) є коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів, які містяться в фракції C₉ з одержанням коолігомерів. Коолігомери – це особливий клас низькомолекулярних синтетичних смол, співолігомерів ненасичених сполук аліфатичного чи