

УДК 678.744

*Братичак М.М., доктор хім. наук,
зав. кафедри ХТНГ,
Братичак М.М., канд. техн. наук, доцент
кафедри ХТПП,
Чопик Н.В., м.н.с. кафедри ХТПП,
Національний університет „Львівська
політехніка”, м. Львів*

ЗАХИСНІ ПОЛІМЕРНІ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИ-ОЛІГОЕСТЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями

Полімерні композиції на основі епоксидних смол широко використовують у різних галузях промисловості. Однак, епоксидні смоли, з одного боку, відносно дорогі продукти, а з другого – вироби на їх основі, незважаючи на непогані фізико-механічні та хімічні властивості, мають ряд суттєвих недоліків. Це стосується, в першу чергу, їхнього використання при створенні полімерних антикорозійних покриттів. До таких недоліків відносяться: недостатня пластичність і захисна дія їх у воді та розчинах кислот і солей, високі внутрішні напруження, а також низька стабільність адгезійного зв'язку до металів в агресивних середовищах. Композиції на основі епоксидної смоли ЕД-20 і ненасичених олігоестерів структуруються в присутності поліетиленполіаміну (ПЕПА) [1]. Олігоестер виконує роль пластифікатора, що хімічно не зв'язаний з молекулами просторово-зшитої при допомозі поліаміну епоксидної смоли [2]. Це приводить до того, що в процесі експлуатації плівок на основі епоксидолігоестерних композицій спостерігається погіршення їх фізико-механічних і хімічних властивостей [2].

Мета роботи

Формування просторово-зшитих плівок на основі вказаних полімерів може відбуватися як при нагріванні, так і за кімнатної температури. Однак, для того, щоб покриття були стійкими до агресивних середовищ, необхідно використовувати багатокомпонентні системи, що містять малеїновий ангідрид, стирол, гідропероксид, прискорювач розкладу гідропероксиду, тощо [3]. У зв'язку з цим, метою даних досліджень було розробити малокомпонентні епоксидолігоестерні композиції з зшитою структурою в присутності модифікованої епоксидної смоли ЕД-20П і на їх основі створити покриття з високими антикорозійними властивостями. Для цього необхідно було:

- розробити методи формування епоксидолігоестерних композицій на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20, пероксидної смоли ЕД-20П і олігоестеракрилату ТГМ-3 при кімнатній температурі і нагріванні;
- вивчити вплив різних чинників на вміст гель фракції, твердості та інших показників в епоксидолігоестерних композиціях.

Результати досліджень та їх обговорення

Запропоновано отримувати просторово-зшиті епоксидолігоестерні композиції в присутності модифікованої гідропероксидом третбутилу епоксидної смоли (смола ЕД-20П) формули:

Молекула олігоестеракрилата ТГМ-3 містить кінцеві акрилатні групи, здатні вступати в реакцію тривимірної полімеризації. В процесі дослідження вивчали вплив олігомеру ТГМ-3, а також кількості смол ЕД-20 і ЕД-20П на вміст гель-фракції в композиціях і твердості отриманих плівок. Склад композицій на основі ТГМ-3, наведений в табл.1, а результати досліджень – на рис.1 і рис.2, свідчать про те, що вміст гель-фракції в композиціях і твердість отриманих полімерних плівок залежить від кількості модифікованої смоли ЕД-20П, промислової епоксидної смоли ЕД-20 і олігоестеру ТГМ-3, а також часу і температури структурування.

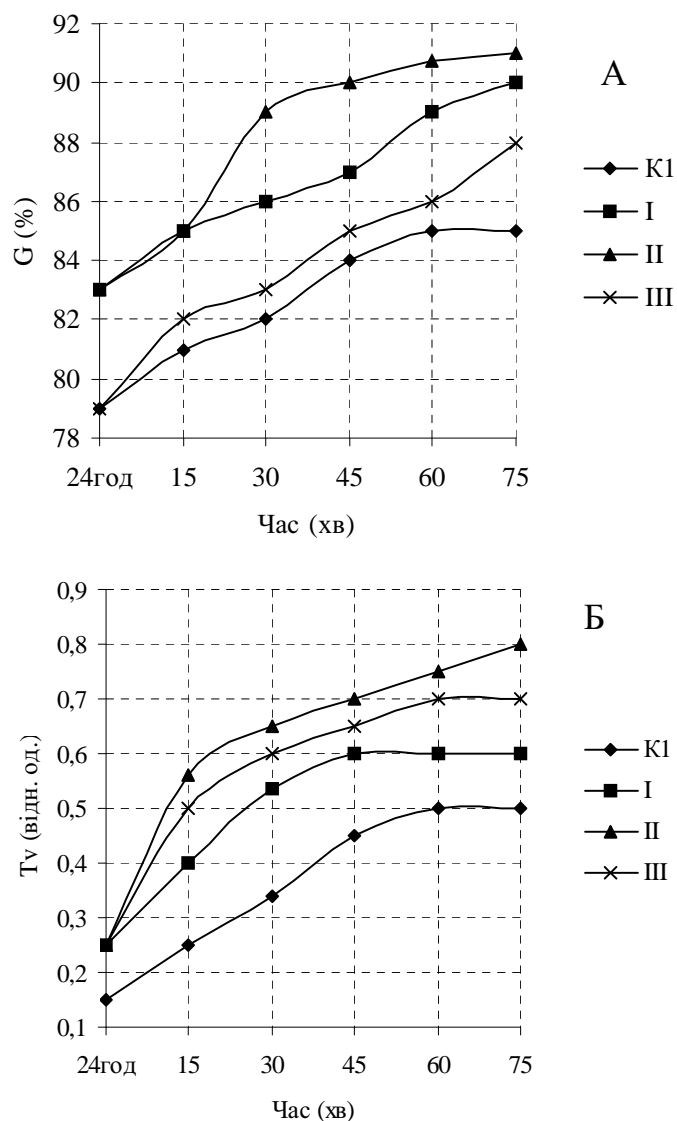


Рисунок 1 - Залежність вмісту гель-фракції (А) і твердості плівок (Б) від кількості епоксидних компонентів і часу структурування при 373К

При полімеризації контрольних композицій (комп.К1 і К2) при кімнатній температурі впродовж 24 год. вміст гель-фракції таких сумішей не перевищує 82% (рис. 2А) і залежить від кількості олігомеру ТГМ-3 в композиції. Збільшення вмісту ТГМ-3 з 4 мас. част. (комп. К2) до 16 мас. част. (комп. К2) призводить до зменшення гель-фракції до 79% (рис. 1А). Поряд з тим, таке збільшення вмісту олігоестеракрилату відчутно впливає на твердість плівок, яка зменшується із 0,47 відн. од. (рис. 2Б) до 0,15 відн. од. (рис. 1Б). Це вказує на те, що олігомер ТГМ-3 хімічно не зв'язується з молекулами просторово-зшиті за допомогою ПЕПА епоксидної смоли ЕД-20.

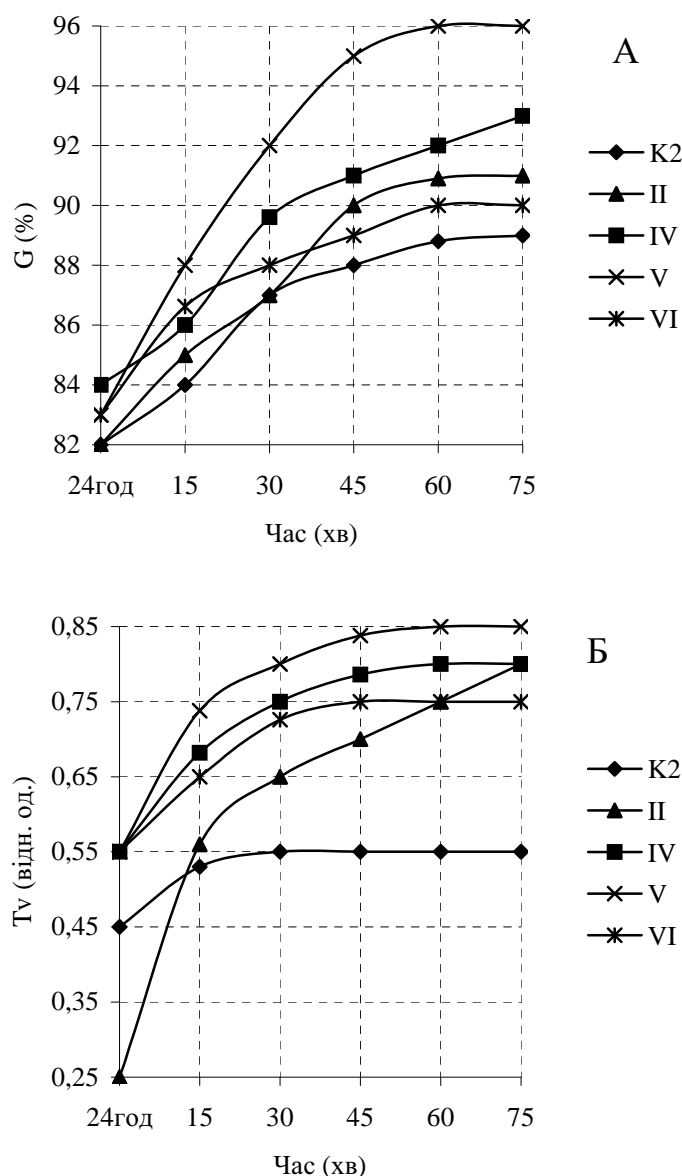


Рисунок 2 - Залежність вмісту гель-фракції (А) і твердості плівок (Б) від кількості олігоестеру ТГМ-3 і часу структуривання при 373К

Вивчаючи вплив смоли ЕД-20П на вміст гель-фракції в полімерних плівках, структурованих за кімнатної температури, встановлено (рис.1, 2), що вона не перевищує 84% у випадку композиції IV. Твердість плівок при цьому також зростає і досягає максимального значення 0,60 відн. од. для плівок на основі комп. VI. Отримані результати свідчать про те, що в композиціях, в склад яких входить пероксидна смола ЕД-20П, за кімнатної температури має місце додаткова зшивка за допомогою радикальних процесів. У таких сумішах за рахунок зменшення загальної кількості епоксидних груп можливість формування нерозчинних продуктів за рахунок ПЕПА зменшується. Однак, враховуючи те, що в системі присутній ПЕПА, молекула якого містить третинний атом азоту, і який здатний утворюватися при взаємодії затверджувача з епоксидними групами, то за кімнатної температури відбувається розклад -O-O- зв'язків з утворенням частково вільних радикалів. Утворена невелика кількість вільних радикалів призводить до полімеризації ТГМ-3. Це в кінцевому випадку збільшує вміст гель-фракції, а особливо твердість плівок, так як молекули олігоестеракрилату хімічно зв'язуються з молекулами зшитих епоксидних смол.

Із підвищенням температури до 373 К має місце збільшення швидкості розкладу -О-О- зв'язків в смолі ЕД-20П (рис.1, 2). Однак збільшення кількості модифікованої смоли ЕД-20П до 50 мас. част. спричиняє до зменшення як гель-фракції (рис. 1.А), так і твердості плівок (рис. 1.Б). Це можна пояснити тим, що в таких композиціях поряд з реакцією тривимірної полімеризації ненасиченого олігоестеру, ініційованої вільними радикалами (утвореними в результаті розкладу пероксидних груп в ЕД-20П) відбувається рекомбінація олігорадикалів. Рекомбінація радикалів має місце завдяки в'язкості системи і їх достатньо великій кількості. Дана реакція призводить до утворення лінійних молекул, які розчинні в органічних розчинниках і при екстрагуванні переходять в золь-фракцію. Поряд з тим можуть мати місце реакції β -розкладу, що також не дозволяє отримувати плівки просторово-зшиті будови. Оптимальною композицією при 373К є суміш, в якій співвідношення ЕД-20П до ЕД-20 складає 30 : 70 мас. част. (комп. II). Твердість плівок при 373К впродовж 75 хв. досягає 0,8 відн. од. (рис.1.Б).

На основі проведених досліджень, з врахуванням того, що смола ЕД-20П є більш дорогим продуктом від смоли ЕД-20 і отриманих результатів, можна вважати, що оптимальною кількістю продукту ЕД-20П в епокси-олігоєфірних композиціях є 30 мас. част. його на 70 мас. част. смоли ЕД-20 (комп. II).

Отримані результати були використані для встановлення впливу кількості олігомеру ТГМ-3 на вміст гель-фракції і твердість полімерних плівок. Кількість ТГМ-3 в композиціях становила 6, 8, 12 і 16 мас. част. (табл. 1). Дослідження показали (рис.2), що за 373К зменшення вмісту ненасиченого олігоестеру в суміші до 8 мас. част. призводить до зростання гель-фракції в композиціях і збільшення твердості плівок на основі епокси-олігоєфірних композицій. Отже, оптимальна кількість олігоестеру ТГМ-3 в процесах структурування до 373К становить 8 мас. част.

Висновки

Отже, на основі проведених досліджень вивчено вплив кількості епоксидних компонентів і ненасиченого олігоестеру на процес структурування епокси-олігоєфірних сумішей. Процес структурування таких композицій за кімнатної температури відбувається за рахунок взаємодії епоксидних груп смол ЕД-20 і ЕД-20П з молекулами ПЕПА. Водночас у присутності ПЕПА проходить частковий розклад пероксидних груп смоли ЕД-20П з утворенням вільних радикалів, які викликають тривимірну полімеризацію молекул ненасиченого олігоестеру. Нагрівання таких сумішей спричиняє повний розклад лабільних пероксидних груп і подальшу полімеризацію ненасиченого олігоестеру, який, на відміну від відомих композицій, що не містять смоли ЕД-20П, входить у зшити структуру суміші, що і надає змогу отримувати епокси-олігоєфірні плівки з покращеними фізико-механічними і хімічними властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. S.L.Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Wiley, New York, 1993.
2. M.Hess and R.Kosfeld, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 3, J.C. Salamone, ed, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
3. Mishael M. Bratychak, Vladimir A. Donchak, Zbigniew K. Brzozowski. Epoxide oligomer modified by N-di(Tert-butylperoxymethyl) monoethanolamme // *Macromolecular Reports*. -1995. -V. 32. -P. 291-300.
4. М.М. Братичак, Мих.Мих. Братичак «Пероксидні похідні епоксидних смол. Синтез, властивості, застосування» Монографія. – Львів: Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2003. -236с.