

О.В. Шуст, О.Т. Астахова, О.М. Шищак, М.М. Братичак  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

## СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИ-ОЛІГОЕСТЕРНИХ СУМІШЕЙ У ПРИСУТНОСТІ ЕПОКСИДНИХ ФЛУОРВМІСНИХ ОЛІГОМЕРІВ

© Шуст О.В., Астахова О.Т., Шищак О.М., Братичак М.М., 2011

**Вивчено можливість формування захисних полімерних покриттів на основі епокси-олігоестерних сумішей, що складаються з промислової епоксидної смоли ЕД-20 або ЕД-22 та олігоестеракрилату ТГМ-3, в присутності флуорвмісних епоксидних олігомерів. Встановлено вплив складу сумішей, тривалості та температури структування на вміст гель-фракцій та твердість полімерних плівок.**

**Ключові слова:** полімерні покриття, промислова епоксидна смола.

**The possibility of protective polymer coatings formation on the basis of epoxy-oligoesteric mixtures consisting of the industrial epoxy resin ED-20 or ED-22 and TGM-3 oligoesteracrylate has been studied in the presence of fluorine-containing epoxy oligomers. The effect of mixture composition, cross-linking time and temperature on the gel-fraction content and polymer films hardness has been determined.**

**Key words:** polymer coatings, industrial epoxy.

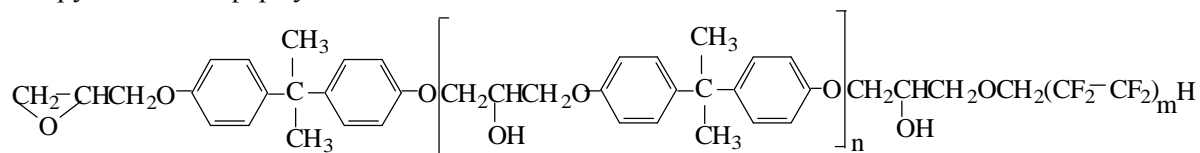
**Постановка проблеми.** Вироби на основі епоксидних смол, а також композицій на їхній основі, завдяки поєднанню комплексу властивостей, зокрема таких, як їхня висока міцність, непогана адгезія до металевих та скляних поверхонь, висока хімічна стійкість тощо, широко застосовуються у різних галузях промисловості [1]. У зв'язку з цим вони успішно використовуються як клеї, конструкційні матеріали, захисні покриття, заливні компаунди, прес-матеріали тощо [2]. Водночас за умов швидкого темпу науково-технічного прогресу підвищуються вимоги до експлуатаційних виробів на їх основі. Для покращання експлуатаційних властивостей виробів на основі епоксидних смол у суміші, до складу яких вони належать, додають різноманітні як низькомолекулярні, так і високомолекулярні речовини. Природа сполуки, що використовується як додаток, істотно впливає на властивості готового виробу. Крім того, необхідно зауважити, що для досягнення необхідних фізико-механічних, теплових, хімічних та інших властивостей, необхідно, щоб сполука, яка використовується як додаток, була хімічно зв'язаною з молекулами епоксидної смоли [2]. Це досягається у разі використання речовин, що містять у своїй структурі функційні групи, здатні в процесі формування виробу чи плівки взаємодіяти із епоксидними і гідроксильними групами епоксидної смоли.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Аналіз періодичної та патентної літератури показав, що у разі використання епоксидних смол для створення захисних полімерних покриттів (плівок) найперспективнішими модифікаторами таких смол є елементоорганічні сполуки, зокрема кремній-, бор-, фосфор-, галоген- та флуорорганічні [3–8].

Низько- і високомолекулярні карбофункційні кремнійорганічні сполуки покращують технологічні характеристики сумішей, фізико-механічні характеристики, довговічність покриття, стійкість до дії води, перепадів температури та дії сонячної радіації [3]. Борорганічні сполуки сприяють підвищенню адгезії до скла, дерева і металів та теплостійкості виробу [4]. Фосфорорганічні сполуки знижують горючість полімерних матеріалів [5]. Для зниження горючості виробів на основі епоксидних смол, а також покращення їхніх фізико-механічних характеристик часто, окрім фосфорорганічних сполук, використовують і хлор- та броморганічні речовини [6]. Флуорвмісні олігомери та полімери мають великий науковий інтерес завдяки своїй унікальній стійкості до різних впливів. Тому привабливим є використання їх як модифікаторів епоксидних смол [7, 8]. Аналізуючи способи модифікації епоксидних смол сполуками, що містять атоми

флуору, можна констатувати, що як модифікатори використовують олігомери, що містять вільні епоксидні групи і не більше шести атомів флуору на молекулу олігомеру [7], або спирти-теломери, які мають достатньо велику кількість атомів флуору (більше 11), але не містять реакційноздатних епоксидних груп [9]. Останні не здатні взаємодіяти у процесі структурування з молекулами епоксидної смоли і тому слугують тільки як пластифікатори таких сумішей.

На основі промислових епоксидних смол ми синтезували флуорвмісні епоксидні олігомери, які в своїй структурі містять вільну епоксидну групу та 12–16 атомів флуору на молекулу олігомеру, загальної формули



(ФОЕ-I і II)

де  $n = 0-1$ ,  $m = 3$  або  $4$ .

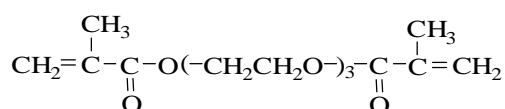
Присутність у молекулі ФОЕ-I і ФОЕ-II вільних епоксидних груп дасть можливість входити у структуру зшитого промислової епоксидної смоли, а наявність доволі великої кількості атомів флуору впливати на властивості отриманого виробу.

**Мета роботи** – вивчити можливість використання флуорвмісних епоксидних олігомерів як активних додатків у процесах структурування епокси-олігоестерних сумішей на основі промислових епоксидних смол та олігоестеракрилату ТГМ-3.

**Вихідні речовини та методики досліджень.** ФОЕ-I синтезували, враховуючи епоксидну смолу ЕД-24 та спирт-теломер  $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_4\text{H}$ , ФОЕ-II – із епоксидної смоли ЕД-22 та спирт-теломер  $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_3\text{H}$  за методикою роботи [10]. Для ФОЕ-I знайдено: молекулярна маса ( $M_n$ ) 750 г/моль та епоксидне число (е.ч.) 11,8 %. Для ФОЕ-II  $M_n$  740 г/моль, е.ч. 11,1 %.

Діанові епоксидні смоли ЕД-20 і ЕД-22 використовували технічні з такими характеристиками: для ЕД-20  $M_n$  390 г/моль, е.ч. 20,0 %; для ЕД-22  $M_n$  360 г/моль, е.ч. 22,0 %.

Олігоестеракрилат (ТГМ-3) формули



з  $M_n$  280 г/моль.

Поліетиленполіамін (ПЕПА) використовували технічний без додаткового очищення.

Вміст гель-фракції (G, %) у структурованих сумішах визначали екстракцією подрібнених зразків ацетоном в апараті Сокслета впродовж 14 год, як описано у [11].

Твердість плівок (Т, відн. од.) визначали на маятниковому приладі М-3 за стандартною методикою [12].

Хімічну стійкість плівок визначали нанесенням епокси-олігоестерної суміші на скляні пластинки і після структурування за оптимальних умов зануренням їх у відповідне агресивне середовище (3 %-й р-н  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 3 %-й р-н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 %-й р-н  $\text{NaOH}$ , 5 %-й р-н  $\text{NaCl}$ , а також  $\text{H}_2\text{O}$  дист.).

Міцність плівок під час удару визначали на приладі У-1А за методикою [13], міцність плівок під час згину – на приладі ШГ-1 за [13]. Адгезію – за методом решітчастого надрізу [14].

Методика структурування епокси-олігоестерних сумішей. Суміш готували змішуванням компонентів до утворення однорідної маси. Далі додавали ПЕПА, перемішували і наносили наливом на скляні пластинки стандартного розміру. Структурування вивчали за кімнатної температури впродовж 1–10 діб або ступінчасто: спочатку за кімнатної температури протягом однієї доби, а потім за нагрівання впродовж 15–75 хв. Контроль за структурними змінами проводили внаслідок визначення твердості плівок та вмісту гель-фракції.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Можливість використання ФОЕ для створення захисних покриттів вивчали на прикладі сумішей, що склалися із промислової епоксидної смоли ЕД-20 або ЕД-22. Затвердником таких сумішей був ПЕПА. Формування тривимірних плівок вивчали як за кімнатної температури, так і під час нагрівання.

Структурування за кімнатної температури досліджували на прикладі промислової епоксидної смоли ЕД-20. Склад суміші подано в табл. 1.

Таблиця 1

**Склад сумішей**

Компонент	Вміст компонента (мас. част.) у суміші					
	I	II	III	IV	V	VI
ЕД-20	90,0	90,0	70,0	90,0	–	100,0
ЕД-22	–	–	–	–	90,0	–
ФОЕ-I	–	–	30,0	10,0	10,0	–
ФОЕ-II	10,0	10,0	–	–	–	–
ТГМ-3	–	10,0	–	–	10,0	–
ПЕПА	13,6	13,6	11,0	13,0	13,0	14,0

Для порівняння вивчали структурування чистої епоксидної смоли ЕД-20 (комп. VI) та сумішей, що не містили олігоестеракрилату ТГМ-3 (комп. I, III і IV). Кількість ПЕПА для кожної композиції розраховувалась, враховуючи вміст у ній епоксидних груп. Отримані результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Залежність вмісту гель-фракції та твердості плівок від тривалості структурування та складу сумішей за кімнатної температури**

Номер суміші за табл. 1	Показник	Значення показника за час структурування, доби							
		1	2	3	4	5	6	8	10
I	G	77,6	78,6	–	–	79,8	82,3	83,1	83,3
	T	0,45	0,52	–	–	0,68	0,76	0,93	0,99
II	G	90,2	92,5	–	–	96,0	96,1	96,6	96,9
	T	0,32	0,48	–	–	0,52	0,61	0,68	0,71
III	G	77,4	78,3	–	–	78,7	79,4	80,4	80,4
	T	0,70	0,77	–	–	0,74	0,77	0,79	0,79
IV	G	83,3	84,8	–	–	85,6	86,9	88,2	89,8
	T	0,67	0,68	–	–	0,72	0,73	0,81	0,81
V	G	85,0	87,0	89,0	89,1	–	89,4	89,6	89,8
	T	0,33	0,50	0,57	0,64	–	0,68	0,69	0,75
VI	G	75,5	81,9	–	–	84,1	84,3	85,1	85,9
	T	0,58	0,69	–	–	0,77	0,82	0,85	0,88

Аналізуючи табл. 2, знаходимо, що із збільшенням тривалості процесу структурування сумішей збільшується як вміст гель-фракції, так і твердість отриманих плівок. Введення у полімерну суміш невеликої кількості (10 мас. част.) ФОЕ-I (комп. IV) порівняно з чистою епоксидною смолою ЕД-20 (комп. VI) сприяє підвищенню гель-фракції. Водночас присутність у суміші смоли, що містить атоми флуору, призводить до зменшення твердості плівок. Збільшення ФОЕ-I до 30 мас. част. (комп. III) призводить до зменшення як гель-фракції, так і твердості отриманих полімерних плівок. Отримані результати погоджуються із загальновідомими даними про те, що присутність у молекулі полімеру атомів флуору призводить до зменшення твердості виробів на їх основі.

Отже, можна стверджувати, що використання невеликої кількості ФОЕ-I (10 мас. част.) як додатка до промислової епоксидної смоли ЕД-20 дає можливість підвищувати кількість нерозчинних продуктів у структурованому виробі і тим самим впливати на його експлуатаційні властивості.

У промисловості для покращання властивостей виробів на основі епоксидної смоли ЕД-20 використовують як пластифікатор ТГМ-3. Його кількість становить близько 10 мас. част. на 100 мас. част. смоли ЕД-20. Тому далі вивчали суміш, яка містила олігоестеракрилат ТГМ-3 (комп. II, табл. 1 і 2). Як флуорвмісний олігомер використовували ФОЕ-II, який порівняно з ФОЕ-I характеризується меншим вмістом атомів флуору за фактично однакової молекулярної маси.

Введення у суміш олігоестеракрилату ТГМ-3 (комп. II) порівняно з комп. I, яка не містить ТГМ-3, призводить до зменшення твердості плівок за одночасного збільшення гель-фракції (табл. 2). Це можна пояснити частковим зшиванням молекул ТГМ-3 внаслідок нагрівання суміші у процесі структурування молекул смоли ЕД-20 ПЕПА.

Далі як епоксидну смолу для створення епокси-олігоестерних сумішей використовували ЕД-22, яка порівняно з ЕД-20 характеризується меншою в'язкістю, що дає можливість готувати суміші, які легко наносяться на поверхню скла та металу (комп. V).

Як свідчать результати (табл. 2), полімерні плівки, структуровані з використанням смоли ЕД-22 та ФОЕ-I, також характеризуються задовільними показниками із вмісту гель-фракції та твердості плівок.

Вище було показано, що епокси-олігоестерні суміші, які містять як активний додаток ФОЕ, можуть структуруватися за кімнатної температури. В окремих випадках під час створення захисних покриттів необхідно, щоб структурування відбувалося не впродовж 6–10 діб, а раніше. Для цього була вивчена можливість формування полімерних плівок за нагрівання. Для вивчення була використана епокси-олігоестерна суміш, яка характеризується невисокою в'язкістю, з використанням як вихідної епоксидної смоли ЕД-22. Склад таких сумішей наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Склад епокси-олігоестерних сумішей

Компонент	Вміст компонента (мас. част.) у суміші		
	VII	VIII	IX
ЕД-22	81,8	63,6	90,9
ФОЕ-I	9,1	27,3	–
ТГМ-3	9,1	9,1	9,1
ПЕПА	12,9	10,8	14,0

Як і у випадку структурування за кімнатної температури, вивчали суміш, яка не містила флуорвмісного олігомеру (табл. 3, комп. IX). Формування плівок вивчали ступінчасто, спочатку за кімнатної температури протягом однієї доби, а потім під час нагрівання за температури 393, 403 або 413 К впродовж 15, 30, 45, 60 та 75 хв (табл. 4).

З табл. 4 зрозуміло, що вміст нерозчинних продуктів та твердість полімерних покриттів залежить як від складу епокси-олігоестерних сумішей, так і від температури та тривалості процесу структурування. Збільшення кількості вмісту флуорвмісного олігомеру ФОЕ-I у вихідній суміші дає можливість підвищити вміст гель-фракції у покриттях, структурованих за кімнатної температури впродовж однієї доби, але при цьому спостерігається, як і слід було очікувати, зменшення твердості таких плівок. Зменшення твердості плівок також спостерігається і у випадку комп. IX (табл. 4), яка не містить ФОЕ-I. Нагрівання таких сумішей до температури 393 К і вище приводить до збільшення як вмісту гель-фракції, так і твердості плівок. Причому найкращі результати досягнуто за температури 413 К. Зменшення температури до 393 К дає можливість отримувати плівки, які у випадку композицій (комп. VII і VIII, табл. 4) вже за 30 хв досягають задовільних значень, які належать до вмісту нерозчинних продуктів (95,5–96,0 %). Для композиції (комп. IX, табл. 4), яка не

містить ФОЕ-I, значення величини нерозчинних продуктів не перевищує 87,8 %. Поряд з цим з табл. 4 зрозуміло, що введення у полімерну суміш молекул ФОЕ-I призводить у випадку нагрівання до зменшення твердості покриттів. Але, не зважаючи на те, ці значення відповідають експлуатаційним вимогам до полімерних захисних покриттів, оскільки мають значення вище від 0,6 відн. од.

Таблиця 4

**Залежність вмісту гель-фракції та твердості від тривалості і температури структурирування та складу сумішей**

Показ-ник	Т, К	Компо-зиція за табл. 3	Значення показника за час структурирування, хвилини					
			24 год. $t_{\text{кімн.}}$	15	30	45	60	75
G, %	393	VII	85,0	94,0	96,0	98,0	98,0	98,2
		VIII	92,5	93,2	95,5	95,7	96,6	98,0
		IX	85,5	86,1	87,8	89,5	90,1	92,3
	403	VII	85,0	98,0	99,0	99,5	100	100
		VIII	92,5	94,3	94,7	95,5	96,8	98,1
		IX	85,5	93,2	94,8	99,8	99,9	100
	413	VII	85,0	99,0	99,3	100	100	100
		VIII	92,5	92,7	94,2	96,7	99,7	100
		IX	85,5	100	100	100	100	100
T	393	VII	0,33	0,61	0,71	0,72	0,78	0,80
		VIII	0,18	0,79	0,79	0,80	0,81	0,81
		IX	0,10	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78
	403	VII	0,33	0,71	0,76	0,77	0,81	0,81
		VIII	0,18	0,87	0,90	0,94	0,97	0,97
		IX	0,10	0,79	0,82	0,84	0,86	0,86
	413	VII	0,33	0,82	0,84	0,85	0,86	0,88
		VIII	0,18	0,94	0,96	0,97	0,97	0,98
		IX	0,10	0,86	0,89	0,89	0,91	0,94

З цієї ж таблиці також зрозуміло, що підвищення температури формування полімерних покриттів різко приводить до підвищення ступеня гель-фракції, і для комп. VII вона вже становить за 15 хв 99,0 %. У випадку комп. IX, яка не містить ФОЕ-I, вона досягає 100 %. Отримані результати можна пояснити, враховуючи міркування, що за нагрівання в молекулах ТГМ-3 структурирування відбувається внаслідок полімеризації за подвійними зв'язками. Одержання головного каркаса (матриці) відбувається внаслідок взаємодії молекул ЕД-22 та ФОЕ-I із затвердником ПЕПА. Тобто молекули ФОЕ-I, які містять вільні епоксидні групи, приєднуються до молекул зшитого смоли ЕД-22. Фрагменти флуору, які містяться з другого кінця олігомеру ФОЕ-I, знаходяться між зшитими вузлами полімерної матриці. Молекули олігоестеракрилату ТГМ-3, які в процесі нагрівання кополімеризуються за подвійними зв'язками, переходять у нерозчинний стан, утворюючи в такий спосіб "сітку в сітці". Тобто епоксидна смола ЕД-22 разом з ФОЕ-I у присутності затвердника ПЕПА утворює головну сітку, в якій між вузлами цієї сітки знаходяться зшиті молекули олігоестеракрилату.

**Висновки.** На основі проведених досліджень встановлено, що флуорвмісні епоксидні смоли у кількості 10–30 мас. част. можуть бути успішно використані як активні добавки до епокси-олігоестерних сумішей на основі промислової епоксидної смоли ЕД-20 або ЕД-22 та олігоестеракрилату ТГМ-3. Полімерні захисні плівки за участю 10 мас. част. флуорвмісного епоксидного олігомеру характеризуються високим ступенем гель-фракції (96,1 %) та твердістю (0,61 відн. одиниць) вже за шість діб структурирування за кімнатної температури. У разі ступінчастого формування плівок: одна доба за кімнатної температури з подальшим нагріванням за температури 403 К впродовж 30 хв, такі плівки містять 99,0 % нерозчинних продуктів та характеризуються

твердістю 0,76 відн. одиниць. Утворення нерозчинної сітки відбувається внаслідок взаємодії молекул епоксидної смоли та флуорвмісного епоксидного олігомеру із затвердником поліетиленаміном, між вузлами якої знаходяться зшиті за подвійними зв'язками молекули олігоестеракрилату ТГМ-3.

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / пер. с нем. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 964 с. 2. Bryan Ellis. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. Blackie Academic and Professional. London, 1994. – 332 p. 3. Исследования модифицирующих свойств некоторых функциональнозамещенных кремнийорганических соединений / М.Г. Велиев, А.З. Чалабиева, Н.Я. Ищенко [и др.] // – 2005. – № 10. – С.24–25. 4. Андрущук А.А. Взаимодействие полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой / А.А. Андрущук, М.А. Ленский, А.М. Белоусов // Пласт. массы. – 2009. – № 10. – С. 22–25. 5. Амирова Л.М. Эпоксидные полимеры на основе глицидиловых эфиров кислот фосфора (обзор) / Л.М. Амирова // Пласт. массы. – 2005. – № 5. – С. 39–43. 6. Салахов М.С. Огнестойкие эпоксидные композиции / М.С. Салахов, В.С. Умаева, А.И. Ализанова // Пласт. массы. – 2008. – № 7. – С. 12–13. 7. Влияние фторорганических модификаторов на свойства эпоксидных композиций / В.Г. Назаров, А.П. Кондратов, А.В. Платонов [и др.] // Пласт. массы. – 2007. – № 7. – С. 34–36. 8. Study of New Fluorine-Containing Epoxy Resin for Low Dielectric Constant / J.R. Lee, F.L. Jin, S.J. Park [and others] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 180–181. – P. 650–654. 9. Влияние фторорганических модификаторов на свойства эпоксидных композиций / В.Г. Назаров, А.П. Кондратов, А.В. Платонов [и др.] // Пласт. массы. – 2007. – № 7. – С. 34–36. 10. Хімічна модифікація епоксидних смол флуорвмісними спиртами-теломерами / М.М. Братичак, О.В. Шуст, О.Т. Астахова [та інші] // Укр. хім. журн. – 2010. – Т. 76, № 8. – С. 116–120. 11. Иванов В.С. Руководство к практическим работам по химии полимеров / В.С. Иванов. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1982. – 176 с. 12. ГОСТ 5233-50. Методы испытания лаков и красок. Определение твердости пленки (покрытия) по маятниковому прибору. – Взамен ОСТ 10086-40 М.И.; Введ. 01.07.50. – М.: Изд-во стандартов, 1951. – 112 с. 13. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – М.: Химия, 1972. – 416 с. 14. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы / Э. Кинлок. – М.: Мир, 1991. – 475 с.

УДК 665.63.048, 620.197.3

**В.В. Романчук, П.І. Топільницький**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

## **ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ У РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ**

© Романчук В.В., Топільницький П.І., 2011

**Наведено результати дослідження антикорозійних властивостей азотовмісних речовин як інгібіторів корозії у різних технологічних агресивних двофазних середовищах нафтопродукт-водна фаза.**

**Ключові слова:** корозія, антикорозійні властивості, інгібітори корозії.

**The article deals with the investigation results concerning anticorrosive properties of nitrogen-containing compounds as corrosion inhibitors in the hydrocarbon-water two-phase systems.**

**Key words:** corrosion, corrosion properties, corrosion inhibitors.

**Постановка проблеми.** Як відомо [1–3], наявність у нафті, яка надходить на переробку, хлоридів (як органічних, так і неорганічних), та сполук сірки призводить внаслідок їх гідролізу та