

*condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2005. – № 288. – С. 211–215. 6. Івасів В.В. Газофазна конденсація карбонільних сполук з формальдегідом на гетерогенних каталізаторах: Дис... канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 2006. – 139 с.*

УДК 678.747.

І.Є. Никулишин, Г.М. Рипка, З.Г. Піх  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИНАФТОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

© Никулишин І.Є., Рипка Г.М., Піх З.Г. 2010

**Встановлено фізико-хімічні характеристики епоксиафтополімерних композицій, створених на основі епоксидної смоли ЕД-20 та попередньо синтезовані за оптимальних умов нафтополімерних смол.**

**The purpose of scientific researches is establishment of physical and chemical descriptions of epoksipetroleum compositions, created on the basis of epoksid resin ED-20 and preliminary synthesized at the optimum terms of aromatic petroleum resins.**

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Нафтополімерні смоли широко застосовуються як добавки до полімерних сумішей під час створення на їхній основі захисних, зокрема антикорозійних, та лакофарбових покриттів [1]. Основними компонентами вказаних композицій є промислові епоксидні смоли.

Вироби на основі епоксидних смол відрізняються високими фізико-механічними властивостями, а також стійкістю до агресивних середовищ [2, 3]. Суміщення епоксидних смол з різними олігомерами дає змогу покращити властивості останніх [4 – 6].

Заслужують на увагу композиції на основі вказаних сполук і ненасичених олігомерів. Для отримання полімерних матеріалів, що характеризуються задовільними фізико-хімічними властивостями та хімічною стійкістю до дії агресивних середовищ, необхідно, щоб усі компоненти суміші були хімічно зв'язані між собою у єдиний тривимірний полімер. Просторове “зшивання” полімерів – один з основних напрямків модифікації їх структури, що дає змогу покращувати багато експлуатаційних характеристик: стійкість до розтріскування, дії високих температур і розчинників, міцність тощо. Найчастіше просторове структурування використовують для поліолефінів, найрозповсюдженішим є хімічне структурування. Цей спосіб передбачає проведення хімічної реакції з мономерами або олігомерами у тонкому шарі на підкладці, в результаті чого утворюються лінійні, розгалужені або просторово-зшиті полімери.

Утворення полімерів може відбуватися в результаті гомополімеризації, кополімеризації (зокрема, блочної і привитої), поліконденсації або як результат кількох одночасних реакцій.

Перебіг процесу у тонкому шарі має свої особливості:

- внаслідок великої граничної поверхні зразка можлива леткість компонентів; це особливо потрібно враховувати під час використання мономерів з низькою температурою кипіння;
- істотний вплив має дія кисню і вологи повітря. Такий вплив може бути як позитивним, так і негативним;
- можлива каталізуюча або інгібуюча дія поверхні основи.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій** вказує на те, що одним із перспективних методів одержання НПС є каталітична олігомеризація ненасичених мономерів фракцій рідких продуктів

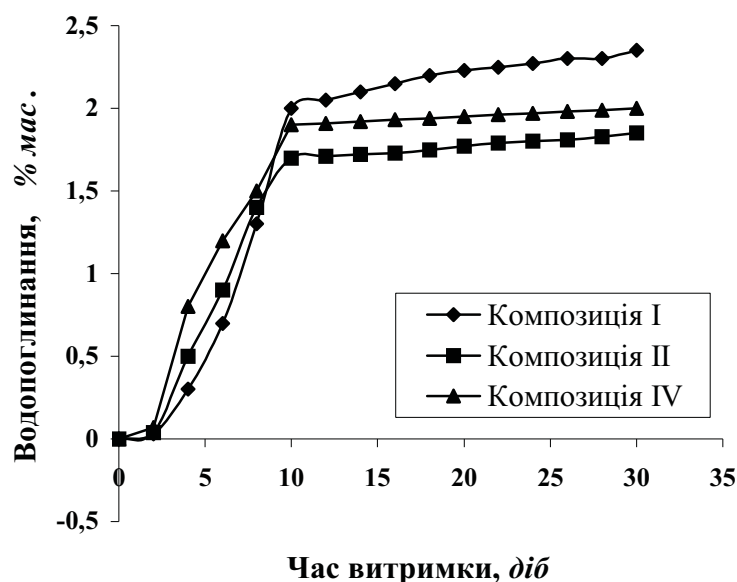
піролізу [7–9]. Попередньо досліджувався процес олігомеризації фракції  $C_5$  в присутності гомогенних каталітичних систем [9]. Спосіб передбачає використання фракції  $C_5$ , що містить: ациклічні олефіни; циклічні діолефіни; моноолефіни.

**Мета роботи** – дослідити фізико-хімічні характеристики епоксидних композицій, створених на основі епоксидної смоли ЕД-20 та попередньо синтезованих за оптимальних умов нафтополімерних смол.

**Експериментальна частина і обговорення результатів.** Для встановлення можливості структурування вибрано смоли, що містять у своїй структурі полімеризаційні фрагменти, а саме: НПС, одержана олігомеризацією фракції  $C_5$  (композиція I); НПС, одержана коолігомеризацією фракцій  $C_5$  і  $C_9$  (композиція II); НПС, одержана коолігомеризацією фракції  $C_5$  і скипидару (композиція III); НПС, одержана коолігомеризацією фракції  $C_5$  і скипидару, модифікована ДАФ (композиція IV). Смоли є повністю сумісними з промисловою епоксидною смолою ЕД-20.

Молекулярна маса вказаних НПС є достатньо високою (860–4200) порівняно з молекулярною масою смоли ЕД-20 (410), тому були вивчені композиції, що містять 90 % мас. смоли ЕД-20 та 10 % мас. попередньо синтезованих НПС. Як затвердник використовували поліетиленполіамін (ПЕПА). Паралельно проводили структурування смоли ЕД-20, що не містила НПС.

Важливими характеристиками, які повинні мати одержані плівки, є антикорозійність (стійкість до впливів агресивних середовищ) та атмосферостійкість (стійкість до впливу кліматичних умов). Одним із важливих чинників, який забезпечує антикорозійні властивості, є водостійкість – стійкість покриттів до водопоглинання та дифузійної проникності. Водопоглинання характеризує здатність плівки поглинати воду та оцінюється кількістю води, сорбованої плівкою за заданої температури чи маси сорбованої води, віднесеної до маси плівки. Під час оцінювання стану покриттів, випробуваних у різних агресивних середовищах (воді, розчинах кислот, солей, лугів тощо), фіксують такі види руйнувань: виникнення бульбашок, відшарування плівки від основи, розчинення плівки.



*Кінетичні криві водопоглинання зразків епоксинафтополімерних композицій у дистильованій воді*

Для визначення водостійкості і водопоглинання були приготовлені вищезазначені епоксинафтополімерні композиції. Кінетику зміни маси, тобто водопоглинання плівок, нанесених на метал і скло та витриманих у водному середовищі, зображено на рисунку. Аналогічні залежності спостерігаються у кислому та лужному середовищах.

Водостійкість та хімічну стійкість досліджуваних композицій у різних агресивних середовищах подано у табл. 3 одержаних результатів впливає, що найстійкішою до дії води є коолігомерна НПС і смола, одержана на основі ненасичених мономерів фракції C<sub>5</sub> та терпенових вуглеводнів скипидару з подальшою модифікацією ДАФ. Деяко гірші результати одержані для епоксинафтополімерних композицій з додаванням аліфатичної НПС. Усі епоксинафтополімерні композиції характеризуються високими фізико-хімічними показниками, зокрема, водостійкістю та хімічною стійкістю до дії найпоширеніших агресивних середовищ (кислот, лугів) і можуть бути рекомендовані для створення антикорозійних покриттів.

**Показники водостійкості та хімічної стійкості епоксинафтополімерних композицій у нейтральному, лужному та кислому середовищах**

Позначення композицій	Хімічна стійкість, діб			
	H <sub>2</sub> O	10 %-й розчин NaOH	10 %-й розчин H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 %-й розчин CH <sub>3</sub> COOH
НПС, одержана олігомеризацією фракції C <sub>5</sub> (композиція I)	>30	25-28	>30	>30
НПС, одержана коолігомеризацією фракції C <sub>5</sub> і C <sub>9</sub> (композиція II)	>30	20-25	>30	28-30
НПС, одержана коолігомеризацією фракції C <sub>5</sub> і скипидару, модифікована ДАФ (композиція IV)	>30	28-30	>30	>30

**Висновки.** Синтезовані нафтополімерні смоли можуть застосовуватись як добавки до епоксидних композицій на основі епоксидної смоли ЕД-20 у кількості 10 % мас., при цьому одержані епоксинафтополімерні композиції мають високі фізико-хімічні показники, а отже, є стійкими до дії агресивних середовищ.

1. Думський Ю.В. *Нефтеполимерные смолы*. – М.: Химия, 1988. – 166 с. 2. Лапицкий В.А., Крижук А.А. *Физико-химические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков*. – К: Наук. думка, 1986. – 96 с. 3. Пилипенко Г.И., Артемов В.Н., Фирелова Л.И. *Свойства эпоксидных композиций, модифицированных уретановыми каучуками // Пластические массы*. – 1982. – № 5. – С. 61–63. 4. Петров Г.Н., Лыкин А.С. *Синтез олигомеров с реакционноспособными концевыми группами и эластомерные материалы на их основе // Высокомолекулярные соединения*. – Сер.А. – 1978. – Т.20, № 6. – С.1203–1213. 5. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Новиков В.У. *Диглицидиловы-ароматические тиоэферы и эпоксидные полимеры на их основе // Высокомолекулярные соединения*. – Сер. А. – 1984. – Т.26, №1. – С. 208–211. 6. Донел Д. *Эмаль из каменноугольной смолы – наилучшее защитное покрытие для трубопроводов / Oil and gas journal*. – 1981, July 6. – №27. – Р.120–172. 7. Никулишин І.Є., Будзан Б.І., Рипка Г.М. *Синтез нафтополімерних смол співполімеризацією мономерів фракцій C<sub>5</sub> і C<sub>9</sub> / Вісник ДУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. – 1999. – №374. – С. 109–111. 8. Shorrocks J.K., Clarretal J.H. *Use of a supported aluminium chloride catalyst for the production of hydrocarbon resins. – Research & Development*, 2001, 5, 249–253. 9. Рипка Г.М., Никулишин І.Є., Піх З.Г. *Каталітична олігомеризація олефінівмісної фракції C<sub>5</sub> / Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. – 2002. – №461. – С.155–159.