

УДК 678.643

М.Б. Гагін, М.М. Братичак, О.Б. Гринишин, О.С. Заїченко
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ У ПРИСУТНОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ

© Гагін М.Б., Братичак М.М., Гринишин О.Б., Заїченко О.С., 2002

Досліджено основні закономірності структурування полімерних сумішей на основі епоксидних олігомерів ЕД-20 і ЕД-22 у присутності різної кількості нафтополімерних смол з епоксидними групами.

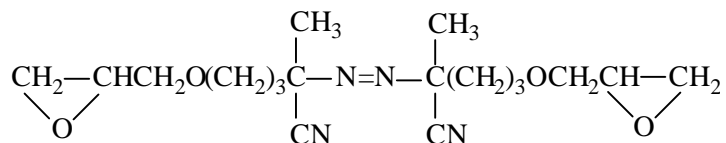
The basic regularity stitching of polymeric mixture on the basis epoxy oligomers ED-20 and ED-22 in the presence various quantity petroleum polymeric resins with epoxy groups were investigated.

Епоксидні олігомери використовуються для створення клеїв, захисних покриттів, заливних компаундів, герметиків тощо [1]. З метою покращання властивостей виробів на їх основі до епоксидних олігомерів під час формування полімерних сіток додають інші полімери [2]. Такі полімерні суміші поєднують в собі ряд властивостей, які притаманні даним сполукам, а їх структурування відбувається у присутності амінного затверджувача [2]. Для досягнення найкращих властивостей необхідно, щоб всі складові полімерної суміші були між собою хімічно зв'язаними [3].

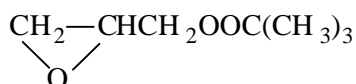
У роботі вивчена можливість структурування епоксидних олігомерів у присутності функціональних нафтополімерних смол.

Нафтополімерні смоли з функціональними групами (НПСФ) є продуктами кополімеризації ненасичених сполук, що входять у фракцію С₉, у присутності радикальних ініціаторів. Як епоксидні олігомери використовували смолу ЕД-20 з молекулярною масою (Mn) 380 в. о. і епоксидним числом (е.ч.) 20,1 %, а також ЕД-22 з Mn 340 і е.ч. 21,9 %.

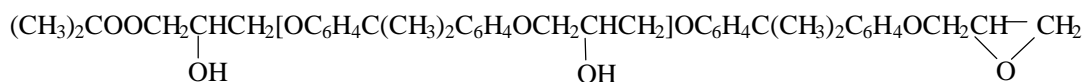
Кополімеризацію фракції С₉, характеристика якої подана в роботі [4], проводили в присутності 4,4'-азо-біс[(2,3-епоксипропоксид)-(4-ціанпентанонітрил)] (АГП), 1,2-епокси-3-трет-бутилпероксипропану (ЕП) і модифікованої гідрпероксидом трет-бутилу епоксидної смоли ЕД-20 (смола ЕД-20П), формул:



(АГП)



(ЕП)



n=0-1

(Смола ЕД-20П)

Характеристика НПСФ і умови їх отримання подані в табл. 1.

Синтезовані нафтополімерні смоли з епоксидними групами вивчені як компоненти епоксидних композицій з метою часткової заміни дорогих епоксидних сполук, які в Україні випускаються в обмеженій кількості. Для цього досліджувалася взаємна сумісність НПСФ з промисловими епоксидними смолами ЕД-20 і ЕД-22. Встановлено, що НПСФ суміщаються з епоксидними олігомерами у будь-яких співвідношеннях, а отже, існує можливість створення епоксидних композицій з використанням НПСФ.

Полімерні суміші готували перемішуванням епоксидного олігомеру ЕД-20 або ЕД-22 з 40 %-м ацетоновим розчином НПСФ до утворення однорідної маси. До 100 грамів утвореної суміші додавали 14,0 мас. частин поліетиленполіаміну і наносили на скляні та металічні стандартні пластинки. Вміст НПСФ у композиції становив 10, 25 і 50 мас. частин.

Таблиця 1

Характеристика НПСФ і умови їх синтезу

Умовне позначення НПСФ	Ініціатор і його кількість (мас. част.)	Температура, К	Тривалість процесу, годин	Вихід НПСФ, %	Характеристика НПСФ			
					Мп	Е.ч.,	Бромне число, г Br ₂ / 100 г продукту	Функціональність
НПСФ-I	АГП, 7,5	343	50	26,1	880	2,0	27,3	0,40
НПСФ-II	ЕП, 5	403	40	16,5	1480	1,5	12,7	0,52
НПСФ-III	Смола ЕД-20П, 5	403	40	21,0	5050	0,5	14,0	0,70

Примітка: молекулярна маса НПСФ визначена криоскопічним методом в бензолі (НПСФ-I) і в діоксані (НПСФ-II, НПСФ-III).

Контроль за структурними змінами в полімерних сумішах здійснювали визначенням вмісту гель-фракції, а також твердості покриттів на маятниковому приладі М-3 при кімнатній температурі. Отримані результати подані в табл. 2.

Таблиця 2

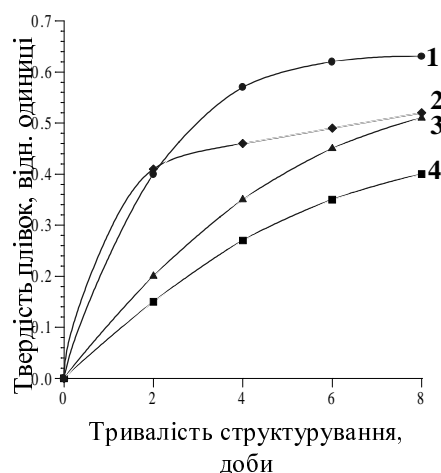
Залежність твердості плівок та вмісту гель-фракції полімерних сумішей на основі ЕД-20 від вмісту НПСФ-I та часу структурування

Кількість НПСФ-I (мас. част.)	Показник	Значення показника за час структурування, доби							
		1	2	3	4	5	6	8	10
10	T	0,12	0,23	0,29	0,35	0,40	0,44	0,48	0,51
	G	62,5	81,2	88,6	90,1	93,5	96,2	96,5	97,0
25	T	0,10	0,16	0,25	0,30	0,34	0,38	0,42	0,44
	G	50,5	75,5	82,5	84,0	86,5	88,0	90,2	90,4
50	T	0,05	0,08	0,10	0,12	0,18	0,21	0,27	0,29
	G	40,2	64,5	69,5	71,0	71,5	72,0	73,5	75,5

Примітка: T – твердість плівок, відн. одиниці, G – вміст гель-фракції, %.

Як показали результати досліджень (табл. 2), ступінь затвердіння композицій ЕД-20:НПСФ-I знижується зі збільшенням вмісту НПСФ у суміші. При вмісті НПСФ-I 50 % твердість 0,3 відн. одиниць досягається за час структуривання близько 10 діб, що робить недоцільним використання такої композиції. Ступінь затвердіння композицій з меншим вмістом НПСФ-I набагато вища (за час 10 діб вона досягає 0,51 відн. одиниць, а твердість 0,3 відн. одиниць досягається вже за час структуривання 4 доби).

Глибину структуривання, тобто масову частку композиції, що структуривалася, оцінюємо за кількістю гель-фракції (табл. 2). Основна маса композиції структуриється за дві доби. Далі вміст гель-фракції змінюється незначно, при чому більшим є вміст гель-фракції у композиціях з меншою кількістю НПСФ-I. При вмісті НПСФ-I у композиції 50 % структуриється тільки 70...75 мас. частин композиції, а це робить недоцільним введення в композицію такої кількості НПСФ-I. Але при невисоких вмістах НПСФ-I у композиціях з ЕД-20 кількість гель-фракції достатньо висока (>95 мас. частин) для того, щоб запропонувати введення у композицію таких кількостей НПСФ-I.



*Рис. 1. Залежність твердості плівки від тривалості структуривання композицій на основі смоли ЕД-22 і НПСФ-II (2, 4) або НПСФ-III (1, 3).
Вміст НПСФ 10 (1, 2) і 25 мас. частин (3, 4)*

Використовуючи як нафтополімерну смолу продукти НПСФ-II і НПСФ-III, аналогічно вищеописаним сумішам, зі збільшенням кількості НПСФ зменшується твердість утворених покриттів (рис. 1). Водночас порівняно з полімерними композиціями на основі НПСФ-I суміші, що містять НПСФ-II і НПСФ-III (рис. 2), з підвищенням вмісту нафтополімерної складової, при структуриванні утворюють продукти, які характеризуються більшою кількістю гель-фракції. Це можна пояснити вищою, порівняно з НПСФ-I, функціональністю нафтополімерних смол НПСФ-II і НПСФ-III.

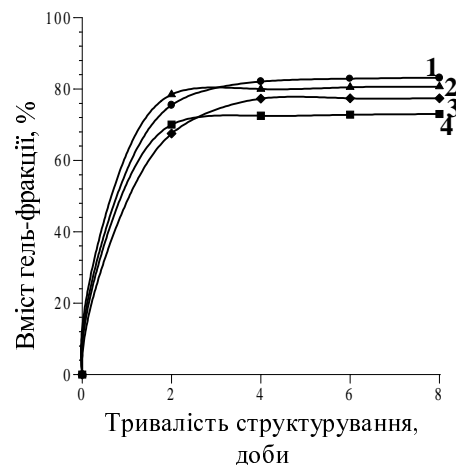


Рис. 2. Залежність вмісту гель-фракції від тривалості структурирування композиції на основі смоли ЕД-22 і НПСФ-II (3, 4) або НПСФ-III (1, 2).
Вміст НПСФ 10 (1, 3) і 25 мас. частин (2, 4)

Запропоновані композиції можуть бути рекомендовані як захисні покриття по металу.

Роботу виконано за фінансової підтримки Українського науково-технічного центру (УНТЦ) (грант № 1447) в рамках проекту “Нові міцелярні технології отримання і керування властивостями струмопровідних магнітних і радіаційнозахисених полімерних колоїдних систем”, а також за фінансовою підтримкою Міністерства освіти і науки України (Тема “ДБ-12 ЛІЗ”) “Розробка наукових засад для одержання нафтополімерних смол з функціональними групами на основі фракції С₉ піроконденсату піролізу вуглеводнів”.

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам Пер. с англ; Под ред. Н.В. Александрова. – М.: ЭНЕРГИЯ, 1973. – 416 с. 2. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции.– М.: Химия, 1982.– 232 с. 3. Изменение микроструктуры и механических свойств трехмерных полимеров при действии воды / А.Я. Королев, В.В. Павлов, Г.П. Семенова и др. // Физико-хим. механика материалов. – 1970. – №5. – С. 88 – 93 С. 4. С. Альмаурі, О.Б. Гринишин, М.М. Братичак. Одержання нафтополімерних смол з гідроксильними групами та модифікація їх стиролом. // Укр. хім. журнал. – 1988. – Т.64. – № 10. – С. 139 – 143.