

УДК - 541.678.5

Л. Д. МАСЛЕННИКОВА, канд. хим. наук, НАУ, Київ,
К. С. ГРИНЬКІВ, НАУ, Київ.

МОДИФІКАЦІЯ ЕПОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРА АМІЛОВИМ СПИРТОМ

Викладено матеріал по формуванню різного морфологічного стану в полімерних композиціях одержаних на основі епоксидних лакових олігомерів. Встановлено, що аміловий спирт в даній системі може бути пластифікатором оскільки збільшує рухливість макромолекулу.

Изложен материал по формированию разного морфологического состояния в полимерных композициях полученных на основании эпоксидных лаковых олигомеров. Установлено, что амиловый спирт в данной системе может быть пластификатором поскольку увеличивает подвижность макромолекул.

Presented material on the formation of different morphological states in the polymer composition derived from the epoxy varnishes oligomers. Established that the amyl alcohol in the system may be a plasticizer because it increases the mobility of macromolecules.

Вступ

Одержання полімерів з певним комплексом властивостей пов'язано не тільки із синтезом полімерів різної хімічної будови, а й з формуванням структурних особливостей.

Введені в полімер пластифікатори впливають на всі його фізико – механічні властивості – міцність, еластичність, крихкість, діелектричні властивості, температуру склування і текучості та ін. [1].

При виробництві полімерних виробів необхідно тимчасово послабляти дію міжмолекулярних взаємодій, давати можливість молекулам переміщуватись одна відносно одної, надавати полімеру текучості. Зазвичай це досягається нагріванням полімеру до температури, яка перевищує $T_{тек}$, яка може бути вище за температуру розкладання полімеру. Крім того, багато полімерів, які широко застосовуються в техніці, такі, як полівінілхлорид, нітроцелюлоза і полістирол, занадто крихкі для переробки їх у виробі. Існують еластомери, що є м'якими, гнучкими і міцними при кімнатній температурі, але стають крихкими і ламкими при сильному охолодженні, тобто мають низьку морозостійкість. Для успішного формування виробів із таких полімерів необхідно штучно знизити $T_{тек}$. А для розширення температурної ділянки їх експлуатації – збільшити інтервал $T_{тек} - T_c$, тобто ділянку високо еластичної деформації, або хоча б знизити температуру склування.

Цієї мети, а також зниження температури крихкості, досягають за допомогою пластифікації, під якою зазвичай розуміють підвищення високих еластичних і вязкотекучих властивостей з одночасним зменшенням крихкості. Пластифікація

частіше всього здійснюється введенням у полімер пластифікаторів – низькомолекулярних речовин, які здатні частково або обмежено змішуватися з полімером. Щодо цього пластифікатори нічим не відрізняються від звичайних розчинників. Але в техніці, щоб під час переробки й експлуатації полімеру не втрачалися властивості, здобуті при пластифікації, використовуються лише нелеткі високо киплячі речовини. Пластифікатори мають добре суміщатися з полімером, утворюючи з ним істинний розчин, тривалий час утримуватися в полімерній композиції, не відшаровуватися (не «випадати») навіть при низьких температурах [2].

Загальна характеристика матеріалів на основі епоксидних смол

Епоксидні полімери володіють таким комплексом властивостей (адгезійних, механічних, електричних та ін.), які у багатьох випадках роблять їх незамінними як основа для клеїв, лакофарбових покриттів, компаундів і армованих пластиків. Завдяки цьому епоксидні смоли зайняли важливе місце у ряді промислових полімерних матеріалів. Це відноситься не стільки до обсягу їх виробництва, скільки до їх ролі, оскільки в більшості випадків епоксидні смоли використовують для створення найбільш важливих виробів. Промисловий випуск, застосування і розробка нових епоксидних полімерів і композицій на їх основі розвиваються швидкими темпами. Крім того, ці полімери зазвичай служать моделями для вивчення найбільш характерних властивостей сітчастих полімерів.

Епоксидним полімерам присвячений ряд монографій, в яких в основному освітлюють питання хімії і технології епоксидних смол і матеріалів на їх основі, а також їх застосування. В той же час останніми роками опубліковано велике число статей по фізико-хімічних властивостях епоксидних полімерів і експлуатаційним характеристикам матеріалів, що використовуються в різних областях техніки.

Епоксидні смоли широко використовуються в якості плівкоутворювачів лакофарбових матеріалів, основною областю застосування яких є протикорозійний захист металевих виробів і конструкцій, а також захист бетону, пластмас, дерев'яних виробів та ін. Споживання епоксидних смол для цих цілей становить приблизно 50 % загального світового виробництва. У лакофарбових композиціях епоксидні смоли часто модифікують іншими смолами: кам'яновугільними, алкідними, меламіноформальдегідами, нітратом целюлози, полісульфідами, низькомолекулярними каучуками тощо, що ще більше розширює можливості їх застосування. Епоксидні лакові матеріали включають традиційні системи, що містять 40-50% органічних розчинників, і нові матеріали зі значно зменшеним їх вмістом або зовсім без розчинників.

Матеріал з високим вмістом органічних розчинників можна умовно розділити на дві групи: у першій групі основним плівкоутворювачем служать діанові епоксидні олігомери (ЕД-20, Е-40, Е-41, Е-33, Е-45, Е-20, Е-49, Е-05К, Е-ООС і ін.), а в другій – співконденсати цих олігомерів з іншими сполуками.

Серед матеріалів першої групи найбільш широке промислове застосування знаходять шпатлівки, ґрунтовки, лаки і емалі, затверджені поліамінами, в тому числі і модифікованими.

Всі ці матеріали використовуються для захисту від корозії та корозійно-ерозійної поразки виробів сталі, легких сплавів, склопластиків, що експлуатуються в різних атмосферних умовах, в прісній і морській воді, ґрунті. Покриття стійкі до дії лужних і деяких кислих середовищ, органічних розчинників, до періодичної дії бензину і масел.

Епоксидно-фенольні матеріали, що є однокомпонентними системами, використовують для захисту консервної тари з жерсті та алюмінію і аерозольних упаковок, а також інших виробів. Одержувані покриття характеризуються високою хімічною стійкістю, твердістю, механічної та адгезійної міцністю, завдяки чому навіть в тонкому шарі забезпечує довготривалу захисну дію.

Матеріали, які затверджуються аміноформальдегідними смолами, також є однокомпонентними. Одержувані покриття володіють водо- і абразивостійкістю. Однак адгезійна міцність і стійкість до дії кислих середовищ нижче, ніж у епоксидно-фенольних покриттів.

Матеріали, які затверджуються поліізоціанатами, використовують для захисту обладнання і приладів, у тому числі і електротехнічного призначення, що експлуатуються в умовах звичайної і підвищеної вологості. Серед лакофарбових матеріалів на співконденсатах діанових смол найбільш практичне застосування знайшли композиції на основі епоксифірів, які отримують конденсацією діанових смол з жирними кислотами масел. Покриття, затверджені на повітрі в результаті окисної полімеризації радикальних залишків кислот, перевершують покриття на основі немодифікованих діанових смол по декоративних властивостях, але поступаються їм у лугостійкості [2].

Експериментальна частина

Діелектрична проникність в загальних рисах оцінює поляризаційні ефекти в полімерних матеріалах. Для досліджуваних модифікованих епоксидних олігомерів аміловим спиртом оцінювалась рівноважна діелектрична проникність, яка одержується при максимальних значеннях частот в частотній залежності ϵ'' . Проведена графічна інтерпретація концентраційних залежностей рівноважної діелектричної проникності (рис. 1). Як видно із рис.1а при вмісті модифікатора від 0 до 1,89% та від 4 до 8% спостерігається процес пластифікації, а від 1,89 до 4% антипластифікація, яка супроводжується збільшенням діелектричної проникності.

Проведений аналіз концентраційної залежності від вмісту модифікатора від 15 до 50% (рис.1б). При великому вмісті модифікатора спостерігається ефект як пластифікації (від 30 до 36% та від 40 до 45%) так і антипластифікації (від 36 до 40% та від 45 до 50%).

З графіків наведених на рис. 1 можна сказати, що пластифікація відбувається як при малих так і при великих концентраціях амілового спирту.

З отриманих графіків зміни діелектричної проникності видно, що аміловий спирт впливає на експлуатаційні властивості епоксидного полімеру. Він вступає в диполь – дипольну взаємодію з епоксидним олігомером і тим самим змінює рухливість молекул в полімері. В даній роботі аміловий спирт виконує роль пластифікатора. Він розсовує макромолекули олігомеру оточуючи їх

мономолекулярним шаром і екранує полярні групи. Взаємодія між ланками різних макромолекул замінюється взаємодією цих ланок із молекулами спирту.

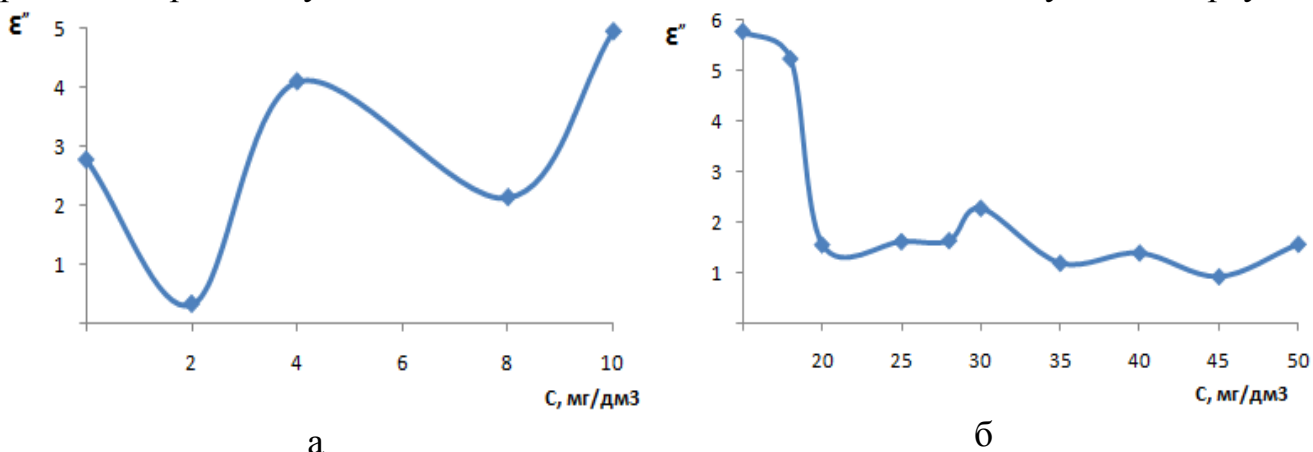


Рис. 1. Залежність рівноважної діелектричної проникності від вмісту спирту

У результаті виникнення проміжного шару в значній мірі припиняється безпосереднє стикання макромолекул; замість цього спостерігається стикання макромолекул спирту, які легко пересуваються відносно одна одної. Амільовий спирт діє як мастило, прискорюючи переміщення макромолекул під дією деформувальних зусиль. Додавання спирту приводить до значного зниження дипольно – сегментальних процесів релаксації.

Взаємодія епоксидних сполук з поліамінами представляє собою практичний інтерес, оскільки ця реакція затвердження дуже часто протікає без підводу тепла ззовні [3]. До тих пір доки є вільні рухливі атоми водню механізм реакції досить простий. Згідно наведеної нижче схеми, епоксидне кільце розкривається з утворенням гідроксильної групи і приєднання аміна до гліцидилового ефіру.

Кисень простої ефірної групи з двома вільними електронними парами надає електронегативний ефект і полегшує утворення перехідного комплексу з позитивним зарядом на атомі азоту. Отже, при відсутності простої ефірної групи реакція протікала б складніше, що підтверджується численними прикладами. В реакцію можуть вступати всі рухливі атоми водню в молекулі поліамінів (рис. 2).

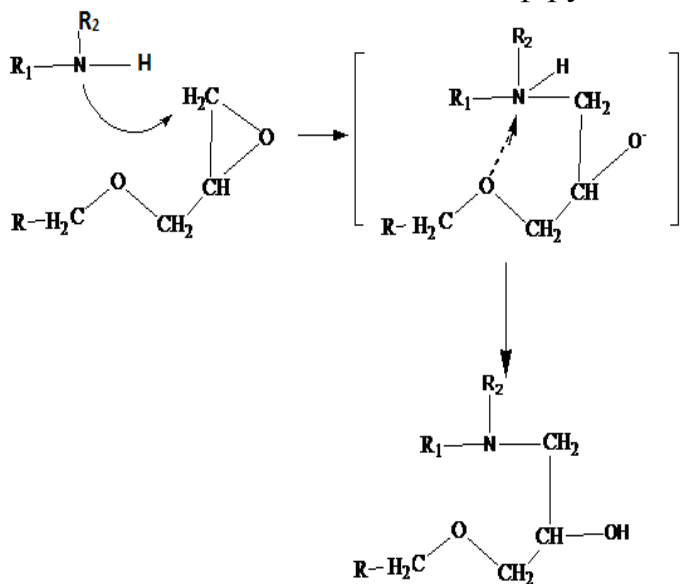


Рис. 2. Схема взаємодії епоксидних сполук з поліамінами.

При модифікації епоксидних олігомерів на першій стадії реакції відбувається взаємодія амільового спирту з епоксидними сполуками

(рис. 3 а), а потім, на другій стадії, затвердження поліамінами (рис. 3 б).

Зміна діелектричних властивостей пояснюється різною взаємодією епоксидного олігомера з амільовим спиртом за рахунок того, що молекули олігомеру по різному розташовані відносно молекул спирту.

У випадку, коли відбувається більша взаємодія між спиртом і епоксидними сполуками можна сказати, що розташування останніх є найбільш сприятливим для проходження хімічної реакції. Це пояснюється утворенням різних ізомерів, тобто різним положенням епоксидного кільця, яке реагує зі спиртом. Очевидним являється те, що введення великої кількості модифікатора приводить до створення нових структурних особливостей досліджуваної в'язкої полімер – неорганічної системи.

Одже, викладені результати досліджень служать основою встановленню нових підходів до одержання полімерів з покращеними властивостями.

Висновки

1. Показано, що у випадку додавання до епоксидного олігомеру модифікатора спостерігається зміщення процесів релаксації в сторону більших частот. Тобто наявність амілового спирту зменшує структурну щільність полімеру.
2. Отримані дані показали, що відбувається ефект пластифікації епоксидного олігомеру як при малих так і при великих концентраціях спирту (4,8 та 30%), спостерігається максимальне зміщення процесів релаксації.
3. Вперше встановлено, що аміловий спирт впливає на структуру епоксидного олігомеру і в даній системі може бути пластифікатором оскільки збільшує рухливість макромолекули олігомеру.

Список літератури: 1. Масленнікова, Л. Д. Фізико-хімія полімерів [Текст] / Л. Д. Масленнікова, С. В. Іванов, Ф. Г. Фабуляк, З. В. Грушак. – К.: вид-во НАУ, 2009. – 312 с. 2. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учеб. / П. М. Шур. – М.: Высш. школа, 1981. – 656 с. 3. Охрименко, И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст] / И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев. - Л.: Химия, 1978. - 392 с.

Поступила в редколлегию 22.04.2011

УДК 669.74

О.І.КОНЬКО, ком. директор ЧП "К.И.П.", Запорожье,
Ю.В.КУРІС, канд. техн. наук, доц., Запорожье,
В.П.ГРИЦАЙ, канд. техн. наук, проф., декан, ЗГИА, Запорожье.

ПРО КОМПЛЕКСНУ ПЕРЕРОБКУ МАРГАНЦЕВИХ ШЛАМІВ

Розглянуто технологію збагачення марганцевих шламів з низьким вмістом марганцю різного гранулометричного складу, зі створенням мобільних комплексів із збагачення металомістких шламів з одержанням концентрату з вмістом марганцю 38 ... 42%.

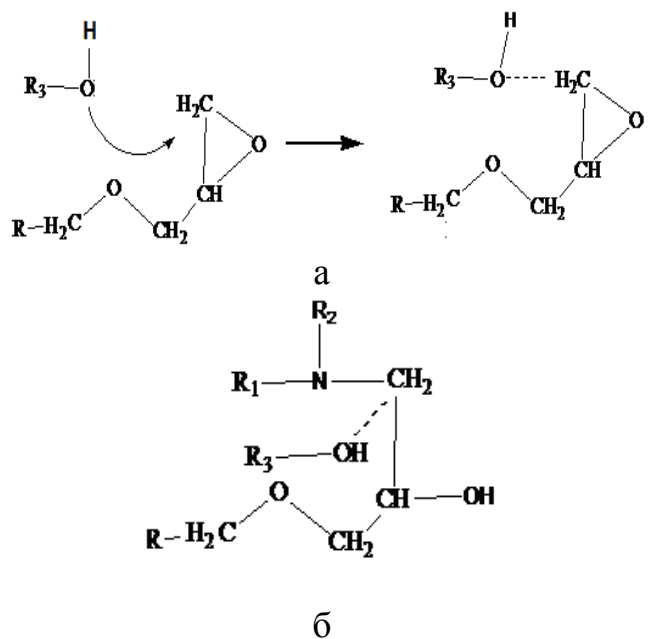


Рис. 3. Схема модифікації епоксидного олігомера аміловим спиртом: а – I стадія; б – II стадія