

нафтових бітумів / В.В. Криницький, О.Б. Гринишин, М.М. Братичак. // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – № 590 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – С.402–408. 4. Гринишин О.Б. Одержання бітумів, модифікованих нафтополімерними смолами / О.Б.Гринишин, В.В.Криницький, М.М.Братичак // Нафтова і газова промисловість. – 2007. – № 1. – С.46–47. 5. Grynysyn O. Petroleum resins for bitumens modification / Oleg Grynysyn, Michael Bratychak, Volodymyr Krynytskyi, Volodymyr Donchak. // Chemistry&Chemical Technology.– Vol.2.– № 1.– 2008.– P.47–53. 6. Bratychak M. Obtaining of petroleum resins using pyrolysis by-products. 13. Petroleum resins with hydroxyl groups modified with styrene / Michael Bratychak, Oleg Grynysyn, Olena Astakhova, Olena Shyshchak, Witold Waclawek // Ecological chemistry and engineering.– 2008.– Vol.15.– № 3.– S.387–396. 7. Grynysyn O. Production of bitumen modified by petroleum resins on the basis of tars of ukrainian oils / Oleg Grynysyn, Olena Astakhova, Taras Chervinsky // Chemistry&Chemical Technology.– Vol.4.– № 3.– 2010.– P.241–246. 8. Bratychak M. Functional petroleum resins based on pyrolysis by-products and their application for bitumen modification / Michael Bratychak, Oleg Grynysyn, Olena Astakhova, Olena Shyshchak, Witold Waclawek // Ecological chemistry and engineering.– 2010.– Vol.17.– № 3.– S.309–315.

УДК 678.643

О.І. Яцишин, Т.І. Червінський, М.М. Братичак
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ ЕД-20 У ПРИСУТНОСТІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ

© Яцишин О.І., Червінський Т.І., Братичак М.М., 2012

Вивчено структурування полімерних сумішей на основі епоксидної смоли ЕД-20 у присутності реакційноздатних олігомерів, що містять пероксидну групу і ненасичений подвійний зв'язок та пероксидну й епоксидну групи.

Ключові слова: епоксидна смола, реакційноздатні олігомери, структурування, композиція, гель-фракція, твердість.

The crosslinking of polymeric mixtures based on epoxy resin ED-20 in presence of reactive oligomers containing peroxy group and unsaturated C=C bond has been studied.

Key words: epoxy resin, reactive oligomers, crosslinking, composition, gel-fraction, hardness.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями

Епоксидні смоли – це найуніверсальніші синтетичні продукти, виробі на основі яких характеризуються непоганими захисними, фізико-механічними та діелектричними властивостями [1]. Тому такі сполуки використовують для створення захисних покриттів, клеїв, герметиків, заливних компаундів тощо [2]. Для покращення деяких експлуатаційних показників виробів на основі епоксидних смол, а також з метою здешевлення таких виробів епоксиди модифікують як низькомолекулярними сполуками, так і полімерами. Модифіковані епоксидні смоли поєднують в собі низку властивостей, притаманних таким сполукам. Щоб досягти потрібних властивостей, необхідно, щоб всі складові полімерної суміші, до складу яких входять модифіковані епоксидні смоли, були між собою хімічно зв'язаними [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Останніми роками, з метою сумісності епоксидних смол з ненасиченими полімерами (олігомерами), епоксиди модифікують гідропероксидами [4]. Синтезовані при цьому сполуки містять у

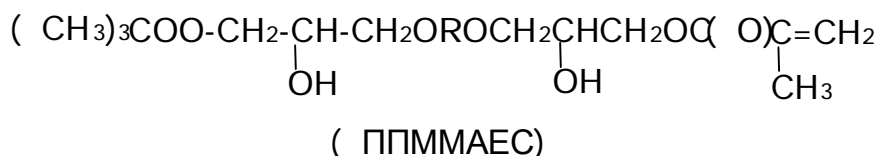
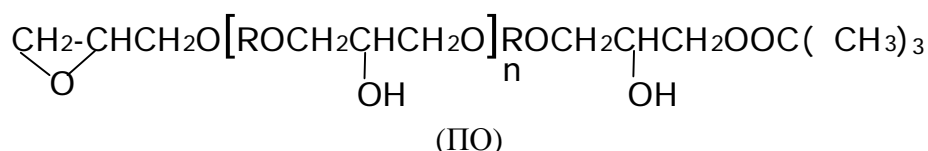
своїй структурі фрагменти пероксиду й епоксидні групи [5, 6]. Це дає можливість використовувати їх як активні добавки полімерних сумішей на основі промислових діанових епоксидних смол і олігоестеракрилатів [7]. Структурування епоксидолігоестерних сумішей, що містять як активний додаток модифікований гідрпероксидом епоксидний олігомер, відбувається за участю як епоксидних, так і пероксидних груп [8]. Це дає змогу підвищувати як твердість виробів, так і вміст у них гель-фракції.

Мета роботи

Вивчити можливість структурування полімерної суміші, що складається із епоксидної смоли та олігоестеракрилату у присутності олігомеру, який містить одночасно метакрилатний фрагмент і пероксидну групу, та олігомеру з пероксидною та епоксидною групою.

Результати досліджень та їх обговорення

Структурування епоксидних смол вивчали на прикладі смоли ЕД-20. Як реакційноздатні олігомери використовували модифіковану гідрпероксидом трет-бутилу епоксидну смолу (ПО) та продукт, отриманий із епоксидної смоли ЕД-24 внаслідок її хімічної модифікації спочатку метакриловою кислотою, а потім гідрпероксидом трет-бутилу (ППММАЕС), формул :



де R = -C₆H₄ϕ (CH₃)₂C₆H₄-

Епоксидна смола ЕД-20 характеризувалася молекулярною масою (M_n) 350 г/моль та епоксидним числом (е.ч.) 20,0 %. Для ПО знайдено : M_n 430 г/моль, е.ч. 10,8 % та активний кисень 5,5 %.

Для вивчення структурування епоксидної смоли ЕД-20 у присутності ПО і ППММАЕС приготовано олігомерні суміші, склад яких подано в табл.1.

Таблиця 1

Склад олігомерної суміші

Компонент	Вміст компонента в олігомерній суміші, мас.част.							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Смола ЕД-20	75	70	55	50	70	65	45	25
ППММАЕС	20	20	20	20	5	10	30	50
ПО	5	10	25	30	25	25	25	25
ПЕПА	14	14	14	14	14	14	14	14

Олігомерні суміші мали різну кількість компонентів, причому кількість ППММАЕС становила 5, 10, 20, 30 або 50 мас. частин. Вміст ПО був від 5 до 30 мас. частин. Затвердником такої олігомерної суміші слугував поліетиленполіамін (ПЕПА). Структурування суміші здійснювали ступінчасто. На початку за нормальних умов впродовж 24 годин, а потім під час нагрівання за 343, 363, 383, 403 або 423 К протягом 15, 30, 45, 60 і 75 хвилин. Контроль за процесом структурування проводили, визначаючи твердість плівок на маятниковому приладі М-3 та вміст гель-фракції подрібнених зразків у апараті Сокслета при екстракції їх ацетоном упродовж 12 годин.

Деякі отримані результати подано в табл. 2–4.

**Залежність твердості плівок та вмісту гель-фракції олігомерних сумішей
на основі композиції VI від температури та часу структуривання**

Температура, К	Показник	Значення показника за час структуривання, хв					
		24 год. за н.у.	15	30	45	60	75
343	T	0,70	0,78	0,85	0,86	0,86	0,88
	G	73,3	83,8	87,8	89,2	89,3	89,9
363	T	0,70	0,79	0,85	0,86	0,87	0,88
	G	73,3	88,7	91,7	92,7	92,8	92,8
383	T	0,70	0,79	0,84	0,85	0,88	0,87
	G	73,3	89,1	92,1	92,8	93,6	93,7
403	T	0,70	0,80	0,83	0,85	0,88	0,88
	G	73,3	93,0	94,8	94,8	94,8	94,8
423	T	0,70	0,80	0,84	0,84	0,87	0,88
	G	73,3	93,8	94,8	94,9	94,9	94,9

Примітка: G – вміст гель-фракції, %; T – твердість плівок за М-3, відн. од.

Як видно з табл. 2, вже за 363 К за 75 хвилин твердість плівок досягає значення 0,88 відн. од. Подальше підвищення температури до 383, 403, 423 К практично не впливає на твердість отриманих полімерних сумішей. Але з підвищенням температури незначно збільшується кількість гель-фракції одержаних сумішей і за температури 423 К впродовж 75 хвилин досягає значення 94,9 %, тоді як за цей самий період за 363 К значення гель-фракції становить 92,8 %. Враховуючи економічні аспекти процесу та отримані експериментальні дані, можна стверджувати, що температура 363 К є достатньою для формування плівок з великим вмістом просторовозшитих продуктів та твердістю плівок.

Вивчаючи вплив кількості ПО за постійного значення ППММАЕС (табл. 3), встановили, що під час структуривання за нормальних умов протягом 24 годин вміст гель-фракції сумішей із підвищенням кількості ПО зменшується, але при цьому до межі 25 мас.частин ПО (комп III) твердість плівок зростає і надалі, у випадку кількості ПО 30 мас.частин (композиція IV), дещо зменшується. Нагрівання сумішей до 363 К приводить до збільшення як гель-фракції, так і твердості плівок, причому зростання гель-фракції до 96–97 % спостерігається для композиції I та композиції II за 75 хвилин. Подальше збільшення у олігомерній суміші вмісту ПО призводить до зменшення гель-фракції під час структуривання як за кімнатної температури, так і в процесі нагрівання. Це можна пояснити тим, що в композиції III та композиції IV зменшується кількість вихідної смоли ЕД-20 та збільшується кількість ПО, який містить тільки одну епоксидну групу. В таких композиціях зменшується концентрація епоксидних груп, водночас збільшується пероксидних груп. Це визначає механізм формування тривимірних структур. У такому випадку зменшується частка реакцій, в яких бере участь смола ЕД-20 та ПЕПА. Збільшення вмісту ПО, в молекулі якого є тільки одна епоксидна група, приводить до прищеплення молекули ПО до головної матриці на утвореній при структуриванні ЕД-20. З іншого боку, збільшення вмісту пероксидних груп в такій суміші приводить до того, що під час нагрівання пероксидні групи в ПО розкладаються з утворенням вільних радикалів, рекомбінація яких приводить до утворення лінійних молекул, які розчинні в органічному розчиннику. З іншого боку, утворені радикали можуть рекомбінувати з такими самими радикалами, які утворилися внаслідок розкладу пероксидних груп у ППММАЕС, або викликати лінійну полімеризацію ненасичених зв'язків, що містяться в ППММАЕС. Такі реакції не сприяють формуванню тривимірної сітки і тому під час екстрагування вимиваються, що призводить до зменшення гель-фракції у такій суміші.

Залежність твердості плівок та вмісту гель-фракції олігомерних сумішей від складу композицій та часу структуривання за температури 363 К

Номер композиції	Показник	Значення показника за час структуривання, хв					
		24 год за н.у.	15	30	45	60	75
I	T	0,67	0,79	0,82	0,84	0,85	0,87
	G	84,1	91,5	93,2	93,5	96,1	96,1
II	T	0,71	0,85	0,86	0,87	0,87	0,87
	G	84,9	90,9	94,6	95,3	97,0	97,0
III	T	0,73	0,86	0,87	0,88	0,88	0,88
	G	80,7	86,9	88,8	90,2	91,0	92,9
IV	T	0,69	0,78	0,79	0,83	0,82	0,83
	G	80,6	89,4	89,5	90,6	91,3	91,3

Примітка: G – вміст гель-фракції, %; T – твердість плівок за М-3, відн. од.

У випадку постійного вмісту молекул ПО та різної кількості ППММАЕС (композиція III, V-VIII, табл. 4) за кімнатної температури зі збільшенням вмісту ППММАЕС спостерігається різке зменшення твердості плівок та гель-фракції. Це вказує на те, що за таких умов не відбувається розклад пероксидних груп в олігомерах ППММАЕС і ПО та відсутня полімеризація за подвійними зв'язками у ППММАЕС. Нагрівання таких сумішей приводить до збільшення як твердості полімерних плівок, так і гель-фракції.

Таблиця 4

Залежність твердості плівок та вмісту гель-фракції олігомерних сумішей від складу композицій та часу структуривання за температури 363 К

Номер композиції	Показник	Значення показника за час структуривання, хв					
		24 год за н.у.	15	30	45	60	75
V	T	0,72	0,81	0,83	0,84	0,85	0,85
	G	78,4	87,5	87,9	92,0	92,0	92,5
VI	T	0,70	0,79	0,85	0,86	0,87	0,88
	G	73,3	88,7	91,7	92,7	92,8	92,8
VII	T	0,61	0,85	0,86	0,87	0,87	0,87
	G	77,5	88,4	89,4	91,6	91,7	92,0
VIII	T	0,58	0,83	0,84	0,86	0,86	0,86
	G	66,5	88,8	89,8	92,1	92,3	92,6

Примітка: G – вміст гель-фракції, %; T – твердість плівок за М-3, відн. од.

З табл. 4 також бачимо, що під час нагрівання плівок впродовж 75 хвилин у композиціях V – VIII спостерігається різке підвищення як гель-фракції, так і твердості покриття. Причому їх значення практично не залежить від вмісту в олігомерній суміші ППММАЕС. Утворені при цьому полімерні покриття характеризуються твердістю 0,85–0,88 відн. одиниць та вмістом гель-фракції 92,0 – 92,8 %. Це вказує на активну участь молекул не тільки ПО, але й ППММАЕС в утворенні продуктів тривимірної будови.

Висновки

За результатами експериментальних досліджень встановлено, що функціональні олігомерні продукти на основі діанової епоксидної смоли ЕД-24 можна використати як активні добавки до промислової епоксидної смоли ЕД-20, формування полімерного покриття на основі якої відбувається як за кімнатної температури впродовж однієї доби, так і при нагріванні за 363 К протягом

75 хвилин. Отримані продукти характеризуються достатньо високим ступенем гель-фракції (більше за 90 %) та достатньо високою твердістю (0,83 і більше) і можуть бути рекомендовані як захисні покриття для металу та скла.

1. Братичак М.М., Базиляк Л.І., Братичак Мих. Мих. Вивчення будови пероксидних похідних епоксидних смол методами ІЧ- та ПМР-спектроскопії // Укр. хім. журнал. – 2003. – Т.69, № 5. – С. 55–60. 2. Червінський Т.І., Братичак М.М. Вивчення реакції хімічної модифікації діанової епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу в присутності 18-краун-6 // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 488. – С. 356–359. 3. Братичак М.М., Шищак О.В., Носова Н.Г., Братичак Мих. Мих., Червінський Т.І. Структурування епокси-олігомерних сумішей у присутності (3-амінопропіл) триетоксисилану. // Укр. хім. журнал. – 2007. – Т.73, №4. – С. 121–126. 4. Firdous Habib and Madhu Bajpai. UV Curable Heat Resistant Epoxy Acrylate Coatings // Chemistry and Chemical Technology. – 2010. m– Vol.4, № 3. – P.205–216. 5. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Гевусь О.І., Кінаш Н.І. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6+ZnCl₂ // Укр. хім. журнал. – 2005. – Т.71, № 5. – С. 50–54. 6. Братичак М.М., Носова Н.Г., Червінський Т.І. Модифікація поверхні скла епоксидолігомерними сумішами, які містять пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-20 // Доповіді НАН України. – 2006. – № 9. – С. 140–145. 7. Братичак М.М., Кутень О.І., Гагін М.Б. Формування зшитих структур на основі епоксиполімерних композицій // Укр. хім. журнал. – 2005. – Т.71, № 6. – С. 124–127. 8. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Намєсник Я., Кропідловська А. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 // Укр. хім. журнал. – 2006. – Т.72, № 5. – С. 58–63.

УДК 665.63.048

В.В. Романчук, П.І. Топільницький
Національний університет «Львівська політехніка»,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ФАКТОРІВ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИГЕН- ТА НІТРОГЕНВМІСНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ

© Романчук В.В., Топільницький П.І., 2012

Методом потенціодинамічної поляризації досліджено інгібувальну дію нітроген- та оксигенвмісних інгібіторів на промисловому варіанті заліза Армко в 1М розчині соляної кислоти з бутанолом. Інгібувальна дія досліджуваних речовин зумовлена блокуванням поверхні металу, внаслідок чого електрохімічні корозійні процеси гальмуються, а досліджені речовини виступають інгібіторами змішаної дії (переважно анодними).

Ключові слова: захист від корозії, інгібітори, електрохімічна корозія.

The inhibitory action of nitrogen- and oxygen-containing inhibitors has been investigated by potentiodynamic polarization using commercial Armco iron in 1M solution of hydrochloric acid with butanol. The inhibitory action takes place due to the metal surface blocking. The result is retardation of electrochemical processes and investigated compounds serve as inhibitors of mixed action (anodic mainly).

Key words: corrosion protection, inhibitors, electrochemical corrosion.

Постановка проблеми

Конденсаційно-холодильне обладнання, ємкості та шлемові труби установок первинної переробки нафти зазнають корозійного руйнування від сірководневої, солянокисlotної та водневої корозії.