

РОЗДІЛ II

Органічна хімія

УДК 622.4.076; 667.633.263.3

О. І. Гулай – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Луцького національного технічного університету;
Л. Д. Гулай – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки

Механізм структурування модифікованих силіційорганічних композиційних покриттів

Роботу виконано на кафедрі хімії ЛНТУ

Встановлено механізм структурування силіційорганічних покриттів. Їх отримання включає механохімічну обробку компонентів. Поглиблення структурування досягнуто внаслідок ступеневого нагрівання покриттів при 180...220 °С або введення в систему ефективних каталізаторів “холодного” тверднення (органічні та силіційорганічні аміни).

Ключові слова: композит, покриття, твердник, структурування, силіційорганічний, епоксидний полімер.

Гулай О. І., Гулай Л. Д. Механизм структурирования модифицированных кремнийорганических композиционных покрытий. Установлен механизм структурирования кремнийорганических покрытий. Их получение состоит из механохимической обработки компонентов. Углубление структурирования достигнуто вследствие ступенчатого нагрева покрытий при 180...220 °С или введения в систему эффективных катализаторов “холодного” отвердевания (органические и кремнийорганические амины).

Ключевые слова: композит, покрытие, отвердитель; структурирование, кремнийорганический, епоксидный полимер.

Gulay O. I., Gulay L. D. Mechanism of Structurization of Modified Silicon-Organic Compositional Coatings. Mechanism of structurization of the modified silicon-organic coatings has been established. These coatings have been obtained by the mechanic-chemical treatment of the components. Increasing of the structurization has been obtained due to the heating of the surfaces at 180...220 °С or insertion to the system of effective catalysts of “cold” solidification (organic and silico-organic amines).

Key words: composite material, coatings, solidificator, structurization, silicon-organic, epoxy polymer.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Виходячи з потреб нафтогазового та теплоенергетичного комплексів у нових ефективних матеріалах для протикорозійного захисту трубопроводів, резервуарів та металоконструкцій, автором разом зі старшим науковим співробітником ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України кандидатом хімічних наук Я. А. Середницьким створено композиційну систему “силіційорганічна матриця (поліметилфеніл-силоксановий лак КО-921) – мінеральний наповнювач – епоксидний модифікатор – амінний каталізатор” для отримання термостійких матеріалів і покриттів з покращеними фізико-механічними, ізоляційними та протикорозійними параметрами [1–4].

Встановлено, що максимальне зниження вартості силіційорганічних композитів при збереженні ізоляційних та протикорозійних параметрів на рівні лаку КО-921 досягається введенням наповнювача алюмосилікатної природи – попелу-виносу Бурштинської ДРЕС [3]. У результаті механохімічного прививання та термічного тверднення утворюється композит зі ступенем структурування близько 85 % мас., твердістю 0,65 відн. од., високою термостабільністю (втрата маси при 300 °С за 50 год – 5,3 % мас.), максимальною зносостійкістю.

Показано [2; 4], що модифікація силіційорганічного лаку КО-921 епоксидною смолою ЕД-20 в кількості 20...25 % мас. підвищує адгезію покриттів до сталеві поверхні від 3,0 до 9,1 МПа та забезпечує при 20±5 °С утворення силіційорганічно-епоксидного композита зі зниженим водопогли-

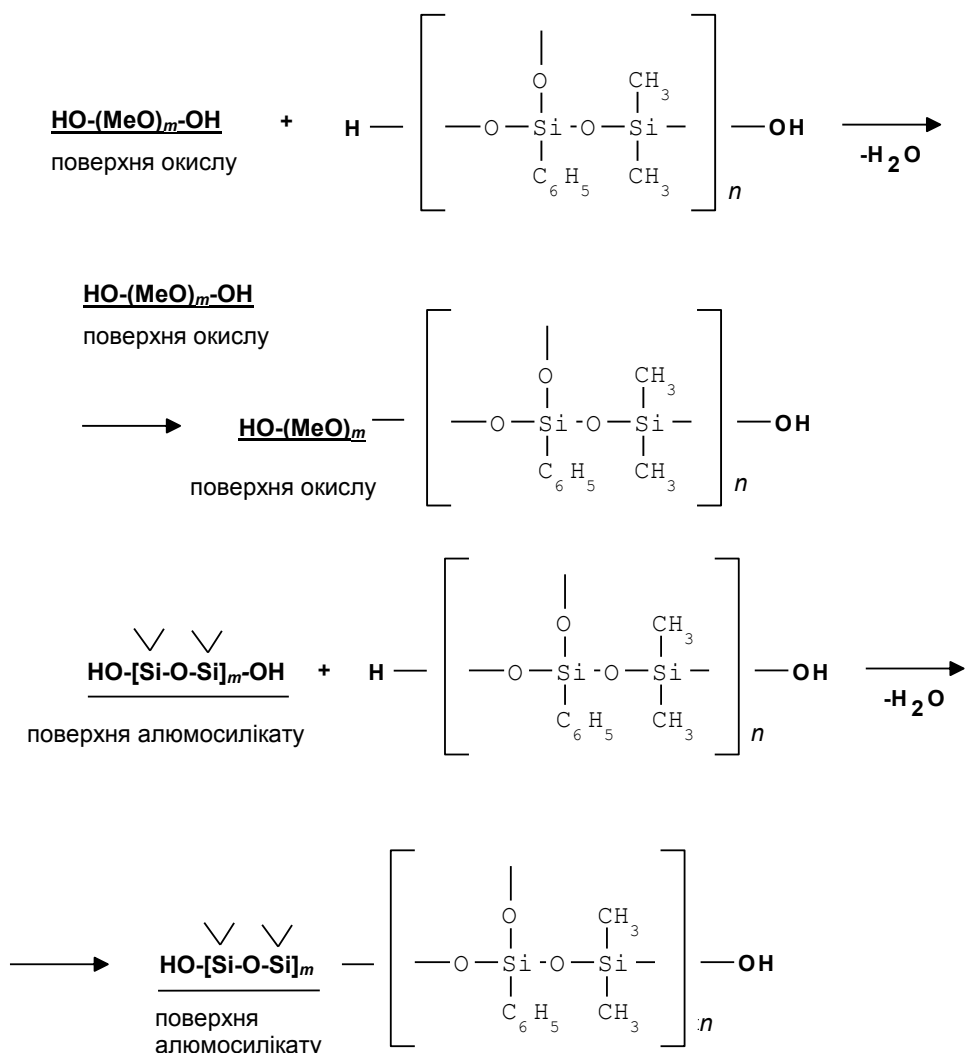
нанням (2,5...2,7 % мас. за 500 год) та термостабільністю (температура початку термодеструкції – 305...310 °С).

Експериментально встановлено [1], що оптимальними каталізаторами “холодного” (20±5 °С) структурування є аміно-силіційорганічні твердники поліметилвінілсилазан КТ-30 та поліметилсилазан МСН-7, які забезпечують максимальний ступінь структурування (80...82 % мас.), твердість (0,42...0,50 відн. од.), хімічну тривкість (втрата маси 1,3...2,8 % мас. у 5 %-х р-нах НСІ та NaOH за 800 год) та підвищення термостійкості силіційорганічної матриці на 50–100 °С (температура початку термодеструкції – 432...480 °С).

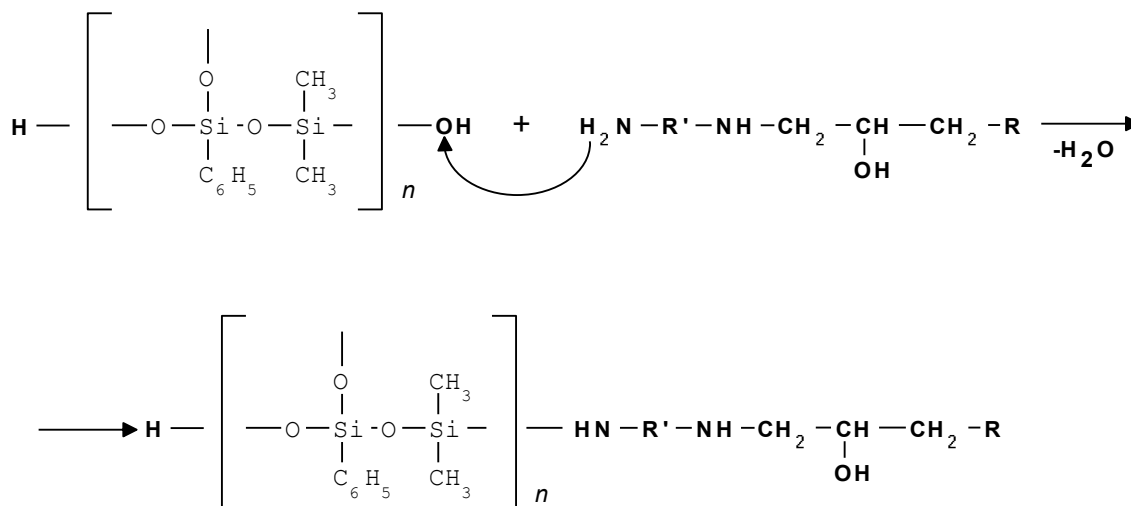
Метою нашої роботи є встановлення механізмів взаємодії складових компонентів при отриманні модифікованих силіційорганічних композицій та покриттів на їх основі.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Виходячи з даних експериментальних досліджень і аналізу літературних джерел [5–8], коротко розглянемо механізм процесу структурування на прикладі формування ґрунтувальних композицій складу: лак КО-921, попіл-винос, епоксидна смола ЕД-20, амінін твердники.

Згідно з розробленою технологією, лак КО-921 і попіл-винос у відповідних пропорціях завантажують у кульковий млин. При підведенні ззовні енергії (ударні навантаження, механічні деформації, місцевий перегрів тощо) в кулькових млинах функціональні групи мінерального наповнювача та поліметилфенілсилоксану активуються і взаємодіють між собою за реакціями:



Таким чином, утворюються композиційні матеріали з хімічно привитими до поверхні дрібнодисперсних частинок мінеральних наповнювачів ланцюгами макромолекул ПМФС і частково збереженими функціональними гідроксильними групами. В процесі механічного структурування можливі також реакції поліконденсації ПМФС, однак імовірність їх невисока.

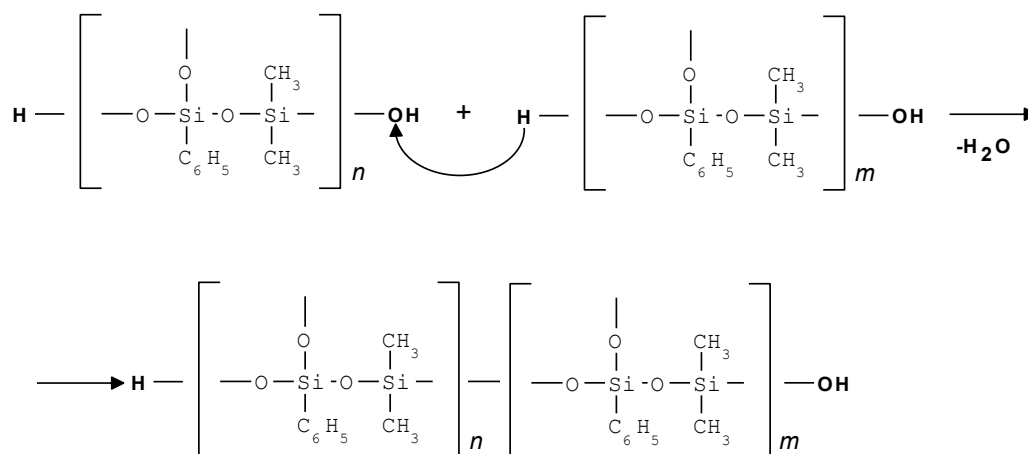


Загалом висока активність ПЕПА дає можливість при концентрації ЕД-20 в силіційорганічній композиції порядку 10 % мас. затверджувати силіційорганічно-епоксидне покриття при 20 ± 5 °С.

Як показують результати досліджень властивостей отриманих композиційних силіційорганічних матеріалів і покриттів на їх основі, структурування полімерної матриці суттєво поліпшує фізико-механічні, ізоляційні та протикорозійні властивості отриманих покриттів. Передбачене наперед зростання адгезії покриттів до металевої поверхні швидше за все визначається наявністю непрореагованих епоксидних груп і збільшенням кількості полярних груп у структурованих макромолекулах (НО-, НН- і т. п.).

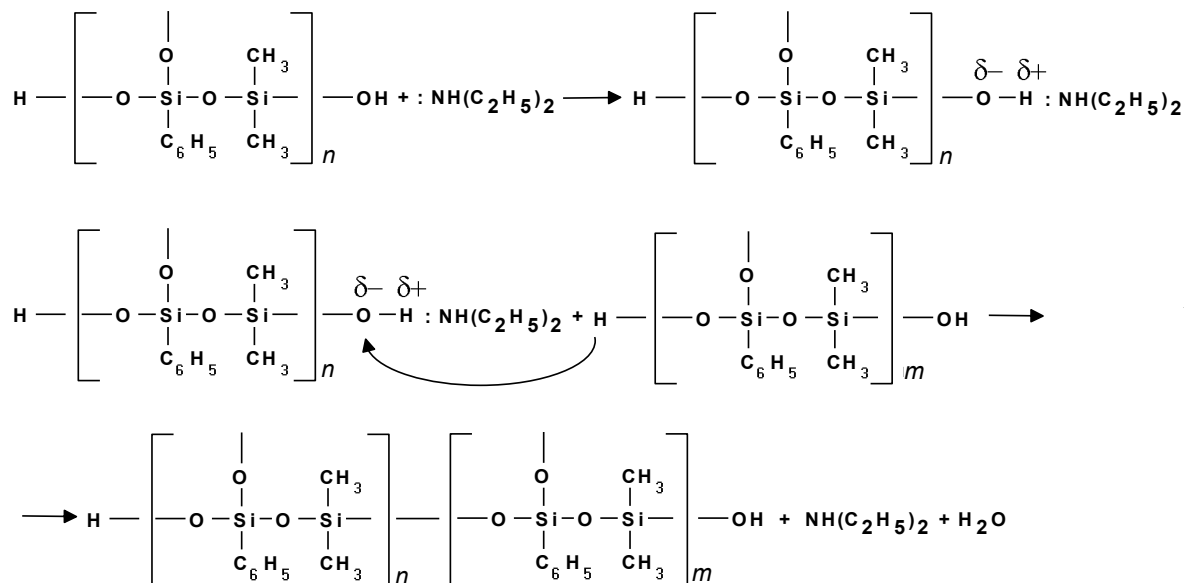
Відомо, що формування силіційорганічних лакофарбових покриттів починається з випаровування легколетких органічних розчинників, що приводить до зростання концентрації непрореагованих функціональних груп полімерних макромолекул і їх додаткового зшивання.

Проте на відміну від більшості лакофарбових матеріалів, які тверднуть на “холоді”, структурування силіційорганічних композицій можливе лише при нагріванні до 180...220 °С. У цьому випадку найчастіше відбуваються реакції додаткового зшивання по гідроксильних групах вільних і привитих до поверхні наповнювача макромолекул ПМФС:

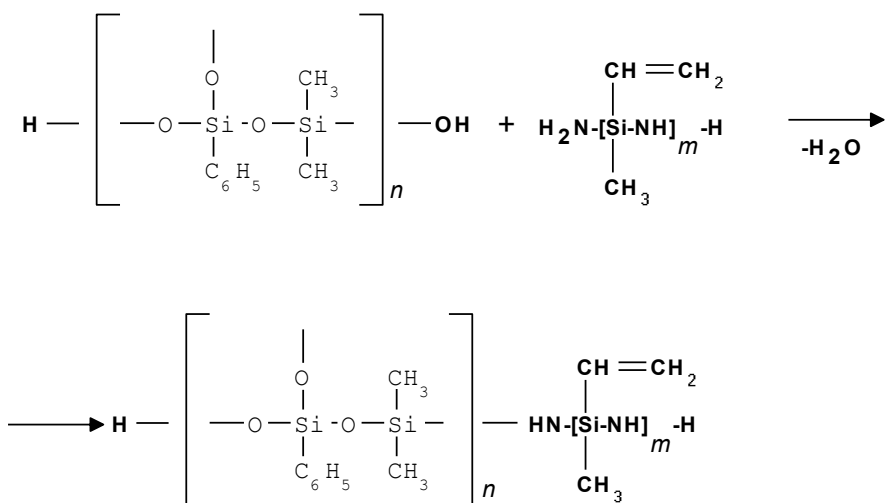


У процесі досліджень встановлено, що оптимальними каталізаторами “холодного” тверднення є силіційорганічні аміни – поліметилсилазан МСН-7 та поліметилвінілсилазан КТ-30, найдоступнішим – диетиламін ДЕА.

Процес структурування силіційорганічної матриці в присутності диетиламіну відбувається, найімовірніше, у дві стадії. На першій стадії відбувається донорно-акцепторна взаємодія Гідрогену кінцевих гідроксильних груп ПМФС із Нітрогеном у ДЕА. Далі вказаний комплекс реагує з ОН-групою ПМФС або алюмосилікату. Внаслідок реакції відбувається зшивання двох макромолекул і виділяється вільний ДЕА, який здатний каталізувати таку реакцію.



Враховуючи дані ІЧ-спектроскопії для лаку КО-921, каталізатора КТ-30 та затвердлого силіцій-органічного композита, можна вважати, що в присутності КТ-30 структурування силіційорганічної матриці відбувається переважно за каталітичним механізмом аналогічно вищенаведеному. Однак імовірно також реакції силіційорганічних амінів з ОН-групами ПМФС і алюмосилікатів, що приводять до хімічного зв'язування каталізаторів у структурі силіційорганічних композитів:



Висновки. Отже, механізм утворення (структурування і формування) силіційорганічних покриттів складається з таких основних стадій. Перша відбувається при механохімічній обробці системи “поліметилфенілсилоксановий лак КО-921 – мінеральний алюмосилікатний наповнювач” у кульових млинах. Вона полягає в частковому прививанні активованих макромолекул ПМФС до активованих функціональних груп мінерального наповнювача і процесі утворення колоїдностабільної силіційорганічно-мінеральної композиції за рахунок адсорбційної і ван-дер-ваальсівської взаємодії складників. У випадку синтезу ґрунтувальних силіційорганічно-епоксидно-мінеральних композицій указаний процес доповнюється реакціями зшивання активованої епоксидної смоли ЕД-20 з ПМФС та мінеральним наповнювачем, а також відповідними явищами адсорбційної і ван-дер-ваальсівської взаємодії.

Друга стадія полягає в поглибленні структурування вищевказаних композицій при збільшенні їх концентрації на поверхні металу за рахунок випаровування розчинника і вимагає для завершення процесів формування і остаточного тверднення покриттів підведення енергії ззовні, що досягається

ступеневим нагріванням покривів при 180...220 °С. Прискорення вказаних процесів при температурах 20±5 °С відбувається за рахунок введення в систему:

- структуруючого агента високої реакційної здатності (епоксидна смола ЕД-20 у ґрунтувальній композиції);
- ефективних каталізаторів “холодного” тверднення (органічні та силіційорганічні аміни).

Виходячи з представлених схем реакцій структурування і формування матеріалів і покривів, підтверджених результатами дослідження їх основних властивостей, можна зробити висновок, що при забезпеченні оптимальних рецептур композицій і дотриманні відповідних технологічних процесів утворюються термостійкі силіційорганічні композиційні матеріали і покриви з комплексом високих фізико-механічних, ізоляційних і протикорозійних властивостей.

Література

1. Serednicki Ja., Gulaj O. Termoutwardzalne krzemoorganiczne powloki na rurociagi // Ochrona przed korozja.– 2001.– № 3.– S. 54–64.
2. Гулай О., Середницький Я. Фізико-хімічні властивості кремнійорганічно-епоксидних протикорозійних покриттів трубопроводів // Вісн. Терноп. держ. техн. ун-ту.– 2003.– № 3.– С. 24–27.
3. Гулай О. І. Вплив мінеральних наповнювачів на термічну стійкість поліметилфенілсилоксанів // Тези ХІХ наук.-техн. конф. професорсько-викладацького складу ЛДТУ (техн. напрямок).– Луцьк, 2004.– С. 37–38.
4. Савчук П. П., Гулай О. І., Отченашенко О. А. Вплив природи кремнійорганічного модифікатора і умов тверднення на властивості епоксидних композитів // Наук. нотатки: Міжвузівський зб. (за напрямом “Інженерна механіка”).– Вип. 20.– Луцьк, 2007.– С. 429–441.
5. Братичак М. Ш., Шищак О. В., Носова Н. С. та ін. Структурування епокси-олігомерних сумішей у присутності (3-аміно-пропіл) триетоксисилану // Укр. хим. журн.– 2007.– Т. 73, № 4.– С. 121–126.
6. Ляпишев В. М., Сорокин М. Ф., Иванов С. А. и др. Влияние природы отвердителя на термодеструкцию эпоксикремнийорганических композиций // Лакокрасочные материалы и их применение.– 1983.– № 4.– С. 10–12.
7. Крылова В. В. Равновесный состав двухфазных смесей эпоксиолигомера и полиметилфенилсилоксана в бинарных растворах // Лакокрасочные материалы и их применение.– 1987.– № 4.– С. 10–12.
8. Верховланцев В. В., Крылова В. В., Мосина Л. В. Структура покрытий из растворов смесей полиметилфенилсилоксана и эпоксиолигомера // Лакокрасочные материалы и их применение.– 1987.– № 5.– С. 39–40.

Статтю подано до редколегії
16.09.2008 р.

УДК 633.88(477.82):665.123

Л. П. Марушко – старший викладач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. В. Петрук – студентка V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Е. М. Кадикало – старший викладач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Ю. Л. Осип – старший викладач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Жирнокислотний склад олії, виділеної з насіння розторопші плямистої (*Silybum marianum*), що культивується на Волині

Роботу виконано на кафедрі органічної та біологічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Методом газорідинної хроматографії визначено жирнокислотний склад олії з насіння розторопші плямистої (*Silybum marianum* L.), що культивується на Волині. Переважають такі кислоти: лінолева (55,91 %),