

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Ю. В. Семенов, К. Ю. Зерщиков, ООО «Константа-2», г. Волгоград,
М. А. Ваниев, Волгоградский государственный технический университет

Из всего многообразия синтетических пленкообразующих веществ, применяемых в производстве лакокрасочных материалов (ЛКМ), наиболее распространенными являются реакционноспособные олигомеры разветвленного или линейного строения, способные вступать в реакции поликонденсации или полимеризации. К самым распространенным относятся алкидные, эпоксидные и фенолоформальдегидные смолы, полиуретановые и кремнийорганические олигомеры [1]. Формирование лакокрасочных покрытий из композиций такого класса происходит в результате химического структурирования олигомерных молекул по функциональным группам с образованием трехмерной сетчатой структуры [2]. Кинетика процесса химического структурирования, в свою очередь, зависит от предыстории олигомерной системы, ее надмолекулярной организации [3]. Присутствие в системе растворителя, его природа и концентрация способствуют образованию в растворе олигомерных ассоциатов, характеризующихся соответствующими скоростями реакции отверждения и оказывающих значительное влияние на конечные свойства отвержденных продуктов [4]. Таким образом, свойства покрытий, формируемых из растворов отверждающихся олигомеров, зависят не только от природы пленкообразующего и растворителя, но и от исходной надмолекулярной

структуры раствора, механизма и скорости отверждения, а также интенсивности процесса испарения растворяющего агента. Исследование закономерностей процесса пленкообразования из ЛКМ олигомерного типа, выявление взаимосвязи кинетических параметров реакции отверждения и испарения растворителя с конечными свойствами антикоррозионного покрытия являются актуальными задачами.

Из наиболее распространенных в промышленности олигомерных продуктов несомненный интерес представляют полисульфидные олигомеры (ПСО). Выбор олиготиолов в качестве пленкообразующих ЛКМ может быть определен прежде всего рядом отличительных свойств отвержденных продуктов на их основе, таких как маслобензо- и атмосферостойкость, стойкость к тепловому и УФ-старению, стойкость к разбавленным растворам кислот и щелочей, свойство высокоэластичности. Кроме того, ПСО отличаются технологичностью и инвариантностью способов отверждения, позволяющих получать на их основе антикоррозионные покрытия методами лакокрасочных технологий [5].

Ранее авторами было установлено [6], что оптимальным, как с точки зрения термодинамического сродства, так и с точки зрения конечных свойств отвержденных ПСО, является комплексный промышленно выпускаемый растворитель Р-4 (ГОСТ 7827-74). Оптимальное начальное содержание растворителя Р-4 с точки зрения упруго-прочностных и антикоррозионных свойств составляет 30 об.%. [7]. Формирование полимерного покрытия из растворов олиготиолов происходит за счет параллельно протекающих процессов испарения растворителя и реакции отверждения ПСО по функциональным группам. Соотношение кинетических параметров обоих механизмов пленкообразования, природа и концентрация растворяющего агента влияют на формирование структуры и конечные свойства отвержденных продуктов.

Таким образом, целью данной работы является изучение кинетики процесса формирования пространственной структуры олигомерной композиций (отверждения) при различных скоростях испарения растворителя из ее объема.

Таблица. Влияние содержания растворителя на кинетические параметры процесса формирования покрытия на основе тиоколов

№	Наименование кинетического параметра	Содержание растворителя, об. %				
		5	20	30	40	50
1	$K_{исп}$ первой стадии испарения, мин ⁻¹	0,204	0,537	0,564	0,537	0,534
2	$K_{исп}$ второй стадии испарения, мин ⁻¹	0,35	0,34	0,29	0,12	0,06
3	$K_{отв}$ 104, мин ⁻¹	208	193	105	102	94
4	$K_{исп}$ второй ст. исп. $K_{отв}$	16,8	17,6	27,6	11,8	6,4
5	$t_{инд}$, мин	21	70	240	345	375
6	$t_{исп}$, мин	78	130	227	248	260

В качестве объекта исследования были выбраны растворы тиоколового герметика У-30М с различным содержанием растворителя Р-4: 5, 20, 30, 40 и 50 об.%. Герметик У-30М рекомендован документами РФ [8, 9] для защиты емкостного оборудования, эксплуатируемого в условиях воздействия слабых растворов кислот и щелочей. Процесс испарения растворителя из композиций после нанесения изучали методом гравиметрии [10]. Исследование кинетики реакции отверждения осуществляли по данным ротационной вискозиметрии, полученным на вискозиметре «Brookfeild DV-II+ Pro». Константу кажущейся скорости процесса отверждения системы определяли с использованием уравнения реакции первого порядка [11], которое в интегральной форме имеет следующий вид [12]:

$$\ln(\eta_{\max} - \eta) = -kt + \ln(\eta_{\max} - \eta_{\min}), \quad (1)$$

где η_{\max} , η_{\min} и η — максимальная, минимальная и текущая вязкости, Па·с; t — время, мин; k — кажущаяся константа скорости, мин⁻¹.

Скорость испарения растворителя в момент времени t определяли по тангенсу угла наклона касательной в точке t к экспериментальной кривой зависимости:

$$(m_{\text{нач}} - m_t) = f(t), \quad (2)$$

где $m_{\text{нач}}$ — начальная масса образца в момент $t = 0$; m_t — масса образца в момент времени t ; $m_{\text{нач}} - m_t$ — количество испарившегося растворителя к моменту времени t .

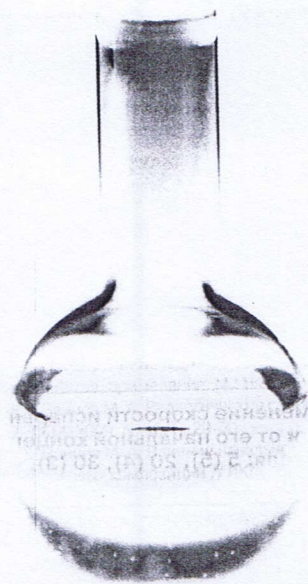
Константу скорости испарения рассчитывали по тангенсу угла наклона графика зависимости $\ln(m_{\text{нач}} - m_t) = \ln(t)$ в определенном интервале времени [13].

Согласно современным представлениям процесс испарения растворителя из формируемого покрытия можно условно разделить на две стадии [10, 13]:

- испарение из жидкой пленки, контролируемое поверхностными явлениями;
- удаление растворителя из практически сформированной пленки, определяемое диффузией молекул растворителя к ее поверхности.

Графики зависимости скорости испарения растворителя от времени подтверждают, что данный процесс протекает в две стадии (рис. 1 на стр. 38). После нанесения раствора полимера на подложку начинается процесс испарения растворителя с поверхности пленки, кинетика которого определяется давлением насыщенных паров, скоростью газовых потоков над пленкой, температурой и т.д. В жидкой пленке возникают

конвекционные токи, вызванные увеличением плотности раствора у поверхности. Вязкость пленки постепенно увеличивается и одновременно уменьшается скорость конвективного перемешивания. Система теряет текучесть сначала у поверхности, а затем в глубине — возникает градиент концентрации и на этом заканчивается первая стадия пленкообразования, называемая периодом убывающей скорости испарения. Установлено, что продолжительность первой стадии ($t_{\text{исп}}$) увеличивается с ростом начальной концентрации растворителя. Следует отметить, что в период време-



BANG & BONSONOMER

Компания «BANG & BONSONOMER» является лидером в поставках сырья для водно-дисперсионных и органоразбавляемых ЛКМ

Мы предлагаем компоненты от ведущих мировых производителей:

Elementis Specialties, Eastman, CPS Color, Sudarshan Chemical Industries, Schülke & Mayr, DSM Powder Coating Resins, Eliokem, Microfill, EOC, Tronox, Cardolite

В нашем ассортименте:

- реологические присадки
- пигменты и наполнители
- диоксид титана
- пленкообразователи : смолы, дисперсии

- коалесценты
- биоциды
- функциональные добавки
- колоранты, колеровочные системы «под ключ»

Техническая поддержка

Поставки со складов в Москве, С.-Петербурге, Екатеринбурге, Новосибирске. Региональные представительства в Нижнем Новгороде, Ростове-на-Дону, Самаре, Владивостоке.

Москва Тел. +7 495 258 40 40 Факс +7 495 258 40 38	С.Петербург Тел. +7 812 320 20 00 Факс +7 812 320 20 20	Новосибирск Тел. +7 383 211 27 11 Факс +7 383 349 56 24	Екатеринбург Тел. +7 343 378 70 73 Факс +7 343 379 54 94	Минск Тел. +375 17 237 93 58 Факс +375 17 237 93 51	Киев Тел. +380 44 401 92 84 Факс +380 44 492 79 90
--	---	---	--	---	--

реклама

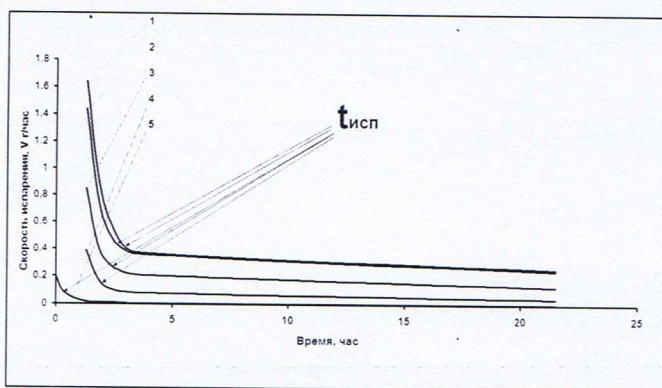


Рис. 1. Изменение скорости испарения растворителя в зависимости от его начальной концентрации. Концентрация растворителя: 5 (5), 20 (4), 30 (3), 40 (2), 50 (1) об. %

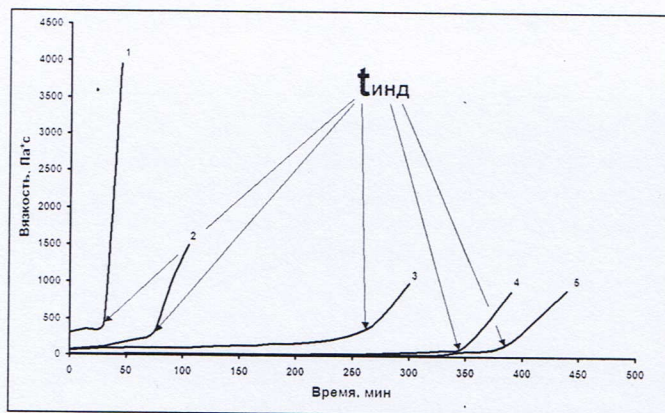


Рис. 2. Реокинетические кривые отверждения тиолового герметика У-30М при различном содержании растворителя Р-4. Концентрация растворителя: 5 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) об. %

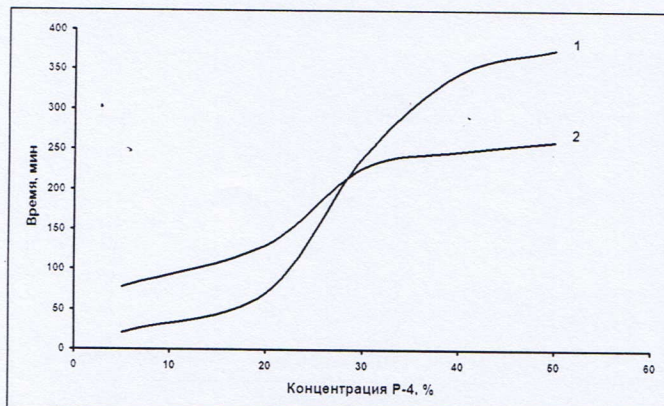


Рис. 3. Влияние начальной концентрации растворителя Р-4 на время индукционного периода процесса отверждения (кривая 1) и на продолжительность протекания первой стадии испарения (кривая 2)

ни перехода процесса испарения во вторую стадию на поверхности формируемого покрытия наблюдается образование «сухой» поверхностной пленки. Второй период (постоянной скорости испарения) характеризуется полным прекращением конвекционного перемешивания вследствие нарастания вязкости пленки. При этом скорость процесса в основном определяется способностью диффузии растворителя через верхние слои.

На реокинетических кривых (рис. 2) отверждения композиций ПСО при различном содержании растворителя видно, что процесс характеризуется наличием двух явно выраженных периодов:

- период постоянной динамической вязкости композиции — индукционный период ($t_{инд}$);
- период резкого увеличения динамической вязкости — период начала гелеобразования.

Время протекания индукционного периода зависит от первоначальной концентрации раствора. С увеличением содержания растворителя жизнеспособности композиции (период времени, когда состав может наноситься на защищаемую поверхность) увеличивается. Так например, при начальной концентрации растворителя 4 об. % индукционный период составляет всего 20 минут, при введении в композицию Р-4 в количестве 50 об. % время жизнеспособности достигает 6 часов. Кроме того, с увеличением степени разбавления олигомерной композиции скорость химического структурирования заметно снижается, что связано с уменьшением концентрации функциональных групп олигомера в единице объема.

Для выявления особенностей процесса формирования покрытия на основе ПСО были определены $t_{исп}$ и $t_{инд}$, а также константы скорости гелеобразования ($K_{гел}$) и испарения растворителя ($K_{исп}$) как на первой так и на второй стадии процесса. Как видно из табл. константа скорости испарения на первой стадии в интервале концентраций растворяющего агента 20–50 об. % практически не изменяется. Однако на второй стадии константа скорости испарения снижается с увеличением начальной концентрации растворителя Р-4. Можно предположить, что это связано со снижением скорости реакции отверждения композиции. С образованием трехмерной пространственной сетки происходит разделение фаз полимера и растворителя (синерезис). Образуются отдельные микровключения или микрокапли растворяющего агента в массиве сшитого полимерного продукта. При этом процесс испарения ускоряется. При высоких концентрациях растворителя скорость реакции взаимодействия функциональных групп замедляется, выделение фазы растворяющего агента протекает менее интенсивно, что и приводит к снижению константы скорости испарения.

Наличие в олигомерной композиции растворителя оказывает двойное влияние на протекание процесса химического структурирования ПСО: с одной стороны, растворитель способствует увеличению сегментальной подвижности молекул олигомера, что приводит к увеличению скорости и полноты отверждения, с другой — снижает концентрацию функциональных групп олигомера в единице объема композиции, тем самым замедляя процесс образования пространственной сетки. Однако скорость отверждения влияет на скорость испарения растворяющего агента за счет интенсификации фазового разделения компонентов состава, следовательно, существует такое оптимальное значение концентрации растворяющего агента, при котором

скорость отверждения ПСО достаточно велика для интенсификации процесса испарения растворяющего агента, а конверсия функциональных групп (полнота отверждения) достигает максимального значения. При соизмерении констант скорости испарения растворителя на второй стадии и реакции гелеобразования ПСО обнаружено, что данное соотношение имеет наибольшее значение при начальном содержании растворителя 30 об. %. Материал покрытия, полученного из композиции такого состава, отличается максимальным значением содержания гель-фракции и максимальной степенью сшивания олигомерных молекул [7]. Экстремальную зависимость упруго-прочностных свойств исследуемых составов в зависимости от начальной концентрации растворяющего агента можно объяснить также различной степенью дефектности, в свою очередь обусловленной, образованием фазы растворителя в массиве отвержденного продукта. Однако в работе [14] было показано, что для герметика У-30М степень дефектности незначительно влияет на относительную работу разрушения образцов, следовательно, различие в физико-механических и антикоррозионных свойствах изучаемых составов обусловлено параметрами пространственной сетки структурированных олигомерных молекул.

При сравнении индукционного периода реакции отверждения и продолжительности первой стадии испарения растворителя видно, что при сопоставимых временных периодах данных процессов материал, в конечном итоге, характеризуется лучшими свойствами. Это иллюстрируют полученные нами графические зависимости, представленные на рис. 3. Видно, что кривые 1 и 2 пересекаются при содержании растворителя в области 30 об.%. В области концентраций ниже 30 об. % период отверждения начинается раньше второй стадии испарения. В этом случае из-за интенсивного удаления растворителя вязкость системы значительно возрастет, что способствует снижению конверсии функциональных групп. При концентрациях Р-4, превышающих найденное оптимальное значение, вторая стадия испарения начинается значительно раньше процесса гелеобразования. В результате чего после образования «сухой» поверхностной пленки процесс отверждения начинается при относительно низкой объемной концентрации функциональных групп, что приводит к недостаточной степени структурирования тиоколового герметика. Отвержденные продукты характеризуются наименьшим содержанием гель-фракции и минимальной степенью поперечной сшивки.

Таким образом, для получения антикоррозионного покрытия на основе отверждаемых олиготиолов с лучшим комплексом антикоррозионных и упруго-прочностных свойств необходимо создать условия, при которых соотношение скоростей улетучивания растворителя на второй стадии испарения и реакции гелеобразования ПСО имеет максимальное значение, а продолжительность индукционного периода

отверждения и протекания первой стадии испарения равны. Установлено, что при начальной концентрации растворителя Р-4 30 об. % выявленные закономерности проявляются в наибольшей степени. ■

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
2. Zubov P. I., Sukhareva L. A. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982. 256 с.
3. Межиковский С. М., Аринштейн А. Э., Дебердеев Р. Я. Олигомерное состояние вещества. М.: Наука, 2005. 252 с.
4. Межиковский С. М., Иржак В. И. Химическая физика отверждения олигомеров. М.: Наука, 2008. 269 с.
5. Хакимуллин Ю. Н., Минкин В. С., Палютин Ф. М. и др. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение. М.: Наука, 2007. 301 с.
6. Семенов Ю. В., Зерщиков К. Ю., Ваниев М. А. Реологические свойства растворов полисульфидных олигомеров // ЛКМ. 2009. № 10. С. 29-31.
7. Семенов Ю. В., Зерщиков К. Ю., Ваниев М. А. Влияние начальной концентрации растворителя на свойства тиоколовых композиций // ЛКМ. 2010. № 1-2. С. 92-94.
8. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии / Госстрой России. М.: ГУП ЦПП, 2002. 56 с.
9. МСН 214-74 ММСС-СССР Сборник технологических инструкций по защите от коррозии. М.: ЦБТИ. — 1974. 319 с.
10. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф., Шрейнер С. А. К проблеме остаточных растворителей в лакокрасочных покрытиях // ЛКМ. 1972. № 3. С. 84-86.
11. Минкин В. С., Дебердеев Р. Я., Палютин Ф. М., Хакимуллин Ю. Н. Промышленные полисульфидные олигомеры: синтез, вулканизация, модификация. Казань: ЗАО «Новое знание», 2004. 176 с.
12. Новаков И. А., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Методы оценки и регулирования пластозластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. 240 с.
13. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: справочное пособие. Л.: Химия, 1980. 160 с.
14. Ионов Ю. А. Влияние дефектности образцов на показатели физико-механических характеристик тиоколовых герметиков // Каучук и резина. 2000. № 4. С. 23-25.

Качество и эффективность
Электростатическое распыление

Ручное и автоматическое оборудование для нанесения жидких и порошковых ЛКМ

Мы готовы провести тестовые испытания на вашем предприятии

Эксэл Индустриал Русси обеспечивает лучшими решениями для нанесения краски:

- Качество покраски
- Высокий КПД
- Экономия краски
- Высокая производительность
- Быстрая окупаемость
- Удобный пользовательский интерфейс

000 "Эксэл Индустриал Русси" г. Нижний Новгород
 т/ф: +7 831 467-89-81 info@exelrus.ru
 www.exelrus.ru

EXEL
 INDUSTRIAL RUSSIE