

Поліолефінові системи

дата публікації: 2024.09.29



Відкриття координаційних каталізаторів для полімеризації олефінів у першій половині 1950-х років призвело до створення нового класу полімерів у вигляді поліолефінів. Цей винахід зробив не тільки великий комерційний вплив, але й суттєво сприяв розвитку полімерної науки в т.ч створенні термопластичних захисних покриттів.

Поліолефіни - клас високомолекулярних сполук (полімерів), одержуваних з низькомолекулярних речовин - олефінів (мономерів). Поліолефіни виробляються з нафти або природного газу шляхом полімеризації однакових (гомополімеризації) або різних (сополімеризації) мономерів в присутності каталізатора.

Основними представниками поліолефінів, що використовуються при виготовленні термопластичних ПЛС є поліпропілен та поліетилен, які отримано за допомогою координаційних каталізаторів або так званих каталізаторів Циглера-Натта, що названі в честь винахідників. Будучи неполярними кристалічними полімерами з високою молекулярною масою та вуглецевими зв'язками в полімерній магістралі, поліпропілен та поліетилен характеризуються унікальним балансом міцності, хімічної стійкості та стійкості до розчинників.

Перший процес з комерційної полімеризації поліетилену під високими тиском і температурою, був відкритий в лабораторіях «Imperial Chemical Industries, Ltd». Поліетилен, отриманий таким чином (температура від 100 до 300 °C і тиском понад 1000 бар), характеризується високою молекулярною масою, широким молекулярним розподілом ваги, високим ступенем розгалуження, помірною кристалічністю і низькою щільністю.

Відкритий поліетилен був отриманий шляхом атмосферного тиску та майже кімнатній температурі, використовуючи сполуки алкілу алюмінію, поєднані з тетрахлоридом титану в якості каталізатора. Отриманий полімер характеризується високими показниками щільності та

ступенем кристалічності, майже без бічних ланцюгів, і властивостями поліетилену, які суттєво відрізнялися від отриманих в процесі високого тиску.

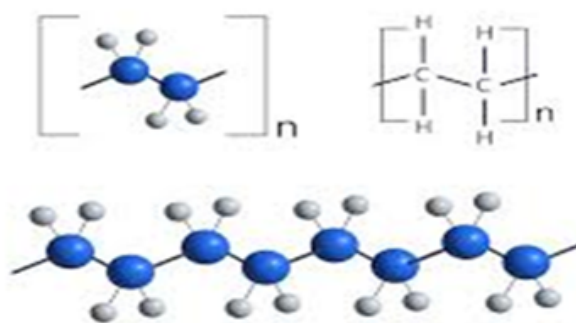
Інший спосіб виробництва поліетилену був розроблений в США на початку 1954 р., в якому використано середній атмосферний тиск і температуру під час полімеризації полімеру в присутності каталізаторів у вигляді оксиду металів. Отриманий таким способом поліетилен характеризується середніми ступенем щільності та кристалічності.

У таблиці 2.2. представлено узагальнення основних відмінностей за властивостями поліетиленів, отриманих різними способами виготовлення, щодо ефективності їх застосування для термопластичних порошкових покриттів.

Таблиця 2.2 – Відмінності між різною щільністю поліетилену щодо ефективності їх застосування в термопластичних ПЛС

Показники	Щільність		
	Низька	Середня	Висока
Щільність, г/см ³	0,91...0,925	0,926...0,940	0,941...0,959
Температура плавлення кристалів, °С	108...126	126...135	126...136
Термостійкість, °С	82...100	104...121	121
Прозорість	Напівпрозорий	Напівпрозорий	Непрозорий
Стійкість до дії кислот	Середня	Висока	Висока
Стійкість до лугів	Середня	Висока	Висока
Стійкість до органічних розчинників	Стійкий до 60 °С	Стійкий до 60 °С	Стійкий до 80 °С

Емпірична формула **поліетилену** - (CH₂ - CH₂)_n - досить проста і не вказує на безліч неявних структурних можливостей, які можуть існувати, пропонуючи продукти з різними властивостями та способами використання.



Молекулярна маса поліетилену та розподіл молекулярної маси, кількість і довжина бічних ланцюгів, які залежать від умов виготовлення, разом з різним ступенем кристалічності - це параметри, що значною мірою впливають на властивості полімеру. Тому кристалічність поліетилену, зокрема, безпосередньо відображає ступінь упаковки полімерних ланцюгів і, отже, щільність матеріалу, що є важливим параметром, та, в свою чергу, поділяє полімер на різні типи. Відповідно до класифікації ISO 17855-1:2014, марки поліетиленів поділяються на

чотири типи за щільністю (табл. 2.3.) незалежно від їх молекулярної маси.

Таблиця 2.3 – Типи поліетиленів за щільністю

Тип	Щільність, г/см ³
I	0,910...0,925
II	0,926...0,940
III	0,941...0,959
IV	0,960 і більше

В загальному, зі зменшенням щільності поліетилену підвищується його ударостійкість, адгезія, проникність та прозорість. З іншого боку, зменшення щільності призводить до зниження жорсткості, міцності на розрив, твердості, стійкості до стирання, точки розм'якшення, температури плавлення, хімічної стійкості та усадки.

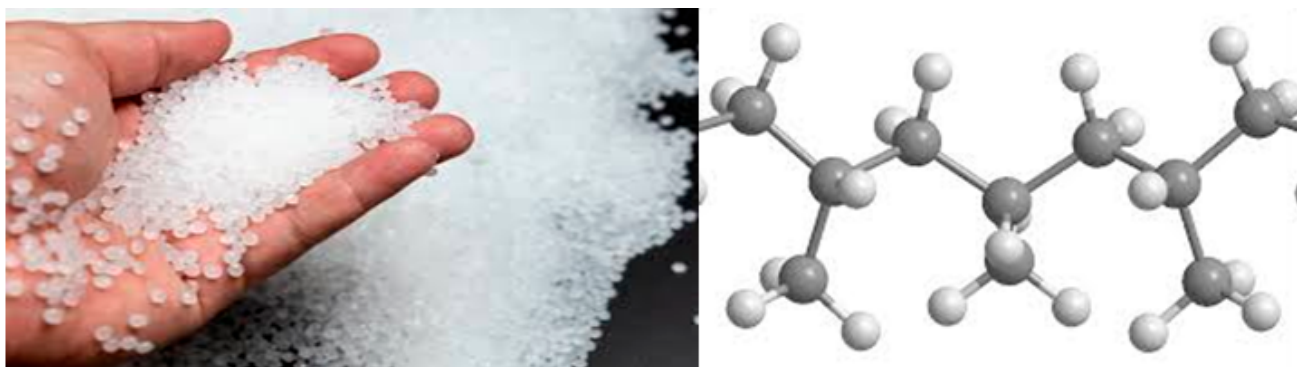


Переважно термопластичні ПЛС на основі поліетилену високої щільності застосовуються для зовнішнього застосування, тоді як поліетилен низької щільності використовують всередині приміщень.

Основним недоліком застосування термопластичних ПЛС на основі **поліетиленову** є їх низька адгезії до субстрату. Тому при їх застосуванні є обов'язковим використання ґрунтувального шару для забезпечення високої адгезії до субстрату. На першому етапі наноситься ґрунтувальний шар на основі епоксидної смоли бісфенолу А з амінозатверджувачем на попередньо нагріту поверхню при $t = 270^\circ \text{C}$ та товщиною 100 мкм. Фінішний шар поверхні субстрату покритий порошковим покриттям, що складається з 75 % поліетилену та 25 % сополімеру вінілацетат-етилен-акрилової кислоти.

Найбільш широкого застосування здобули тришарові поліетиленові порошкові покриття. Перший шар - нанесення термореактивного епоксидного покриття із товщиною від 60 до 100 мкм. Проміжний полімерний шар товщиною від 250 до 400 мкм є термопластична ПЛС на основі поліетилену, який наноситься поверх епоксидного шару, після чого наноситься фінішний шар на основі поліетилену, який наноситься екструзією із товщиною від 1,5 до 3,0 мм. Вказана системи ефективно зарекомендувала себе в Європі, на Близькому Сході та в Азії, характеризуючи високу корозійну стійкість у поєднанні з відмінною хімічною та механічною. При цьому тришарове поліетиленове покриття було використано при будівництві системи трубопроводів довжиною 2800 км Хаджіра-Біджайпур-Ягдіспор в Індії.

Інший представник поліолефінів, який використовується в якості плівкоутворювача для термопластичних ПЛС є поліпропілен, який може бути отриманий з використанням каталізаторів, включаючи аніонні, катіонні та вільні радикали.



Полімеризація поліпропілену аніонним координаційним механізмом призводить до утворення кристалічного полімеру з утворенням стабільного структурного порядку, що сприяє ефективному його використанню для отримання термопластичних ПЛС.

Однак, в процесі полімеризації поліпропілену, який каталізується катіонним координаційним механізмом за реакцією типу Фрідель-Крафтс, призводить до отримання аморфного поліпропілену з низькою молекулярною масою та утворенням полімерних ланцюгів без структурного порядку, що обмежує його застосування для термопластичних ПЛС.

В основному, за молекулярною структурою можна виділити *три основних типу поліпропілену*:

1. Атактичний
2. Ізотактичний
3. Синдіотактичний

Атактичний поліпропілен - це аморфний, м'який і липкий матеріал, без регулярної структури, отриманий катіонною полімеризацією.

З іншого боку, ізотактичні та синдіотактичні поліпропілени отримують шляхом аніонної полімеризації. Впорядковані структури синдіотактичного та ізотактичного поліпропілену дозволяють забезпечити високу ступінь кристалічності, в результаті чого полімер характеризується високою фізичною міцністю, стійкістю до розчинників та хімічною стійкістю, що, в свою чергу, підвищує ефективність його застосування в складі термопластичних ПЛС.

Поліпропілен має ряд характеристик, що робить його універсальним матеріалом для виробництва порошкових покриттів. Він характеризується високою поверхневою твердістю та стійкістю до подряпин, стирання і хімічних розчинників. Негативними характеристиками

поліпропілену є його крихкість, а також низькою адгезія до субстрату.



Введення хімічних добавки у вигляді модифікованих кислот в т.ч. малеїнової, сприяє підвищенню адгезії термопластичних ПЛС на основі поліпропілену до більшості субстратів. Щільність добавок аналогічна щільності поліпропілену, що сприяє їх введенню шляхом простого змішування порошку з поліпропіленовими порошковими фарбами у кількості 5...10 %.

Слід зазначити, що термопластичну ПЛС на основі поліпропілену з підвищеними адгезійними властивостями також можна отримати шляхом фізичного змішування поліетилену із сополімером, що містить 60-95 % етилену та 5-40 % гліцидилметакрилату. Покриття наносять у киплячому шарі на попередньо нагріту поверхню при $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ з подальшим витримкою при $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 20 хвилин. Показано, що адгезійні властивості даної композиції є вищими порівняно з чистою поліетиленовою системою.

Основним недоліком термопластичних ПЛС на основі поліолефінових полімерів є низький естетичний вигляд поверхні, що унеможливорює їх використання в якості декоративного покриття. Хоча поліолефінові порошкові покриття не рекомендуються для зовнішнього використання там, де потрібні декоративні цілі, стабілізовані версії поліпропілену можуть бути використані для виготовлення порошкових покриттів з високим блиском під впливом погодних умов.

Таким чином, поліолефінові порошкові покриття характеризуються високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями з можливістю підвищення адгезійних властивостей системи покриття до субстрату. Основне використання поліетиленових і поліпропіленових порошкових покриттів може бути використано в області функціональних покриттів з відмінними захисними властивостями.

Ластівка О.В.
головний технолог ТОВ «Лаковер»
к.т.н, доц. кафедри ТБКІВ КНУБА
lacover.ua

Джерело: <http://www.coatings.net.ua/drukujpdf/artukul/1427>