

УДК 667.633.2

Э. Т. Крутько, профессор (БГТУ); Т. А. Жарская, доцент (БГТУ); Ф. В. Морев, магистрант (БГТУ);
Н. А. Орличеня, студентка (БГТУ)

НОВЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ

Эпоксидные смолы и композиции, модифицированные соединениями, содержащими имидные циклы, в последнее время представляют значительный научный и практический интерес. Однако только некоторые из них находят широкое применение. Имидные фрагменты устойчивы к действию высоких температур, и их присутствие в структуре полимерных материалов обуславливает высокую термостабильность последних. Целью данной статьи являются разработка и исследование пленкообразующих композитов с улучшенными физико-механическими и термическими свойствами модификацией эпоксидианового олигомера олигоамидокислотой.

Epoxy resins and epoxy compositions modified by connections, containing imide cycles, last years represent significant scientific and practical interest. However, only few of them have found wide application. It speaks that imide fragments are thermally steady, and their presence in structure of polymeric materials causes high thermostability of the last. The purpose of the given work are development and research of film-forming composites with the improved physicomachanical and thermal properties by updating epoxydiane oligomer with oligoamidoacid.

Введение. Эпоксидные олигомеры и эпоксидные композиции, модифицированные соединениями, содержащими имидные циклы, в последние годы представляют значительный научный и практический интерес [1]. Объясняется это тем, что имидные фрагменты термически устойчивы, а их присутствие в составе полимерных материалов обуславливает высокую термостойкость последних. Так в работе [2] убедительно показано, что диимиды пиромеллитовой кислоты были использованы при разработке термо- и теплостойких эпоксидных материалов на основе эпоксидиановых олигомеров марки ЭД-20.

Основная часть. В работе [3] с целью повышения термо- и теплостойкости, а также улучшения эластичности эпоксидной композиции на основе эпоксидианового олигомера марки ЭД-20 были синтезированы соединения, содержащие в своем составе диэфиродисульфимидные фрагменты (формула I).

Как показано авторами [3], полученные композиционные материалы с использованием синтезированных диэфиродисульфидимидов и их эпоксипроизводных характеризуются достаточно высокой тепло- и термостойкостью.

Ранее были проведены исследования возможности химической модификации смолы Э-41Р

поли-(4,4'-диаминодифенилоксид) пиромеллитамидокислотой (ПАК), полученной низкотемпературной поликонденсацией пиромеллитового диангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром [4].

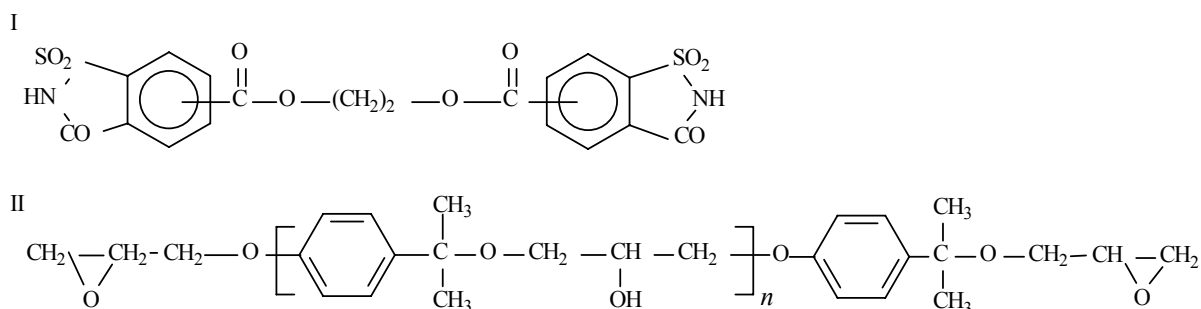
Целью данной статьи являются разработка и исследование пленкообразующих композитов с улучшенными физико-механическими и термическими свойствами путем модификации эпоксидианового олигомера форполимером олигоимида – олигоамидокислотой.

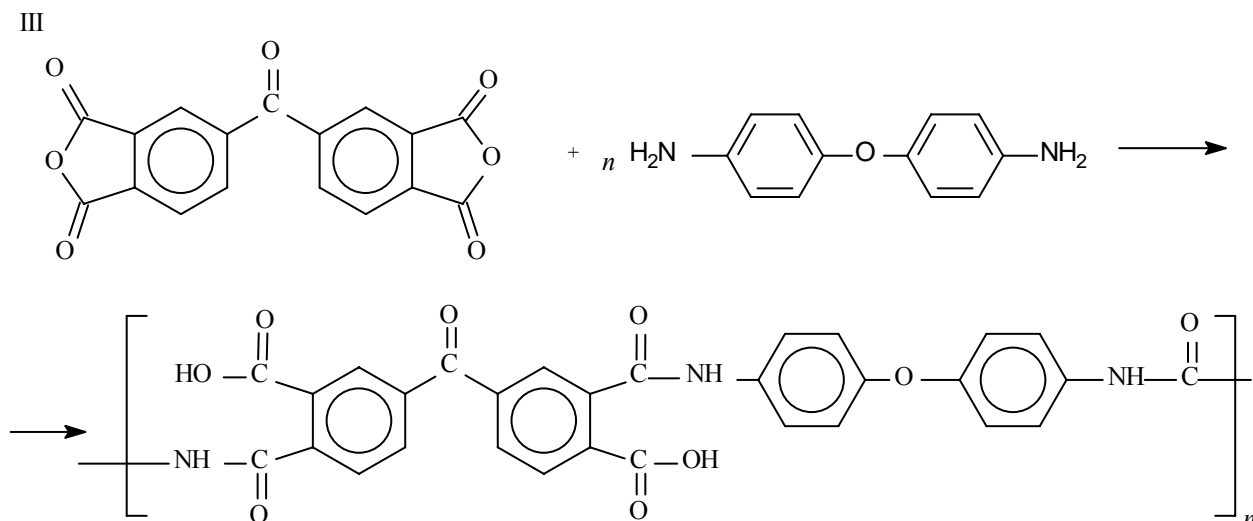
В качестве объекта исследования использовали промышленно производимую эпоксидную смолу марки Э-41Р (формула II) – продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном.

В качестве модифицирующего компонента применяли олигоамидокислоту, полученную с использованием бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ) и 4,4' – диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ).

Синтез олигоамидокислоты (ОАК) осуществляли путем низкотемпературной поликонденсации (10–15°C) тщательно очищенных исходных мономеров в свежеперегнанном в вакууме диметилформамиде (ДМФА) при их эквимольном соотношении.

Синтез осуществляли по схеме (III).





Наличие большого числа активных функциональных групп (карбоксильных, амидных, карбонильных, концевых ангидридных и аминогрупп) в ОАК предопределяет принципиальную возможность их взаимодействия с эпокси- и гидроксильными группами эпоксидианового олигомера, обеспечивающего формирование густошитой сетчатой структуры в пленкообразователе при термообработке системы.

Для определения пленкообразующей способности ОАК в зависимости от величины молекулярной массы олигомера оценивали удельную вязкость ($\eta_{уд}$) 0,5%-ного раствора ОАК в диметилформамиде. Из синтезированных растворов олигоамидокислот 15–20%-ной концентрации отливали пленки на стеклянной подложке. После удаления ДМФА в вакууме при 20°C пленки снимали со стеклянных пластинок и подвергали термообработке. Прогрев осуществляли в вакууме или инертной среде (в токе азота) при постепенном подъеме температуры от 20 до 300°C со скоростью нагрева 10°/мин.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

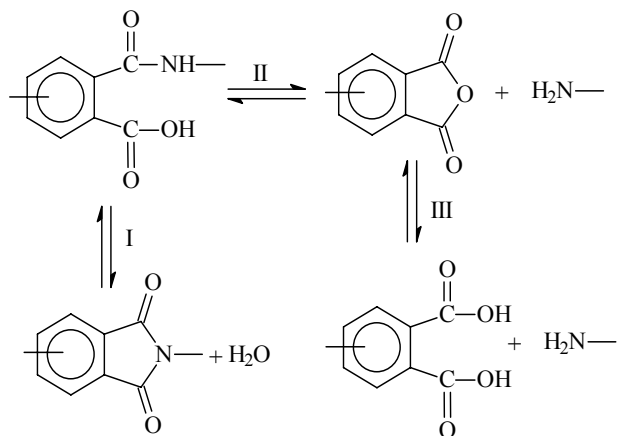
Таблица 1
Влияние величин удельной вязкости 0,5%-ных растворов ОАК в ДМФА на пленкообразующую способность олигомера

Удельная вязкость 0,5%-ного раствора ОАК в ДМФА при 20°C	Толщина покрытия, мкм	Пленкообразующая способность олигомера
1,20	10–15	хорошая
0,80	10–15	хорошая
0,40	10–15	хорошая
0,35	10–15	хорошая
0,30	10–15	хорошая
0,25	10–15	хорошая
0,20	10–15	пленка хрупкая
0,15	10–15	пленка хрупкая

Как видно из данных табл. 1, минимальные значения удельной вязкости 0,5%-ного раствора ОАК в ДМФА ($\eta_{уд}$), обеспечивающие сохранение пленкообразования олигомера, должны составлять не менее 0,2. Предварительными опытами было установлено, что наилучшие результаты в процессе модифицирования достигаются при использовании ОАК с удельной вязкостью 0,5%-ных растворов ОАК 0,3–0,35.

Известно, что растворы олигоамидокислот независимо от их химического строения нестабильны во времени. Нестабильность растворов ОАК является следствием суперпозиции нескольких реакций, характеризующихся сильно различающимися константами скорости.

Основные реакции, протекающие при этом, приведены на схеме:



В результате этого эффективно протекающего процесса деструкции ОАК, включающего ряд элементарных реакций, приводящих как к реакции неконтролируемой самопроизвольной циклизации (имидизации I), так и к образованию ангидридных (II), карбоксильных (III), аминогрупп (II, III) молекулярная масса ОАК снижается.

В этой связи представлялось целесообразным изучить изменение молекулярной массы ОАК при хранении олигомеров в растворах при различных температурах.

При проведении исследований по изучению стабильности растворов ОАК в ДМФА во времени установлено, что удельная и кинематическая вязкость растворов снижается во времени, что показано на рис. 1:



Рис. 1. Изменение кинематической вязкости полиимидных композиций в зависимости от продолжительности хранения при 20°C

Как видно из данных рис. 1, при проведении вискозиметрических измерений кинематическая вязкость ($\eta_{кин}$) растворов ОАК особенно сильно изменяется на ранних стадиях хранения растворов до 10 сут. При более продолжительных временах хранения растворов ОАК в ДМФА наблюдается стремление к некоторому квазиравновесному (для данной концентрации и температуры) значению $\eta_{кин}$ и, соответственно, степени деструкции олигомера. При длительных временах хранения происходит выполаживание кривых. Факт замедления деструкции во времени свидетельствует о том, что это «не просто деструкция», а проявление тенденции к установлению поликонденсационного равновесия, определяемого концентрацией олигомера и температурой.

Процесс деструкции ОАК интенсифицируется увеличением температуры и снижением концентрации олигомера в растворе.

Существенное влияние на скорость деструкции ОАК оказывает присутствие воды в системе раствора ОАК. С увеличением содержания влаги в ДМФА, как видно из рис. 2, наблюдается существенное снижение удельной вязкости 0,5%-ных растворов в ДМФА при концентрации раствора 20%.

Вероятно, такая зависимость обусловлена тем, что в присутствии воды частично гидролизуются концевые ангидридные группы, что изменяет их равновесную концентрацию и сдвигает равновесие в сторону распада ПАК по схеме (I).

Анализ экспериментальных данных вискозиметрических исследований свидетельствует о том, что более сильным деструктивным процессам подвержены ОАК с большей молекулярной массой.

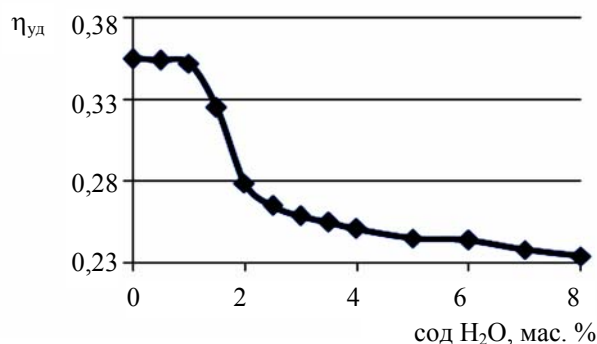


Рис. 2. Влияние содержания воды в ДМФА на удельную вязкость 0,5%-ного раствора ОАК

Установлено, что максимально допустимый срок хранения растворов ОАК (до 2 мес.) возможен в отсутствие влажности при температурах $-9 \div -3,5^\circ\text{C}$.

Экспериментально установлено, что растворы ОАК в ДМФА любой вязкости хорошо совмещаются с эпоксиановыми олигомерами, не расслаиваясь в течение заданного времени хранения композитов.

Пленкообразующие композиты получали путем введения в эпоксиановую смолу Э-41Р с отвердителем (полиимидная смола в ксилоле) 20%-ного раствора ОАК в ДМФА в количестве 0,5–5% от массы сухого остатка с последующим перемешиванием компонентов смеси до получения однородной массы.

Из лаковых растворов отливали пленки на металлические (медные, стальные) и стеклянные подложки. Отверждение покрытий осуществляли путем прогрева пленкообразующих композитов в термошкафу при температуре 100°C в течение 60–220 мин.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140-78 методом решетчатого надреза с обратным ударом.

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765-73.

Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства, состоящего из стойки с креплением и набора цилиндров различного диаметра (ISO 1519, ГОСТ 6806-73).

Важной характеристикой лакокрасочных покрытий является твердость. Этот показатель определяли на маятниковом приборе (ISO 1522).

ИК-спектры образцов пленок, полученных на стеклянных подложках, снимали на приборе FI-IR (ИК-Фурье-спектрометр фирмы «Thermo Nicolet» США).

Изменение эксплуатационных характеристик покрытий, сформированных из синтезированных эпоксидных композитов при 100°C, в зависимости от продолжительности отверждения приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, при увеличении температуры отверждения полученных композиций, содержащих 2% от массы сухого остатка эпоксидного олигомера ОАК, наблюдается повышение твердости, незначительное снижение адгезионной прочности к стальным субстратам, увеличение почти вдвое прочности покрытия при ударе при его формировании в условиях воздействия температуры в пределах 100°C в течение 140–200 мин. Однако наблюдается существенное снижение прочности при изгибе.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет утверждать, что наилучшего результата по качеству лакового покрытия на

основе синтезированной имидосодержащей пленкообразующей композиции можно достичь при прогреве образцов олигомерных составов в температурном поле 100°C в течение 140–160 мин и при содержании олигомерного модификатора – ОАК в пределах 1–2% от массы сухого остатка эпоксидиановой смолы.

Следует отметить, что эксплуатационные характеристики лаковых покрытий эпоксидиановой смолы, модифицированной ОАК в пределах содержания модифицирующего олигомера 0,5–3 мас. %, в композиции улучшаются для всех образцов формируемых покрытий (см. табл. 3).

В связи с тем, что стальные конструкции и устройства эксплуатируются не только внутри помещений, но и во внешней, зачастую агрессивной действующей на поверхность металла среде воды, представлялось целесообразным оценить водостойкость и водопоглощение защитных слоев формируемых покрытий из разработанных пленкообразующих имидосодержащих эпоксидиановых композиций.

Таблица 2

Физико-механические свойства покрытий на основе пленкообразующего эпоксидианового композита, содержащего 2% ОАК, в зависимости от условий отверждения

Условия отверждения		Твердость, отн. ед.	Адгезия к стали, балл	Прочность при ударе, см, не более
Температура, °C	Продолжительность, мин			
100	60	0,546	2	7,7
	80	0,582	2	9,9
	100	0,627	2	7,7
	120	0,653	1	8,8
	140	0,653	0	16,0
	160	0,691	0	16,0
	180	0,455	2	16,0
	200	0,440	2	16,0
110	220	0,380	2	14,0
	60	0,591	2	6,8
	80	0,609	2	6,2
	100	0,621	1	6,2
	120	0,640	1	5,8
	140	0,560	4	6,0
	160	0,536	4	6,5
	180	0,491	2	6,5
120	200	0,464	2	5,0
	220	0,409	2	4,0
	60	0,691	3	6,0
	80	0,727	3	6,0
	100	0,836	1	6,0
	120	0,682	1	6,5
	140	0,673	1	6,5
	160	0,718	2	7,0
180	180	0,682	2	6,0
	200	0,673	1	6,0
	220	0,636	1	6,0

Таблица 3

**Адгезионные и прочностные свойства эпоксидиановых покрытий на стальных субстратах
(прогрев 100°C, 160 мин)**

Содержание ОАК, %	Твердость, отн. ед.	Адгезия к стали, балл	Прочность при ударе, см
0,0	0,500	3	3
0,5	0,582	2	13
1,0	0,612	0	22
1,5	0,627	0	14
2,0	0,691	0	16
2,5	0,590	1	10
3,0	0,590	1	8

Так, водостойкость определяли путем визуальных наблюдений изменения внешнего вида защитного покрытия и появления подпленочной коррозии на стальных субстратах в процессе экспозиции стальных пластин с лаковым защитным слоем в водопроводной воде при нормальных условиях и при 100°C (кипячении).

Водопоглощение определяли путем оценки сорбционной способности лакового покрытия по отношению к воде. Для этого образцы неадгезированных (снятых с подложек) пленок после взвешивания помещали в водную среду и выдерживали там длительное время (до постоянства массы), после чего по разности масс навесок образцов пленки, предельно сорбировавшей воду, и исходной определяли количество связанной воды, выражая ее в процентах по отношению к единице массы пленки эпоксидианового композита.

Результаты проведенных исследований водостойкости и водопоглощения пленок защитных покрытий представлены в табл. 4.

Развитие сетчатой структуры в присутствии олигоаминокислоты ускоряется благодаря тому, что ОАК дополнительно превносит в систему «эпоксид – полиамин» дополнительно карбоксильные и амидные активные центры, способствующие не только более эффективным химическим взаимодействиям, но

и автокатализу целого ряда протекающих в системе конкурирующих реакций благодаря подвижным протонам карбоксиамидных фрагментов ОАК и отвердителя. Кроме того, в молекулах ОАК не исключены реакции: имидизации, деструкции, гидролиза, декарбоксилирования, протекающие под действием температурно-временных полей и выделяющейся циклизационной воды в процессе высокотемпературной обработки защитных слоев при формировании покрытий [5]. Эти превращения генерируют еще большее количество функциональных групп, способствующих структурообразованию в покрытии и увеличению адгезионного сцепления с субстратом.

Вышеуказанные рассуждения частично подтверждаются проведенными ИК-спектроскопическими исследованиями синтезированных композиций.

Так в ИК-спектрах пленок модифицированных эпоксидиановых композитов, препарированных в адекватных режимах с немодифицированными, четко прослеживается появление полос поглощения в области 1725 см^{-1} (в дуплете с 1780 см^{-1}), характерных для валентных колебаний карбонильных групп и групп имидных циклов. Причем интенсивность этих полос изменяется в зависимости от температуры и продолжительности прогревания образцов.

Таблица 4

Водостойкость и водопоглощение модифицированных эпоксидиановых покрытий с различным содержанием олигоаминокислоты

Содержание ОАК, %	Водопоглощение, %	Водостойкость, 100°C, ч	Водостойкость при 20°C	
			Визуальное наблюдение	Категория качества
0,0	3,72	10	удовл.	II
0,5	1,23	16	удовл.	II
1,0	0,82	17	хорошее	I
1,5	0,45	18	хорошее	I
2,0	1,46	19	хорошее	I
2,5	0,51	35	хорошее	I
3,0	2,14	15	удовл.	II

В ИК-спектрах также четко регистрируются полосы поглощения в области $1650\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ (амидные группы) и широкая полоса поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (карбоксильные и гидроксильные группы).

Их интенсивность с увеличением температуры и продолжительности термообработки уменьшается, что является подтверждением допущения о их расходовании как в реакциях этерификации с гидроксильными группами эпоксианового олигомера, так и за счет частичной циклодегидратации с выделением воды и переходом в имидные фрагменты макромолекул, не исключено образование ангидридных аминогрупп. Однако из-за очень низкой концентрации олигоамидокислоты в составе композита, подтвердить это ИК-исследованиями не удалось. Наблюдаемое незначительное увеличение интенсивности поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ нельзя однозначно объяснить появлением аминогрупп, поскольку их концентрация чрезвычайно мала.

Заключение. На основании проведенного исследования синтезированы новые пленкообразующие имидосодержащие композиции с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной твердостью, ударопрочностью, влаго- и водостойкостью. Установлено, что олигоамидокислотный модифицирующий компонент катализирует процесс отверждения эпоксиановых покрытий и повышает их термическую стабильность и коррозионную стойкость к агрессивным воздействиям внешней среды.

Литература

1. Теплостойкие полимеры на основе эпоксидных олигомеров и ароматических диэфирдисульфимидов / Т. А. Асланов [и др.] // Пластические массы. – 2008. – № 2. – С. 20–22.
2. Способ получения термо- и теплостойких эпоксидных материалов на основе эпоксиановых олигомеров, содержащих диимиды пиромеллитовой кислоты: а. с. 639882 СССР, МКИЗ С08G2/30 / Ю. В. Гулиев, И. Д. Волков, С. М. Карякин; Казан. техн. ин-т. №639882; заявл. 24.10.76; опубл. 08.11.78 // Бюл. изобр. – 1979. – № 48. – С. 134.
3. Асланов, Т. А. Эпоксиановые композиции на основе смолы марки ЭД-20, содержащие диэфирдисульфимидные фрагменты и их эпоксипроизводные / Т. А. Асланов, У. М. Мамедли, А. М. Гулиев. // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78. Вып. 2. – С. 347–348.
4. Химическая модификация эпоксидного олигомера форполимером полиимида / А. В. Николайчик [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2004. – Т. 9. – № 4. – С. 44–49.
5. Полиимиды. Синтез. Свойства. Применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 302 с.

Поступила 26.03.2010