

УДК 667.633.2

М. В. Журавлева, аспирант (БГТУ);
Э. Т. Крутько, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Т. А. Жарская, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДИАНОВЫХ СМОЛ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ АМИННОГО ТИПА

В работе представлены результаты комплексного исследования изменения свойств пленкообразующих композиций на основе эпоксидианового олигомера. Отверждение проводили модифицированным отвердителем. В зависимости от количества модификатора изменяется степень структурирования. Установлено влияние на процесс отверждения эпоксидиановой смолы модифицированным полиамидом температурно-временных условий, соотношения исходных олигомеров, природы растворителя.

The article presents the results of a comprehensive study of changes in the properties of film-forming compositions based on epoxy oligomer. Curing was carried out by a modified hardener. Depending on the amount modifier varies the degree of structuring. The effect on the process of curing epoxy resin modified polyamide time-temperature conditions, the ratio of oligomers, and the nature of the solvent.

Введение. Эпоксидные олигомеры широко применяются в промышленности, в том числе и в виде лакокрасочных материалов. Известно, что в создании существующего огромного ассортимента рецептур лакокрасочных материалов на их основе важнейшую роль играет модификация.

Проведено комплексное исследование изменения свойств пленкообразующих композиций на основе эпоксидианового олигомера Э-41р (ТУ6-10-1316-84), отверждаемого сшивающим агентом отвердителя № 4 – раствора полиамидной смолы. Модификатором отвердителя служил олигомерный полиамин ароматической структуры с системой сопряженных связей – олигоаминофенилен (ОАФ). По мере увеличения содержания модификатора в условиях отверждения покрытия в системе эпоксидного олигомера увеличивается степень структурирования, которая определяется количественным соотношением компонентов композиции, приводя к увеличению адгезии слоя, изменяющейся по кривой с максимумом.

Установлено влияние на процесс отверждения эпоксидиановой смолы модифицированным полиамидом температурно-временных условий, соотношения исходных олигомеров, природы растворителя. Показано определяющее влияние процесса структурообразования в эпоксидно-полиамидо-аминных композициях на свойства сформированных из них покрытий.

Известно также, что одним из эффективных способов модификации пленкообразующих олигомеров является совмещение пленкообразователей с различными функциональными группами. Часто при совмещении разнородных пленкообразователей соответствующий эффект достигается независимо от того, образуют они истинный раствор, механическую смесь или микрогетерогенную систему. В связи с тем что

истинная совместимость полимеров пленкообразователей ограничена, в большинстве случаев модифицированные составы представляют собой микрогетерогенные двухфазные системы [1]. Эпоксидные смолы, в частности диановые, не могут использоваться без специальных реагентов – отвердителей. Исключение составляют только высокомолекулярные фенокисмолы с молекулярной массой 10–150 тыс., а также некоторые модифицированные, например эпоксиэфиры и эпоксиалкиды (смола Э-30). Во всех остальных случаях в составе эпоксидных лакокрасочных материалов необходимо использовать отвердители. Это приводит к необходимости разработки двухупаковочных систем.

Несмотря на то что зачастую смеси смолы и отвердителя обладают ограниченной жизнеспособностью, перед разработчиками открываются широкие возможности создания новых материалов с заданными свойствами путем варьирования состава отвердителя. Именно выбор отвердителя является определяющим фактором для обеспечения необходимых технологических и эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных смол [2].

Следует отметить, что эпоксидные смолы являются одними из важнейших для производства антикоррозионных лакокрасочных материалов. Это объясняется комплексом уникальных свойств данных пленкообразователей:

- низкой вязкостью, особенно в сочетании с активными разбавителями, пластификаторами и отвердителями;
- способностью к отверждению при комнатной температуре, а в присутствии катализаторов – и при пониженных температурах;
- минимальной усадкой в процессе отверждения, что обеспечивает низкий уровень внутренних напряжений в покрытиях на их основе;

– превосходной адгезией эпоксидных покрытий к различным материалам (металлам, бетону, стеклу, камню и др.) в сочетании с комплексом высоких физико-механических свойств;

– хорошими антикоррозионными характеристиками, что обеспечивается содержанием в структуре их молекул эпоксидных, гидроксильных, простых эфирных групп, а также ароматических колец [2].

Однако в ряде случаев к эпоксидным пленкообразователям предъявляются все более высокие требования со стороны потребителей. В этой связи исследования, направленные на улучшение эксплуатационных характеристик покрытий на основе этих материалов, необходимы и актуальны до сих пор.

Настоящая работа является продолжением таких исследований. В ней основное внимание уделено изучению влияния модифицирующего действия олигомерного полиаминного соединения (ОАФ) на процесс отверждения эпоксидиановой смолы марки Э-41р раствором полиамидного отвердителя, модифицированного ОАФ с целью выяснения возможного направленного регулирования межфазной прочности.

Изучено также влияние термостойкого олигомерного полиамин ароматической структуры (ОАФ) на изменение физико-механических свойств смесей компонентов в процессе отверждения и на зависимость свойств отвержденных покрытий от количества введенного модификатора.

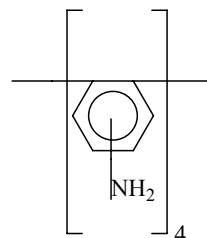
Основная часть. В качестве объекта исследования использовалась промышленно-производимая эпоксидиановая смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ-6-10-607-78). Смола представляет собой раствор смолы Э-41 с массовой долей $(66 \pm 2)\%$ в смеси ксилола (ГОСТ 9410–78, ГОСТ 9949–76) с ацетоном (ГОСТ 2768–84) в соотношении 4 : 3 по массе. Смола Э-41р применяется в лакокрасочном производстве для получения материалов, использующихся для формирования покрытий различного назначения. Плотность смолы Э-41р составляет 1,03–1,06 г/см³. Она относится к среднемолекулярным (молекулярная масса 900–2000) смолам. Это продукт сополиконденсации низкомолекулярной смолы Э-40 с дифенилолпропаном.

Структурная формула олигомера приведена ниже.

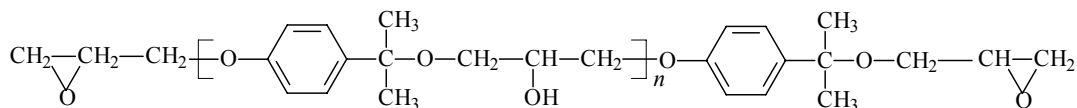
Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных и в меньшей степени гидроксильных групп в эпоксидной смоле, в качестве

отвердителя можно использовать мономерные, олигомерные и полимерные соединения различных классов. По механизму полиприсоединения эпоксидные смолы отверждаются первичными и вторичными, ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, а также фенольно-, мочевино- и меламиноформальдегидными смолами; по механизму ионной полимеризации – третичными аминами, аминофенолами, их солями, кислотами Льюиса и их комплексами с основаниями.

В качестве отвердителя эпоксидиановой смолы Э-41р использовали модифицированный полиамид, растворенный в смеси органических растворителей (модифицированный отвердитель № 4). В качестве модифицирующего компонента отвердителя применяли олигомерный полиамин ароматической структуры с полисопряженной системой химических связей в макромолекулах – олигоаминофенилен (ОАФ) формулы



Синтез ОАФ осуществляли путем конденсации *n*-фенилендиамина в токе азота в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфонокислоты в расплаве следующим образом: в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, капилляром для ввода азота, загружали *n*-аминофенол (*n*АФ) и *n*-толуолсульфонокислоту в количестве 7 мас. % от массы *n*АФ. После достижения температуры 230–240°C реакционную смесь выдерживали в течении 4 ч. Затем реакционную массу охлаждали до 200°C и осторожно прибавляли диметилформамид до получения 50%-ного раствора, который после охлаждения до комнатной температуры осаждали дистиллированной водой. Осадок промывали 10%-ным водным раствором аммиака, дистиллированной водой, сушили и экстрагировали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета для очистки олигоаминофенилена ОАФ от *n*-толуолсульфонокислоты и непрореагировавшего диамина. Полученный продукт по внешнему виду представляет собой порошок черного цвета.



Структурная формула олигомера

Фракционирование параолигоаминофенилена проводили экстракцией очищенного олигомера в аппарате Соклета: вначале фракция 1 (*n*ОАФ-1), затем диметилформамидом – фракция 2 (*n*ОАФ-2), в течение 24–26 ч с последующей отгонкой растворителя на ротационном испарителе. Полученные продукты сушили при комнатной температуре в вакууме.

Определение молекулярной массы олигоаминофенилена осуществляли методом криоскопии, основанном на понижении температуры замерзания растворителя при растворении в нем исследуемого вещества. Этот метод дает хорошо воспроизводимые результаты при изучении олигомеров, молекулярная масса которых не превышает 500, а в целом чувствительность метода ограничивается молекулярной массой 2000–2500 [3].

В качестве растворителей использовали формамид и муравьиную кислоту. Формамид осушали гидридом кальция и перегоняли в вакууме. Муравьиную кислоту марки «ч.д.а» с содержанием основного вещества 99,7% осушали безводным сульфатом меди и перегоняли в вакууме при комнатной температуре. Полученные значения температуры плавления составляли для муравьиной кислоты 8,1°C, а для формамида – 2,5°C.

Определение молекулярной массы олигомера проводили в соответствии с методикой [4].

Определение содержания аминогрупп в олигоаминофенилене проводили методом потенциометрического титрования на лабораторном иономере со стеклянно-каломельной системой электродов.

В качестве растворителя ОАФ использовали смесь ДМФ : метилэтилкетон (1 : 1), титрующим раствором служил 0,1 н. раствор хлорной кислоты HClO₄ в метилэтилкетоне. Осушку и очистку метилэтилкетона от кислых примесей производили встряхиванием с безводным карбонатом калия с последующей перегонкой. Титр раствора HCl устанавливали визуально по бифталату калия в присутствии индикатора кристаллического фиолетового.

Погрешность определения содержания аминогрупп составляла 3%.

Пленкообразующие композиции готовили следующим образом: в состав эпоксидиановой смолы Э-41р вводили отвердитель № 4 (полиамидная смола в растворителе), в котором содержался модификатор ОАФ в количестве 0,1–1,0 мас. % от массы сухого остатка, с последующим перемешиванием массы до однородного состояния. Из полученных лаковых растворов отливали пленки на стальные и стеклянные подложки. Отверждение покрытий проводили путем прогрета пленкообразующих

композиций в термощкафу при температуре 100, 110, 120°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. Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов с помощью прибора «Адгезиметр РН» и визуальной оценке состояния решетки покрытия после ударного воздействия, оказываемого на обратную сторону пластины в месте нанесения решетки с помощью прибора «Удар-Тестер». Метод предназначен для определения адгезии высокоэластичных покрытий.

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765–73. Метод определения прочности пленок при ударе основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец и реализуется с помощью прибора «Удар-Тестер», который предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий.

Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства, состоящего из стойки с креплением и набора цилиндров различного диаметра (ISO 1519, ГОСТ 6806–73). Для выполнения определения образец с испытываемым покрытием медленно гнется вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°. На одном из диаметров цилиндров покрытие либо трескается, либо рвется или отслаивается. В этом случае считают, что покрытие имеет эластичность предыдущего диаметра испытательного цилиндра прибора, на котором оно не разрушается. Отсчет ведется в радиусах изгиба в миллиметрах.

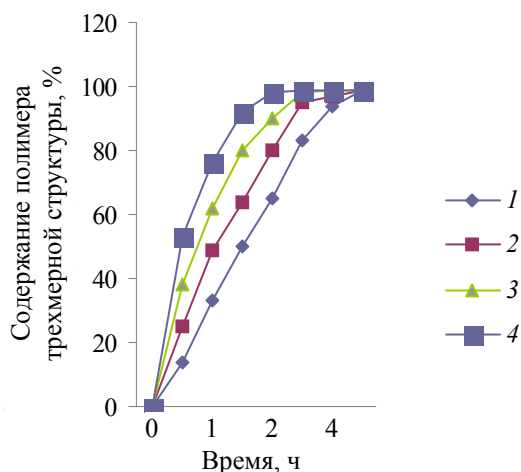
Важной характеристикой лакокрасочных покрытий является твердость. Этот показатель определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Сущность метода заключается в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

Как показано в работе [5], при изучении реакционной способности ряда олигомерных полиаминов в реакциях образования полиаминоаминокислот, судя по отсутствию перегибов на кривых тепловыделения реакций полиацилирования, в условиях проведения эксперимента преимущественно образуются макромолекулы полиаминоаминокислот линейного строения. Однако в случае их применения в эпоксидиановых олигомерах, где имеются активные концевые эпоксидные и гидроксильные груп-

пы, которые могут реагировать с NH_2 -группами олигоаминофенилена, в полимерном покрытии формируется дополнительно к полиамидному отвердителю с концевыми NH_2 -группами сетчатая структура в процессе отверждения. О расходовании NH_2 -групп в последующих превращениях их судят по результатам ИК-спектроскопических исследований.

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

Результаты изучения процесса формирования трехмерной структуры в системе эпоксидианового пленкообразователя в присутствии модифицированного олигоаминофениленом полиамидного отвердителя № 4 по изменению содержания в ходе отверждения полимера сетчатого строения, нерастворимого в органических растворителях, представлены на рисунке.



Кинетика отверждения эпоксидиановой смолы Э-41р при различном содержании модификатора ОАФ (мас. %) в композиции с отвердителем № 4 при температуре 100°C:
1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0

Из рисунка видно, что при отверждении ЭД композиции полиамидом, модифицированным 0,1–1,0 мас. % олигоаминофенилена, получение слоя полимерного покрытия с максимально высокой степенью отверждения достигается за 2,5–3 часа, а в случае немодифицированного отвердителя – только за 4 часа при температуре 100°C.

Вероятно, использование в качестве отвердителя эпоксидиановой смолы марки Э-41р, модифицированного олигомерным полиаминофениленом полиамида, позволяет в условиях отверждения покрытий формировать в системе полимера более густо сшитую сетчатую структуру, чем при использовании не модифициро-

ванного отвердителя, степень структурирования которой определяется количественным соотношением компонентов.

В связи с тем что эпоксидные олигомеры могут взаимодействовать с аминогруппами полиамидной смолы (отвердителя) еще на стадии формирования покрытия, они практически не участвуют в образовании адгезионной связи с металлической поверхностью защищаемого изделия. Гидроксильные же группы эпоксидного олигомера образуют гидролитически нестабильные связи покрытия с поверхностью металла. Модифицирующая добавка олигоаминофенилена, содержащего адгезионно-активные функциональные группы $-\text{NH}_2$ и ароматические сопряженные фрагменты молекул олигомера, которые обладают, с одной стороны, высокой адсорбционной активностью по отношению к металлам и их оксидам [6], а с другой, способны к взаимодействию с эпоксидными циклами эпоксидианового олигомера, дополнительно к отвердителю формирует сетчатую структуру. Густота сетки трехмерной структуры покрытия определяется количественным содержанием ингредиентов пленкообразующей композиции при их оптимальном содержании в системе композиции.

Изменение эксплуатационных свойств покрытий, сформированных из полученных эпоксидиановых композиций, отвержденных модифицированным 0,5 мас. % ОАФ полиамидом при 100, 110, 120°C в зависимости от продолжительности воздействия температурного поля, представлено в табл. 1 (с. 54).

Как видно из данных табл. 1, при увеличении температуры отверждения эпоксидиановых смол полиамидным отвердителем № 4, модифицированным 0,5 мас. % ОАФ, наблюдается повышение твердости, адгезионной прочности к стальным субстратам (в случае прогрева покрытий при 100°C в течение 140–160 мин), почти вдвое возрастает прочность покрытия при ударе в условиях отверждения при температуре 100°C в течение 140–200 мин.

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

В соответствии с увеличением адгезии к стали изменяются и другие характеристики покрытия. Например, водостойкость увеличивается в 2,2 раза, водопоглощение снижается с 0,60 до 0,35%.

Таблица 1

Физико-механические свойства покрытий на основе эпоксидиановой смолы Э-41р, отвержденной полиамидом (отвердитель № 4), модифицированным 0,5 мас. % ОАФ

Условия отверждения		Твердость, %	Адгезия к стали, балл	Прочность при ударе, см, не более
Температура, °С	Продолжительность, мин			
100	60	60	1	9
	80	65	1	10
	100	70	1	9
	120	70	1	9
	140	75	1	18
	160	75	1	18
	180	75	0	18
	200	65	0	10
110	220	60	1	7
	60	70	1	8
	80	75	1	8
	100	80	0	15
	120	85	0	15
	140	85	0	15
	160	85	1	10
	180	70	1	10
120	200	60	1	9
	220	60	2	7
	60	71	1	5
	80	74	1	5
	100	86	0	8
	120	70	0	9
	140	69	2	6
	160	73	2	3
180	70	3	3	
200	69	4	2	
220	65	4	1	

Как видно из данных табл. 2, лучшие результаты по водостойкости, водопоглощающей способности получены для композиции в указанных в таблице количественных соотношениях, существенно превышая этот показатель для известной системы.

Так, водостойкость определяли путем визуальных наблюдений изменения внешнего вида защитного покрытия и появления подпленочной коррозии на стальных субстратах в процес-

се экспозиции стальных пластин с лаковым защитным слоем в водопроводной воде при нормальных условиях и при 100°C (кипячении).

Метод определения влагопоглощения основан на способности лакокрасочных пленок сорбировать воду. Влагопоглощение оценивается количеством воды, сорбированной пленкой при заданной температуре, и выражается в процентах или массой сорбированной воды, отнесенной к единице массы пленки.

Таблица 2

Водостойкость и водопоглощение полученных покрытий

Параметр	Показатель			Известная композиция
	Содержание ОАФ в составе отвердителя, мас. % на сухой остаток			
	0,1	0,5	1,0	
Водостойкость при 100 °С, ч	20	21	39,75	18,3
Водопоглощение при достижении равновесия, %	0,4	0,55	0,35	0,6

Водопоглощение определяли путем оценки сорбционной способности лакового покрытия по отношению к воде. Для этого образцы неадагезированных (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.

Развитие сетчатой структуры в присутствии полиамидокислоты ускоряется благодаря тому, что ПАК дополнительно привносит 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 ПАК и отвердителя. Кроме того, в молекулах ПАК 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 [4]. Эти превращения генерируют еще большее количество функциональных групп, способствующих структурообразованию в покрытии и увеличению адгезионного сцепления с субстратом.

В результате эти процессы обуславливают более эффективное структурирование в системе разработанной олигомерной композиции, формирование более плотной густо сшитой сетчатой структуры покрытия, приводя к улучшению его адгезионных характеристик. Очевидно, использование модификатора для отвердителя – эпоксидной композиции позволяет в условиях отверждения формировать в защитном слое сетчатую структуру, степень структурирования которой определяется количественным соотношением компонентов в композиции.

Заключение. Создание композиционных материалов с заданным комплексом физико-механических свойств является в настоящее время одним из важнейших направлений разработки и производства композиционных материалов. Целью настоящей работы являлось соз-

дание композиционных материалов на основе эпоксидиановых смол. Оценка качества лакокрасочных материалов имеет большое значение при их производстве и применении.

Таким образом, проводя отверждение эпоксидиановой смолы отвердителем № 4 (полиамидная смола в растворе), модифицированным олигоаминофениленом, можно не только ускорить процесс отверждения покрытий на основе этих олигомеров, но и значительно улучшить защитные и адгезионные свойства покрытий на металлических поверхностях.

Использование предлагаемой композиции на предприятиях судостроительной промышленности, а также в аэрокосмической технике позволит увеличить долговечность получаемых покрытий, а следовательно, и продолжительность эксплуатации изделий и устройств, повышая тем самым их конкурентоспособность.

На основании проведенного исследования синтезированы новые пленкообразующие имидо-содержащие композиции с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной твердостью, ударопрочностью, влаго- и водостойкостью.

Литература

1. Паушкин, О. Ю. Синтез и изучение свойств *n*-олигоаминофенилена / О. Ю. Паушкин, О. Ю. Омаров, В. Н. Левашева // Докл. АНБССР. – 1972. – Т. 15, № 2. – С.132–134.
2. Еселев, А. Д. Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов / А. Д. Еселев, В. А. Бобылев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 10. – С. 17–25.
3. Лосев, И. П. Практикум по химии высокополимерных соединений / И. П. Лосев, О. Я. Федотова. – М.: Госхимиздательство, 1962. – С. 32–36.
4. Мищенко, К. П. Практические работы по органической химии / К. П. Мищенко, А. А. Равдель. – М.: Химия, 1967. – С. 79–86.
5. Крешков, А. П. Кислотно-основное титрование в неводных растворах / А. П. Крешков, Н. А. Казарян, Л. Н. Быкова. – Л.: Химия, 1967. – С. 79–86.
6. Шигорин, В. Г. Эпоксидные смолы и отвердители / В. Г. Шигорин // Лакокрасочные материалы. – 1986. – № 3. – С. 31–33.

Поступила 20.03.2012