

УДК 667.633.2

Ф. В. Морев, аспирант (Белкоммунмаш);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);
Э. Т. Крутько, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДИАНОВЫХ СМОЛ ПОЛИИЗОЦИАНАТАМИ

Эпоксидные смолы и композиции, модифицированные соединениями, содержащими изоцианатные фрагменты, в последнее время представляют значительный научный и практический интерес. Однако только некоторые из них находят широкое применение. Уретановые фрагменты в молекулярной структуре эпоксидных звеньев олигомерных молекул обуславливают улучшение деформационно-прочностных свойств полимерных материалов. Целью данной работы являются разработка и исследование пленкообразующих композитов с улучшенными физико-механическими и химическими свойствами модификацией эпоксидианового олигомера полиизоцианатами.

Epoxy resin composition modified by compounds containing isocyanate fragments, in recent years are of considerable scientific and practical interest. However, only some of them are widely used. Urethane fragments in the structure of polymer materials cause the improvement of the deformation-strength properties of the latter. The aim of this work is the development and study of film-forming composites with improved physical, mechanical and chemical properties by modifying the epoxy oligomers by the polyisocyanates.

Введение. Эпоксидные и полиуретановые материалы обладают превосходными эксплуатационными свойствами, благодаря чему они нашли применение для получения высококачественных защитных покрытий [1]. Каждый из указанных типов полимеров имеет свои преимущества и недостатки: эпоксидные обладают малой усадкой при отверждении, высокой химической стойкостью, твердостью, прочностью, адгезией к полярным поверхностям и высокими диэлектрическими показателями, но уступают полиуретановым материалам по стойкости к ароматизированному топливу, стойкости к истиранию, адгезионной прочности к алюминию и цветным металлам. С другой стороны, полиуретаны имеют ограниченную стойкость к щелочам и кислотам и уступают эпоксидным полимерам по твердости и прочности.

Существуют различные пути взаимной модификации полимеров обоих типов, которые в настоящее время представлены в многочисленных публикациях, в основном в патентах, число которых прогрессивно возрастает. Анализируя имеющуюся литературу по данному вопросу, можно выделить следующие способы получения эпоксиуретановых покрытий: покрытия, получаемые с применением эпоксиуретановых олигомеров; покрытия, получаемые на основе гидроксилсодержащих эпоксидных олигомеров, изоцианатов и их аддуктов; покрытия, получаемые на основе олигоэпоксидов, полиизоцианатов и других реакционноспособных соединений; покрытия, получаемые без применения изоцианатов.

В работе [2] с целью повышения химической стойкости, а также улучшения эластичности эпоксидной композиции на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 в качестве модификатора были использованы блокированные изоцианаты.

Как показано авторами, при взаимодействии эпоксидной смолы с изоцианатом при повышенной температуре образуются термостойкие полиоксазолидоны. Это придает покрытию твердость, улучшает его механические и электрические характеристики, а формирующиеся наряду с полиоксазолидонами уретановые связи полимерного покрытия придают ему эластичность.

Известно, что варьируя химическое строение гидроксилсодержащего компонента и полиизоцианата, можно существенно изменять технологические режимы процесса отверждения (температуру, скорость сушки), а также эксплуатационные характеристики покрытий на основе. Учитывая разнообразие химического строения сырьевых компонентов, свойства антикоррозионных лакокрасочных материалов могут изменяться в широких пределах. В этой связи для целенаправленного регулирования свойств получаемых композиционных пленкообразующих систем на основе эпоксидов и полиизоцианатов необходимо расширение исследований в направлении изучения влияния количественного и качественного состава пленкообразующих эпокси-изоцианатных композиций на физико-механические свойства покрытий.

Основная часть. В данной работе представлены результаты комплексных исследований эксплуатационных характеристик покрытий на основе эпоксидной смолы, модифицированной алифатическим полиизоцианатом, перспективных для защиты металлоконструкций от коррозии в наиболее распространенной среде их эксплуатации – во влажной атмосфере. Известно, что в процессе эксплуатации в атмосферных условиях, отличающихся большим разнообразием факторов, происходит интенсивное разрушение полимерного покрытия и коррозия защищаемого металла.

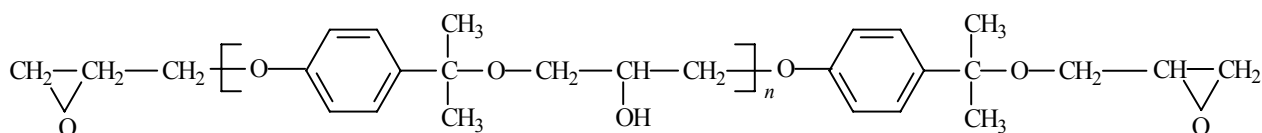


Схема 1

В связи с этим оценка стойкости покрытий в атмосферных условиях и прогнозирования их сроков службы является актуальной задачей.

В качестве объекта исследования использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 (схема 1), характеристики которой представлены в табл. 1

Таблица 1
Свойства эпоксидиановой смолы ЭД-20

Показатель	Значение
Средняя молекулярная масса	390–430
Содержание эпоксидных групп, %	19,9–22,0
Содержание гидроксильных групп, %, не более	1,7
Плотность при 20°C, кг/м ³	1166
Вязкость при 20°C, Па·с	13–28
Содержание летучих веществ, %, не более	1,0

Известно, что алифатические изоцианаты менее склонны к пожелтению под действием УФ-излучения, и поэтому они предпочтительны в лаковых композициях. В этой связи в качестве модификатора был выбран промышленно производимый алифатический полиизоцианат марки 2К 100. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ТУ 6-02-594-85).

Пленкообразующие композиты получали путем введения в эпоксидиановую смолу ЭД-20 с отвердителем (ПЭПА) модификатора в количестве 1–5% от массы сухого остатка с последующим перемешиванием компонентов смеси до получения однородной массы. Из полученных лаковых растворов отливали пленки на металлические (медные, стальные) и стеклянные подложки. Покрытия наносили также методом пневматического распыления. Пластины со сформированными покрытиями перед испытаниями выдерживали в течение 7 сут при температуре 20–26°C.

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора У1 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.

Твердость лакового покрытия определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Сущность метода заключается в определении времени за-

тухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140–78 методом решетчатого надреза. Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов с последующей визуальной оценкой состояния решетки покрытия.

Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства ШГ1 (ISO 1519, ГОСТ 6806–73). Для выполнения определения образец с покрытием медленно гнется вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°. На одном из диаметров цилиндров покрытие либо трескается, либо рвется. В этом случае считают, что покрытие имеет эластичность предыдущего диаметра испытательного цилиндра прибора, на котором оно не разрушается.

В эпокси-изоцианатных системах без катализатора основной реакцией при температуре менее 60°C является реакция уретанообразования за счет взаимодействия изоцианатных и вторичных гидроксильных групп эпоксиолигомеров (схема 2).

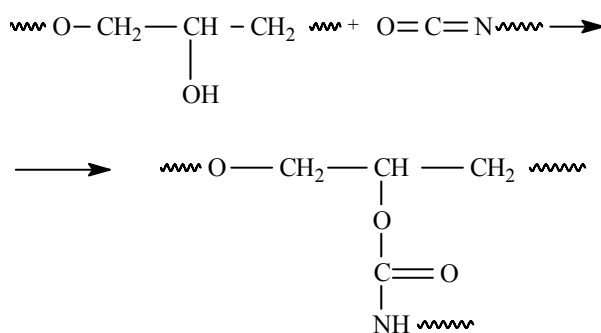


Схема 2

В случаях, когда формирование покрытий происходит в естественных условиях (без подвода тепла), процесс образования сетчатого полимера осложняется тем, что реакционная система может перейти в стеклообразное состояние, вследствие чего реакция отверждения практически прекращается. Таким образом, низкотемпературное отверждение эпоксиаминных композиций не позволяет получать покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками. Другим существенным недостатком

такого отверждения является его продолжительность. Поэтому формирование покрытий проводили не только в естественных условиях, но и при повышенной температуре. Для этого были выбраны два температурных режима: 7 сут без подвода тепла (температурный режим I) и 2 ч при 100°C (температурный режим II).

Для нахождения оптимального соотношения эпоксидный олигомер – модификатор был проведен комплекс физико-механических испытаний покрытий с различным содержанием модификатора. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, прочность при изгибе достигает максимального значения уже при содержании модификатора 2–3%. Ударная прочность также увеличивается при увеличении содержания модификатора в композиции в выбранном интервале концентраций модификатора. При этом твердость покрытия сохранялась на приемлемом уровне для применяемых в условиях эксплуатации лаковых покрытий.

Физико-механические свойства покрытий, сформированных при разных температурных режимах отверждения, существенно различаются. Повышение температуры отверждения влияет на характер концентрационных зависимостей физико-механических характеристик покрытий во всем изученном интервале соотношений компонентов. Так, покрытия, содержащие одинаковое количество модификатора и отвержденные при повышенной температуре, обладают большей относительной твердостью, ударной прочностью и меньшей эластичностью, чем покрытия, сформированные без подвода тепла. Такие изменения в характере зависимостей физико-механических свойств композиций можно объяснить значительным изменением уровня молекулярной подвижности и плотности упаковки при переходе к более «жестким» условиям отверждения. Однако повышение температуры отверждения не меняет общего характера прояв-

ления модифицирующего эффекта, а только определяет его величину.

Согласно адсорбционной теории, адгезионная прочность полимерных покрытий обусловлена образованием физических и химических связей между макромолекулами и активными центрами твердой поверхности. Наблюдаемое увеличение адгезионной прочности в разработанных нами композициях пленкообразователя, по-видимому, связано с повышением гибкости формирующейся полимерной сетки, что способствует более благоприятному расположению полимерных цепей относительно адгезионно-активных центров подложки. Также необходимо учитывать вклад в повышение адгезионной прочности уретановых групп, способных образовывать с металлической поверхностью связи координационного типа.

На прочность сцепления пленки с металлом оказывают влияние внутренние напряжения, возникающие в процессе формирования покрытий и обусловленные возникновением локальных связей между структурными элементами и адсорбционным взаимодействием пленкообразующего с поверхностью подложки. При введении модификатора значительно облегчается протекание релаксационных процессов в формируемой сетке в результате снижения плотности полимерной сшивки из-за боковых гибких уретановых ответвлений.

Увеличение содержания модификатора в эпоксидной смоле приводит к повышению ударной прочности покрытий. Такой эффект, вероятно, связан с увеличением уровня молекулярной подвижности за счет введения гибких уретановых звеньев в пространственную структуру полимерной матрицы, что способствует диссипации подводимой механической энергии удара [3].

Необходимо отметить, что содержание модификатора в эпоксидной смоле свыше 5 мас. % приводило к заметному газовыделению в смеси, и, как следствие, к дефектности полученной пленки.

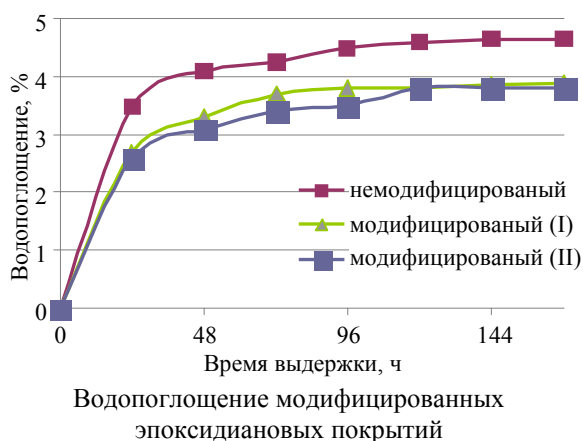
Таблица 2

Физико-механические свойства покрытий, модифицированных полиизоцианатом

Температурный режим	Содержание модификатора, %	Твердость, отн. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
I режим	0,0	0,95	20	30	1
	1,0	0,74	12	30	1
	2,0	0,59	3	35	1
	3,0	0,49	1	45	1
	4,0	0,42	1	50	1
	5,0	0,37	1	50	1
II режим	0,0	0,96	15	35	1
	1,0	0,89	3	45	1
	2,0	0,72	1	50	1
	3,0	0,60	1	50	1
	4,0	0,52	1	50	1
	5,0	0,48	1	50	1

Также было обнаружено, что увеличение содержания полиизоцианата более 5 мас. % вызывает значительное ухудшение защитных характеристик покрытия вследствие их высокого водопоглощения, что можно объяснить повышенной пористостью и меньшей плотностью защитной пленки, вероятно, за счет значительного пластифицирующего эффекта модификатора. 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 водопоглощение защитных слоев формируемых покрытий из разработанных пленкообразующих эпоксидиановых композиций.

Водопоглощение определяли путем оценки сорбционной способности лакового покрытия по отношению к воде (см. рисунок).



Известно, что эпоксидные пленкообразующие обладают высокой химической стойкостью к действию концентрированных кислот и щелочей и широко применяются в химической промышленности, в связи с этим целесообразно изучить влияние модификатора на химическую стойкость полученных покрытий.

Было изучено влияние модификатора на защитные свойства покрытий, сформированных по различным температурным режимам. Относительная оценка защитных характеристик после экспозиции образцов в агрессивных средах в течение месяца, проведенная по методике [4], приведена в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, полученные композиты обладают улучшенными защитными свойствами по отношению к воде, 3%-ному NaCl, 10%-ному NaOH, 25%-ной H₂SO₄. Такие покрытия могут быть рекомендованы для применения в химической промышленности для защиты от коррозии резервуаров, реакторов, трубопроводов, работающих при непосредственном контакте с агрессивными средами.

Таблица 3

Результаты испытаний покрытий при экспозиции в различных средах в течение месяца

Содержание модификатора, %	Относительная оценка, %				
	H ₂ O	3%-ный NaCl	10%-ный NaOH	25%-ный H ₂ SO ₄	Нефрас C2
0	60	40	50	20	100
3 (I режим сушки)	80	70	70	50	100
3 (II режим сушки)	80	70	70	50	100

Количественные испытания содержания модификатора более 5 мас. % изоцианата в эпоксидиановых композициях не проводились, поскольку пленки получались дефектными, по большому количеству пор из-за газовыделения, однако визуально была замечена склонность пленок к помутнению, что может свидетельствовать о значительном увеличении водопоглощения с увеличением содержания модификатора в составе пленкообразующей композиции.

Заключение. Синтезированы новые пленкообразующие композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и промышленно-производимого изоцианата. На их основе получены защитные покрытия с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной ударпрочностью, влаго- и водостойкостью, а также повышенной устойчивостью в других более агрессивных средах.

Определено оптимальное содержание модификатора, при котором лаковая композиция обладает наиболее высокими деформационно-прочностными и защитными характеристиками.

Установлено, что полиизоцианатный модификатор катализирует процесс отверждения эпоксидиановых олигомеров и повышает их коррозионную стойкость.

Литература

1. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.
2. Электроизоляционный лак для эмаль-проводов: пат. 2111994 РФ, С09D5/25 / М. С. Федосеев [и др.]; заявитель Ин-т техн. химии Урал. РАН. – 95122362/04; заявл. 26.12.95; опубл. 27.05.98 // Бюл. изобр. – 1998. – № 6.
3. Жарин, Д. Е. Влияние полиизоцианата на физико-механические свойства эпоксидных композитов / Д. Е. Жарин // Пластические массы. – 2002. – № 7. – С. 38–41.
4. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – С. 240.

Поступила 26.03.2012