

Таблица - Сравнительные характеристики полученных ПКМ и ранее известных композиционных материалов на основе ФФС и наполнителей зарубежного производства

Показатель	Полученный ПКМ	ПКМ на основе арамидных волокон и ЛБС-1	ПКМ на основе углеродных волокон и ЛБС-1	Текстолит металлургический Марки (В) ТУМ-827-60
Ударная вязкость, кДж/м ²	200	230	82	32
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	383	220	198	120
Теплостойкость по Мартенсу, °С	>300	215	250	120
Коэффициент трения	0,23	0,23	0,16	0,35

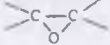
Разработанные ПКМ на основе отечественных материалов могут быть рекомендованы в качестве перспективных материалов-заменителей для известных ранее композитов.

УДК 691.57

М.В. Журавлева, асп.; Э.Т. Крутько проф., д-р техн. наук;
Т.А. Жарская доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ В ИМИДОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДИАНОВЫХ СИСТЕМАХ

Эпоксидные смолы, содержащие в своем составе две или более

группы типа  включают большое разнообразие соединений. Чаще всего они являются сравнительно низкомолекулярными полимерами (олигомерами).

Для отвержденных эпоксидных смол характерны высокие физико-механические свойства, хорошие диэлектрические показатели, высокая химическая стойкость, отличная адгезия ко многим металлам, неорганическим и органическим материалам, водостойкость.

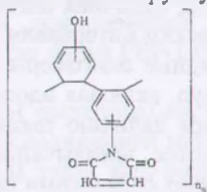
Как известно, эпоксидные олигомеры имеют эпоксидные группы по концам макромолекул, включая вдоль цепи вторичные гидроксильные группы. Благодаря наличию таких функциональных групп эпoxисоединения отличаются чрезвычайно высокой реакционной способностью. Они реагируют со многими веществами, содержащими подвижные атомы водорода (фенолами, спиртами, аминами, кислотами и т.п.), образуя соответствующие соединения. В случае полифункциональности таких веществ в системе эпоксидных смол, в том числе

и эпоксидиановых, формируется трехмерная сетчатая структура неплавкого и нерастворимого полимера.

На основе эпоксидиановых композиций включающих полифункциональные реакционноспособные мономолекулярные, олигомерные и полимерные соединения, получают различные композиционные материалы, в том числе и термореактивные пленкообразующие для покрытий, формируемых на различных субстратах. Следует отметить, что на основе модифицированных эпоксидиановых смол готовят лакокрасочные материалы не только традиционные органорастворимые, но и более перспективные: неводные и водные дисперсии, водоразбавляемые системы, материалы с высоким содержанием сухого остатка, порошковые краски. Эксплуатационные свойства покрытий, получаемых из них, обуславливаются строением образующейся в слое полимера трехмерной сетки. Она, в свою очередь во многом определяется характером и глубиной протекания химических реакций в олигомерной системе эпоксидианового пленкообразователя.

Известно, что эпоксидиановые смолы хорошо совмещаются с поливинилацетатными, поливинилхлоридными, с мочевино-, меламино- и фенолформальдегидными, полиэфирными, алкидными и полисульфидными смолами, давая покрытия на различных субстратах с высокими защитными характеристиками.

Нами изучена возможность создания пленкообразующих эпоксидиановых органорастворимых композиций с использованием имидосодержащего модификатора – олигогидроксималеимидофенилена (ОГМИФ). ОГМИФ синтезировали путем взаимодействия малеинового ангидрида с олигогидроксиаминофениленом, получаемым конденсацией пара-аминофенола в присутствии *p*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора. Образующуюся на первой стадии синтеза, олигомалеамидокислоту имидизовали химическим способом путем обработки ее имидизирующей смесью, состоящей из уксусного ангидрида, бензола и катализатора. Как показали результаты анализа, полученный нами олигоимид соответствовал структуре:



где $n=2-4$.

Олигоимид хорошо растворим в диметилформамиде, этилцеллозольве и хорошо совмещается с эпоксидиановой смолой ЭД-41р, отверждаемой полиамидной смолой.

Установлено, что имидосодержащие эпоксидиановые системы стабильны при хранении, образуют эластичные, химически- и водостойкие покрытия с высокой адгезией к различным материалам. В этой связи представляло значительный интерес изучение химизма формирования сетчатой структуры эпоксидиановой смолы в присутствии имидосодержащего олигомерного модификатора ОГМИФ.

Известно, что отверждение лакокрасочных покрытий, формируемых из пленкообразующих, представляющих собой комбинации amino-, гидрокси-, карбоксилсодержащих мономерных и олигомерных модификаторов с эпоксидными смолами происходит за счет взаимодействий, содержащихся в их молекулах функциональных групп – реакций гетерополиконденсации.

Как показали результаты многочисленных исследований, взаимное отверждение смол приводит к получению эластичных, химически- и атмосферостойких покрытий. Жесткость их определяется размером межузловых фрагментов олигомерных молекул. Варьированием природы и молекулярной массы олигомеров–модификаторов возможна оптимизация эксплуатационных, технологических и технических характеристик соответствующих покрытий, заданных для конкретного функционального назначения лакокрасочного материала.

В данной работе при составлении лаковых имидосодержащих эпоксидиановых композиций использовались: эпоксидиановая смола Э-41р (ТУ 6-10-607-78), среднемолекулярная масса (900-2000), с массовой долей эпоксидных групп в пересчете на сухую смолу – 6,8-8,3%; в виде 66%-го раствора в смеси ксилола и ацетона (4/3). Отвердитель – раствор полиамида в ксилоле.

Подготовку субстратов для формирования покрытий осуществляли по ГОСТ 8832. Твердость покрытий определяли на специальных стеклянных пластинах размером 90x120 мм, толщиной 1,2-2,0 мм. Эластичность покрытия при изгибе определяли на пластинках из черной жести размером 20x150 мм и толщиной 0,25-0,32 мм (ГОСТ 13345). Остальные показатели определяли на пластинах из стали марок 08 кп или 08 пс (ГОСТ 16523) размером 70x150 мм и толщиной 0,8-1,0 мм. Предварительно стеклянные и стальные пластины непосредственно перед нанесением на них пленкообразующей эпоксидиановой композиции тщательно обрабатывали ацетоном.

Имидосодержащие эпоксидиановые композиции наносили из растворов олигомеров в ксилоле на подложки аппликатором. Процесс отверждения проводили при 110°C в течение 120-140 минут. После отверждения толщина покрытий составляла 20-30 мкм. Образцы лако-

вых покрытий выдерживали до проведения испытаний при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течении 24 ч.

Свободные пленки для ИКС-, ТГА-, электроно-микроскопических исследований получали отслаиванием адгезированных покрытий со стеклянных и металлических подложек.

Твердость покрытий определяли по ГОСТ 5233, эластичность при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, ударную прочность – по ГОСТ 4765. ИК – спектры снимали на ИК- Фурье спектрометре NEXUS.

Общий принцип отверждения эпоксидиановых лакокрасочных покрытий предполагает взаимодействие эпоксидных и гидроксильных групп эпоксидиановой смолы с гидроксильными, карбоксильными, амино- группами модифицирующих соединений.

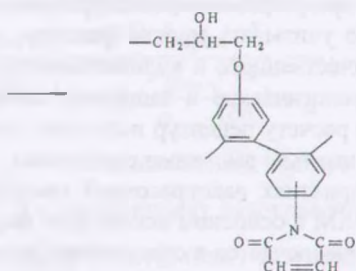
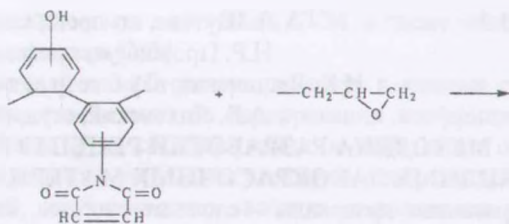
Поскольку модифицирующий полифункциональный олигомер ОГМИФ, обладая полисопряженной ароматической структурой, содержит гидроксильные группы, двойные связи, маленимидные циклы, то при нагревании в процессе формирования покрытий в эпоксидиановом олигомере возможно протекание реакций гетерополиконденсации по различным направлениям.

Так, в результате активного взаимодействия находящихся в системе отверждаемого олигомера реакционноспособных групп (эпоксидных, гидроксильных -в эпоксидной смоле, концевых аминогрупп в полиамидном отвердителе, гидроксильных и малеимидных – в модификаторе- олигоимиде) в полимерной пленке формируются сшитые структуры различной природы.

Как показали ИК-спектроскопические исследования, в процессе отверждения имидосодержащих эпоксидиановых покрытий все эпоксидные группы расходятся, независимо от содержания в композициях модификатора.

Так, в ИК-спектрах образцов пленок покрытий наблюдались пики в области длин волн 828, 1182, 1510 см^{-1} , характерные для групп и связей, имеющих и формирующихся в ходе отверждения эпоксидных соединений, но пика в области 920 см^{-1} , характерного для колебаний эпоксидного цикла в ИК спектрах не зафиксировано.

Это является свидетельством того, что все эпоксидные группы полностью провзаимодействовали в процессе отверждения как с концевыми аминогруппами полиамида (отвердителя), так и с гидроксильными группами модификатора по схеме:



Эпоксигруппы реагируют также с концевыми группами полиамидного отвердителя по схеме:



В то же время возможно протекание реакции раскрытия пятичленного имидного цикла олигоимида при взаимодействии концевых подвижных атомов водорода амино- и амидогрупп полиамида по реакции с пятичленным малеимидным циклом ОГМИФ. Кроме того, также не исключена возможность раскрытия пятичленного имидного цикла путем взаимодействия с OH-группой эпоксидной смолы с образованием карбоксильной группы и ее последующим взаимодействием с OH- или эпоксидными группами смолы с сохранением двойной связи пятичленного имидного цикла. Вероятность протекания всех этих взаимодействий не исключена, но для однозначного утверждения, необходимо проведение дальнейших исследований. Свидетельством же усиления «сшивки» в системе имидосодержащего эпоксидианового олигомера в процессе формирования покрытий являются улучшение эксплуатационных характеристик полимерного слоя, а также адгезии его к стеклянным и стальным подложкам по сравнению с покрытиями, полученными на основе немодифицированных образцов эпоксидиановых пленкообразующих.