

УДК 667.6

Н. Р. Прокопчук, О. О. Макаревич, А. Ю. Клюев
Белорусский государственный технологический университет

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО МЕДИ

Изучены механические свойства покрытий по меди на основе эпоксидных смол ЭД-20, Э-40, KER 828, Этал 245 и опытных отвердителей: терпеноидномалеиновых аддуктов (ТДМА) и канифольтерпеномалеиновых аддуктов (КТМА). Выполнен сравнительный анализ твердости, прочности при ударе покрытий на медных подложках, отвержденных ТДМА и КТМА и стандартными отвердителями: полиэтиленполиаминами (ПЭПА), триэтилентетраминами (ТЭТА). Установлено влияние пластификатора на физико-механические свойства покрытий. Оценена энергия активации термоокислительной деструкции покрытий, отвержденных различными отвердителями. Впервые выполнены расчеты долговечности покрытий по разработанному экспресс-методу.

Ключевые слова: покрытия по меди, эпоксидная смола, отвердитель, твердость, прочность при ударе, долговечность.

Для цитирования: Прокопчук Н. Р., Макаревич О. О., Клюев А. Ю. Механические свойства и долговечность эпоксидных покрытий по меди // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 176–181.

N. R. Prokopchuk, O. O. Makarevich, A. Yu. Klyuev
Belarusian State Technological University

MECHANICAL PROPERTIES AND DURABILITY OF EPOXY COATINGS ON COPPER

The mechanical properties of copper coatings based on epoxy resins ED-20, E-40, KER 828, Etal 245 and experimental hardeners: terpenoid maleic adducts (TDMA) and rosin-terpene maleic adducts (CTMA) were studied. A comparative analysis of the hardness and impact strength of coatings on copper substrates cured with TDMA and CTMA and standard hardeners: polyethylene polyamine (PEPA), triethylenetetramine (TETA) was performed. The influence of the plasticizer on the physical and mechanical properties of coatings has been established. The activation energy of thermo-oxidative destruction of coatings cured with different hardeners is estimated. For the first time, calculations of the durability of coatings were performed using the developed express method.

Key words: copper coatings, epoxy resin, hardener, hardness, impact strength, durability.

For citation: Prokopchuk N. R., Makarevich O. O., Klyuev A. Yu. Mechanical properties and durability of epoxy coatings on copper. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 176–181 (In Russian)

Введение. Известно [1], что эпоксидные смолы (ЭС) в отвержденном состоянии имеют небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, а поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого они менее хрупки и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе. Так как переход из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое не связан с выделением каких-либо летучих продуктов, то при отверждении смол не образуются поры и вздутия. Наличие в ЭС двух типов функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) позволяет производить ее отверждение различными веществами, способными взаимодействовать не только с эпоксидными, но и с гидроксильными группами.

Проведенные ранее исследования показали, что модифицированные терпеноидные смолы являются сложными многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями их получения [2]. В качестве модификаторов могут быть использованы ангидриды (в частности, малеиновый ангидрид) и кислоты (содержащиеся в канифоли, синтетические жирные кислоты и др.). Поэтому они могут использоваться в качестве отвердителей ЭС. Данные по долговечности покрытий на основе отвержденных ЭС в известной нам литературе отсутствуют.

Цель исследования – получить в оптимальных условиях покрытия по меди на основе эпоксидных смол различных марок, отвержденных стандартными (полиэтиленполиамин (ПЭПА) и

триэтилентетрамин (ТЭТА)) и новыми опытными (терпеноидномалеиновые аддукты (ТДМА) и канифольтерпеномалеиновые аддукты (КТМА) отвердителями; выполнить сравнительный анализ механических свойств и долговечности полученных покрытий.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– оптимизация состава, структуры технологических параметров отверждения для получения защитного эпоксидного покрытия с требуемым комплексом свойств;

– исследование влияния рецептур композиций на комплекс эксплуатационных свойств покрытий (адгезия, твердость, прочность при ударе, эластичность, термостабильность);

– разработка экспресс-метода оценки долговечности покрытий на основе эпоксидных матриц.

Основная часть. Получены композиции на основе ЭС Э-40, KER 828, Этал 245 и отвердителей ТДМА, КТМА, ПЭПА, ТЭТА.

Все лаковые композиции наносились аппликатором на медные подложки с толщиной мокрого слоя 100 мкм, формирование покрытия протекало при температуре 160°C и время отверждения не превышало 20 мин. Физико-механические свойства полученных покрытий приведены в табл. 1.

Проанализировав данные табл. 1 можно сделать вывод, что твердость покрытий спустя 2 ч

после сушки монотонно возрастала, после 2 сут с момента отверждения твердость росла значительно меньшими темпами. Зависимости твердости покрытий от времени высыхания представлены на рис. 1.

Полученные данные позволяют также сделать вывод, что опытный отвердитель КТМА обеспечивает по сравнению с ТДМА более высокие показатели механических свойств покрытий для всех выбранных смол. Адгезия для покрытий, полученных с использованием КТМА в качестве отвердителя, равна 1–2 балла, что является отличным показателем для лакокрасочных материалов (ЛКМ). Прочность при ударе для образца покрытия на основе смолы Этал 245 и КТМА в качестве отвердителя равна 100 см, что является максимально возможным значением по данному методу.

Высокие значения физико-механических свойств покрытий с использованием КТМА объясняются высоким содержанием в их молекулярной структуре ОН-групп, которые взаимодействуют с функциональными группами эпоксидных олигомеров. Пространственная сетчатая структура покрытий становится более гибкой, и они обладают более высокими показателями прочности при ударе; при этом твердость полученных покрытий несколько ниже ТДМА в качестве отвердителя.

Таблица 1

Физико-механические свойства термоотвержденных покрытий с использованием ТДМА и КТМА в качестве отвердителя

Состав	$\delta_{\text{сух. плен.}}$ мкм	Твердость, отн. ед			Прочность при ударе, см	
		2 ч	2 сут	7 сут	2 сут	7 сут
1. Э-40 + ТДМА	18–22	0,188	0,406	0,429	<10	<10
2. KER 828 + ТДМА	20–22	0,222	0,566	0,589	<10	<10
3. Этал 245 + ТДМА	22–25	0,202	0,440	0,543	10	15
4. Э-40 + КТМА	20–25	0,218	0,410	0,610	60	70
5. KER 828 + КТМА	20–23	0,254	0,421	0,440	50	50
6. Этал 245 + КТМА	18–20	0,223	0,520	0,610	100	100

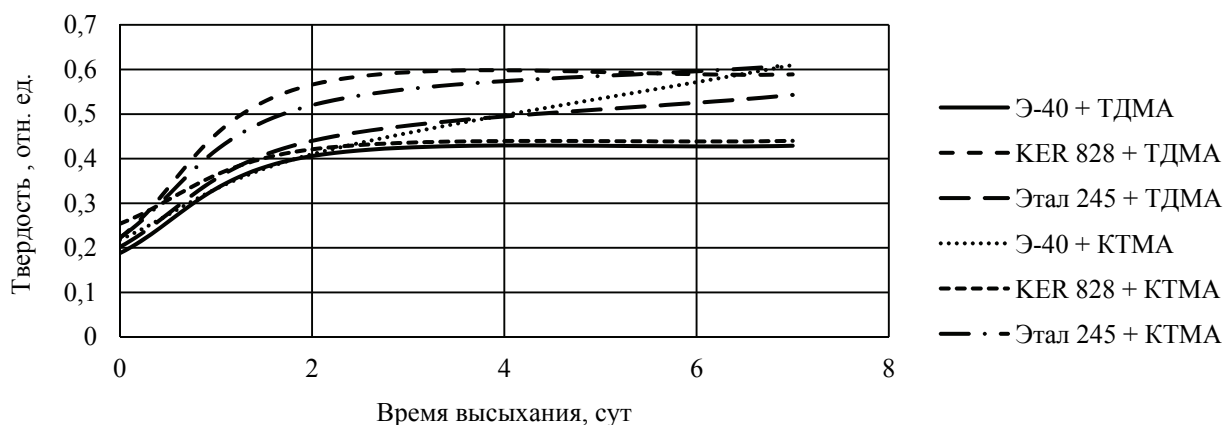


Рис. 1. Зависимость твердости покрытий от времени высыхания

Общие низкие значения прочности при ударе (менее 10 см по прибору У-1) покрытий, полученных на основе ТДМА, могут свидетельствовать о высокой жесткости структуры полимерного покрытия, что можно связать с завышенной активностью отвердителя. Устранение данного недостатка можно осуществить добавлением пластификатора, который придает покрытию большую эластичность, что увеличивает прочность при ударе, но снижает твердость. В качестве пластификатора использовался стандартный пластификатор для эпоксидной смолы ДЭГ-1.

В основе оценки долговечности полимерных материалов (пластмасс, пленок, волокон) лежит уравнение С. Н. Журкова общего вида:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0 - \gamma \sigma}{RT}},$$

где τ – долговечность материала, определенная при приложении к нему механического поля (статического, на специальном приборе «Улитка», или динамического на разрывной машине), а также тепловой энергии; τ_0 – константа, равная 10^{-13} – 10^{-12} с (период колебания атомов углерода, углерод-углеродные связи в основной цепи макромолекул); u_0 – энергия активации (потенциальный барьер) разрыва химических связей в макромолекулах под действием тепла и кислорода воздуха; γ – структурно-чувствительный коэффициент, отражающий плотность упаковки молекул в материале (чем ближе макромолекулы расположены друг к другу, тем меньше значение γ); σ – внутреннее механическое напряжение в материале, перенапрягающее химические углерод-углеродные связи в макромолекулах; $\gamma \sigma$ – доля энергии, на которую внутреннее механическое напряжение понижает потенциальный барьер u_0 разрыва углерод-углеродных связей в макромолекулах; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^{-3}$, кДж/моль · К; T – температура материала, К [3].

Энергия активации u_0 – универсальный параметр, учитывающий, с одной стороны, качество полимерного материала (молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение, стереоизомерию макромолекул, их линейность, степень сшивки, т. е. число поперечных связей между макромолекулами, введение термо- и фотостабилизаторов, пластификаторов и других добавок; чем выше значение u_0 , тем долговечнее материал), а с другой – воздействие внешних эксплуатационных факторов, понижающих параметр u_0 (УФ-излучение, химические реагенты, жидкие среды – эффект Ребиндера и др.) [4].

Однако оценка долговечности при условно умеренных температурах (в основном до 100°C) в поле механических сил требует большего времени, даже на разрывных машинах с регулируемой температурой – более 5 рабочих дней. Кроме того, этим методом невозможно оценить долговечность адгезированных на твердой поверхности пленок (лакокрасочных покрытий).

Было доказано [4], что принцип температурно-силовой ($T - \sigma$) аналогии следует из самого уравнения Журкова – уравнения реакции первого порядка по убыли долговечности материала. Это позволяет проводить определение энергии активации термоокислительной деструкции E_d при повышенных температурах без наложения механического поля, т. е. на покрытиях.

Доказана независимость энергии активации термоокислительной деструкции (u_0 или E_d) от методов ее определения, отличающихся наличием или отсутствием механического напряжения σ в образце, температурой T и временем проведения реакции. Величина u_0 больше E_d на долю энергии межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{м.вз}$, исчезающую в материале при его прогреве от T до T_d . Изложенные выше соображения находятся в хорошем соответствии с данными и теоретическими выводами работ Н. М. Эмануэля и его школы. Механическое разрушение твердых полимеров на воздухе – это их инициированное механическим напряжением окисление, являющееся цепным процессом, протекающим по тем же кинетическим законам, что и их жидкофазное окисление [5].

Значения $\Delta E_{м.вз}$ велики у термопластов, переходящих в расплав при определении E_d . У пространственно-сшитых структур, остающихся твердыми, при определении E_d $\Delta E_{м.вз}$ малы и $u_0 \approx E_d$.

На основании вышеизложенного можно прийти к выводу о возможности оценивать равномерность, густоту и прочность пространственной сетки сшитых эпоксидных пленок по значениям E_d . При этом значения E_d должны определяться по данным динамической термогравиметрии по возможности в одинаковых или близких температурных интервалах. Чем выше E_d , тем прочнее пространственная сетка и тем больше долговечность защитного адгезированного лакокрасочного покрытия.

Значение рассчитаны методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии, выполненной на термоаналитической установке ТА 4000 Mettler Toledo (Швейцария). Полученные данные сведены в табл. 2.

Таблица 2

**Энергия активации термоокислительной деструкции покрытий
на основе эпоксидной смолы, отвержденной различными отвердителями**

Состав	Значение E_d , кДж/моль
1. ЭД 20 + ПЭПА	105
2. ЭД 20 + ПЭПА + ДЭГ-1	155
3. Этал 245 + Этал 45	69
4. ЭД 20 + Этал 45	76
5. ЭД 20 + ТЭТА	143
6. ЭД 20 + ТЭТА + ДЭГ-1	145
7. ЭД 20 + КТМА	119
8. ЭД 20 + КТМА + ДЭГ-1	130

Анализ данных таблицы показывает, что химическая природа отвердителя и наличие или отсутствие пластификатора сильно влияет на значение E_d : они варьируются от 69 до 155 кДж/моль. Образцы композиций по значению E_d различаются в ряду: № 2 > № 6 > № 5 > № 8 > № 7 > № 1 > № 4 > № 3. Следует отметить положительное влияние пластификатора на прочность сформированной сетчатой структуры. Например, E_d образца № 2, содержащего ДЭГ-1, равна 155 кДж/моль, а образца № 1 без него – 145 кДж/моль. Значение E_d образца № 8, содержащего ДЭГ-1, – 130 кДж/моль, а образца № 7 без пластификатора – 119 кДж/моль. Это можно объяснить тем, что пластификатор снимает перенапряжение в жестких сшитых эпоксидных, что обусловлено увеличением подвижности участков цепей между узлами сетки.

Расчет долговечности покрытий по значениям E_d проведен по формуле (1). В качестве минимальной температуры эксплуатации была выбрана температура 60°C (333,15 К), так как при эксплуатации медных проводов последние заметно нагреваются, максимальная – 100°C (373,15 К):

$$\tau_{T_s} = \frac{10^{-0,1167 E_d - 0,09} e^{\frac{E_d}{RT}}}{365},$$

где T_s – заданная температура эксплуатации; E_d – энергии активации термоокислительной деструкции.

С учетом данных об энергиях активации термоокислительной деструкции, представленных в табл. 2, долговечность при различных температурах для образца № 1 ЭД 20 + ПЭПА можно определить так:

$$\tau_{50} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{2,684}}}{365} = 124,4 \text{ года};$$

$$\tau_{60} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{2,77}}}{365} = 36,3 \text{ года};$$

$$\tau_{70} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{2,85}}}{365} = 12,5 \text{ лет};$$

$$\tau_{80} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{2,93}}}{365} = 4,6 \text{ года};$$

$$\tau_{90} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{3,017}}}{365} = 1,6 \text{ года};$$

$$\tau_{100} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{3,10}}}{365} = 0,4 \text{ года}.$$

Таблица 3

Долговечность покрытий при различных температурах эксплуатации

Образец покрытия	E_d , кДж/моль	Долговечность, годы							
		τ_{30}	τ_{40}	τ_{50}	τ_{60}	τ_{70}	τ_{80}	τ_{90}	τ_{100}
ЭД 20 + ПЭПА	105	–	–	121,4	36,3	12,5	4,6	1,6	0,4
ЭД 20 + ПЭПА + ДЭГ-1	155	–	–	–	3638,2	756,4	171,3	37,3	9,4
Этал 245 + Этал 45	69	15,7	6,6	2,9	–	–	–	–	–
ЭД 20 + Этал 45	76	38,6	14,7	6,0	–	–	–	–	–
ЭД 20 + ТЭТА	143	–	–	–	1201,0	282,2	71,7	17,6	4,9
ЭД 20 + ТЭТА + ДЭГ-1	145	–	–	–	1445,6	332,6	82,9	19,9	5,5
ЭД 20 + КТМА	119	–	–	–	131,2	39,3	12,6	3,9	1,3
ЭД 20 + КТМА + ДЭГ-1	130	–	–	–	362,0	97	27,9	7,8	2,4

Согласно полученным значениям возможна эксплуатация при постоянно действующей температуре до 60°C:

$$\tau_{60} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 130 - 0,09} e^{\frac{130}{2,77}}}{365} = 362,0 \text{ года};$$

$$\tau_{70} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 130 - 0,09} e^{\frac{130}{2,85}}}{365} = 97,0 \text{ года};$$

$$\tau_{80} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 130 - 0,09} e^{\frac{130}{2,93}}}{365} = 27,9 \text{ года};$$

$$\tau_{90} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{3,017}}}{365} = 7,8 \text{ года};$$

$$\tau_{100} = \frac{10^{-0,1167 \cdot 105 - 0,09} e^{\frac{105}{3,10}}}{365} = 2,4 \text{ года}.$$

Изоляционный материал на основе ЭД 20 + КТМА + ДЭГ-1 можно использовать при температуре до 80°C. Значения долговечности для всех покрытий приведены в табл. 3. Из данных табл. 3 следует, что все покрытия обеспечивают долговечность, достаточную для их практического применения в качестве изо-

ляции медных проводов. Хотя лучший из опытных отвердителей КТМА создает менее эффективную сетчатую структуру покрытий, чем использованные на практике ПЭПА и ТЭТА, что проявляется в снижении физико-механических свойств и долговечности.

Заключение. Впервые выполнены расчеты долговечности покрытий на основе эпоксидной смолы и различных отвердителей в практически важном температурном интервале 60–100°C. Оценка долговечности произведена по теоретически обоснованному экспресс-методу, основанному на экспериментальной оценке энергии активации термоокислительной деструкции сформировавшегося покрытия по данным динамической термогравиметрии.

Из полученных впервые данных о долговечности защитных покрытий следует, что новый отвердитель на основе лесохимического возобновляемого сырья КТМА экологически безопасен по сравнению с промышленными отвердителями ПЭПА и ТЭТА, но уступает им по эффективности отверждения эпоксидной смолы. Однако создаваемая им пространственная сетчатая структура обеспечивает долговечность защитного покрытия при его постоянном разогреве до 80°C около 30 лет, что достаточно для практического применения.

Список литературы

1. Скороходова О. Н., Казакова Е. Е. Эпоксидные покрытия, отвержденные аддуктами // Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. № 6. С. 3–4.
2. Ключев А. Ю., Скаковский Е. Д. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из терпентина // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 71, вып. 12. С. 2056–2060.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
4. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Киев, 1989. 34 с.
5. Эмануэль Н. М., Бугаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 360 с.

References

1. Skorokhodova O. N., Kazakova E. E. Epoxy coatings hardened by adducts. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1998, no. 6, pp. 3–4 (In Russian).
2. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D. Obtaining rosinterpenemaleic resins from terpentine. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of applied chemistry], 1997, vol. 71, issue 12, pp. 2056–2060 (In Russian).
3. Regel V. R., Slutsker A. I., Tomashevsky E. E. *Kineticheskaya priroda prochnosti tverdykh tel* [The kinetic nature of the strength of solid bodies]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 560 p.
4. Prokopchuk N. R. *Kineticheskiy printsip prognozirovaniya zavisimosti mekhanicheskikh svoystv polimernykh volokon i plenok ot ikh khimicheskogo stroeniya i sostava* [The kinetic principle of predicting the dependence of the mechanical properties of polymer fibers and films on their chemical structure and composition: abstract of thesis DSc (Chemistry)]. Kiev, 1989, 34 p.
5. Emanuel N. M., Bugachenko A. L. *Khimicheskaya fizika stareniya i stabilizatsii polimerov* [Chemical physics of aging and stabilization of polymers]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 360 p.

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Макаревич Ольга Олеговна – магистрант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vitkovskaya.o@inbox.ru

Ключев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Makarevich Ol'ga Olegovna – Master's degree student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vitkovskaya.o@inbox.ru

Klyuev Andrey Yurievich – DSc (Engineering), Professor of the Department of Technology of Woodworking Industries. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).