

13

На правах рукописи



Колпакова Марина Владимировна

**КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ АМИННЫЕ
ОТВЕРДИТЕЛИ И
ЗАЩИТНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ**

05.17.06-Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

13 МАЙ 2010

Казань – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Стоянов Олег Владиславович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Ляпин Николай Михайлович

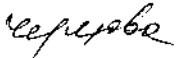
доктор технических наук, профессор
Сысоев Владислав Александрович

Ведущая организация: Государственный образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский технический университет», г.Волгоград

Защита диссертации состоится « 26 » мая 2010 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г.Казань, ул. К.Маркса, д.68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Авторсферат разослан « 24 » апреля 2010г.

Ученый секретарь
диссертационного совета  Е.Н.Черезова

Актуальность работы. Эпоксидные композиционные материалы нашли широкое применение в качестве заливочных составов в производстве наполненных пластиков, герметиков, *защитных покрытий* в различных отраслях народного хозяйства. Вместе с тем, развитие современной техники приводит к расширению областей применения эпоксидных материалов, когда они должны быть устойчивы к различным температурам, влажности, агрессивным средам, обладая при этом высокими механическими характеристиками. Одним из приемов, способствующих улучшению свойств эпоксидных материалов, является химическая модификация эпоксидных олигомеров и полимеров. Важную роль в целенаправленной модификации сетчатого полимера играет сшивающий агент (отвердитель).

При отверждении эпоксидных композиций без подвода тепла в основном используются отвердители на основе различных производных этилендиаминового ряда (ДЭТА, ПЭПА, ДТБ-2 и т.д.). Наличие в молекуле отвердителя двух и более атомов азота приводит к тому, что в образующейся матрице узлы имеют высокую связанность. Это приводит к переходу системы в стеклообразное состояние при невысоких значениях конверсии эпоксидных групп. Для увеличения степени конверсии функциональных групп при отверждении без подвода тепла необходимо использовать отвердители с изолированными атомами, образующими узлы химической сетки.

Улучшения эксплуатационных характеристик можно достичь в случае модификации эпоксидных композиционных материалов элементарноорганическими соединениями. Известно, что аминные отвердители, содержащие в своей структуре алкоксигруппы, связанные с атомом кремния, повышают адгезионную прочность к таким подложкам, как алюминий и его сплавы, являясь, таким образом, промоторами адгезии. При этом значительно повышается химическая стойкость и водостойкость материалов. Поэтому разработка новых отвердителей с увеличенной длиной цепи между атомами азота, содержащих в своей структуре атомы кремния, является актуальной задачей.

Целью работы является разработка новых кремнийсодержащих отвердителей эпоксидных олигомеров, способствующих повышению эксплуатационных характеристик эпоксидных композиционных материалов, выявление основных закономерностей формирования структуры полимерной матрицы и изучение ее свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез отвердителей и изучение их свойств;

- изучение влияния отвердителей на формирование структуры и свойства полимерной матрицы;
- разработка новых эпоксидных композиций, отверждаемых полученными кремнийорганическими диаминми.

Научная новизна. Синтезированы новые кремнийсодержащие аминные отвердители эпоксидных олигомеров, позволяющие модифицировать эпоксиаминную матрицу за счет снижения функциональности узла сшивки, введения гибких межузловых цепей и содержания в своей структуре атомов кремния, что приводит к существенному снижению температуры стеклования полимерной матрицы при обеспечении высоких гидрофобных и физико-механических свойств отвержденных композиций.

Изучено влияние синтезированных отвердителей на процесс формирования структуры и эксплуатационные характеристики эпоксиаминных композиций.

Практическая значимость работы. С использованием полученных отвердителей разработаны новые защитные эпоксиаминные композиции различного назначения, обладающие повышенными эксплуатационными свойствами. В частности, получены композиции для антикоррозионных покрытий (Пк), обладающие высокой химической стойкостью. Разработанные материалы успешно прошли испытания на ООО «Казаньхимстрой» и «Кама-ресурс».

Апробация работы: Результаты работы обсуждались на III Всероссийской научной конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2006), IX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007), Региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2007), Научной сессии КГТУ (Казань, 2008 г.).

Публикации: По материалам диссертации имеется 8 публикаций, в том числе 5 статей, из них 1 по перечню ВАК, 3 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и приложения. Работа изложена на 125 страницах и содержит 41 рисунка, 30 таблиц и библиографию из 208 ссылок.

Автор благодарит д.х.н., проф. Р.М.Гарипова и к.т.н. А.И.Загидуллину за участие в обсуждении результатов работы и помощь в проведении экспериментов.

Объекты и методы исследования

В работе использовали эпоксидиановый олигомер ЭД-20, эпоксиуретановый олигомер ПЭФ-3А, эпоксидный хлорсодержащий олигомер “Оксилин-6”, диэтилентриамин – ДЭТА, полиэтиленполиамин – ПЭПА, аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9, дифенилсиландиол, дифенилолпропан, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, лапрол 402, продукт поликонденсации γ -аминопропилтриэтоксисилана АСОТ-2 (50%-й р-р в циклогексаноне).

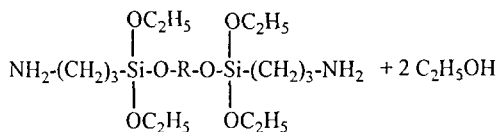
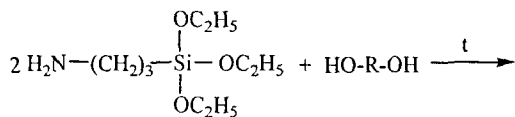
Для исследования получаемых материалов использовали методы ИК-спектроскопии, вискозиметрии, пикнометрии, физико-механических испытаний, оценки остаточных напряжений, термомеханический метод и др.

Основное содержание работы

Использование различных отвердителей в композициях на основе эпоксидных олигомеров приводит к образованию полимерной матрицы с различной топологической структурой. При отверждении в естественных условиях процесс образования сетчатого полимера осложняется тем, что реакционная система переходит в стеклообразное состояние, вследствие чего реакция отверждения прекращается при неполном израсходовании функциональных групп. Поэтому актуальным является поиск новых отвердителей, способных образовывать полимерную матрицу с максимальной степенью конверсии функциональных групп без подвода тепла.

При разработке эпоксиаминных композиций для эластификации образующейся полимерной матрицы часто используют аминные отвердители, аминогруппы которых в молекуле расположены достаточно далеко друг от друга. Это обеспечивает понижение функциональности узлов сшивки, кроме того, появляются межузловые цепи иного строения.

В качестве отвердителей, образующих узел сшивки с функциональностью, равной трем, нами синтезированы кремнийорганические отвердители (КОО) взаимодействием 1 моля двухфункциональных спиртов различной структуры (диолов) с 2 молями γ -аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) по следующей схеме:



где

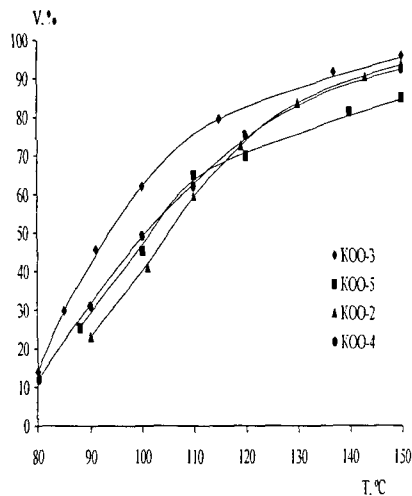
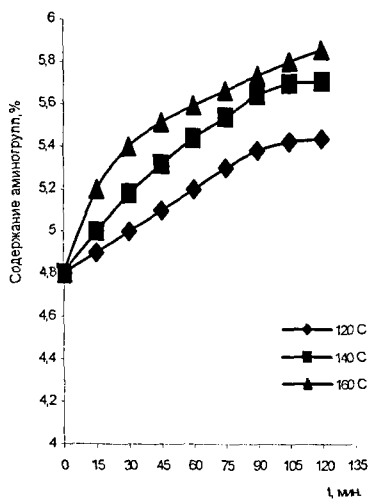
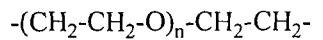
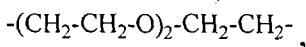
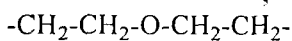
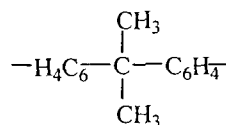
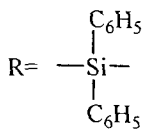


Рисунок 1 - Изменение содержания аминогрупп в ходе синтеза отвердителя КОО-1 при различных температурах.

Рисунок 2 - Изменение количества выделившегося спирта в ходе синтеза кремнийорганических отвердителей.

Для получения КОО в качестве гидроксилсодержащих соединений были использованы дифенилсиландиол (сокращенное обозначение полученного диамина КОО-1), бисфенол-А (КОО-2), диэтиленгликоль (КОО-3), триэтиленгликоль (КОО-4), полиэфир марки лапрол-402 (КОО-5).

Синтез кремнийорганических диаминов заключается в нагреве смеси исходных компонентов при перемешивании в токе азота до момента удаления расчетного количества выделяющегося этилового спирта.

Исходя из кинетических кривых процесса взаимодействия дифенилсиландиола и γ -аминопропилтриэтоксисилана (рис.1), оптимальной для синтеза КОО-1 нами была принята температура 140°C, поскольку при более низких температурах реакция протекает медленно, а при высоких происходит дальнейшая поликонденсация целевого продукта с образованием вязких побочных продуктов.

Синтез остальных отвердителей контролировали по количеству выделившегося этилового спирта в ходе реакции (рис.2). При этом температура реакционной массы непрерывно увеличивалась, и процесс заканчивали при выделении расчетного количества спирта.

Полученные продукты представляют собой бесцветные прозрачные жидкости, характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1– Характеристики синтезированных отвердителей

Отвердитель	Исходный диол	Содержание аминогрупп, %		n_D^{20}	η^{20} , сПз	d_4^{20} , г/см ³	$M_{теор}$, г/моль
		Экспер.	Теорет.				
КОО-1	Дифенилсиландиол	5,40	5,65	1,490	29,3	1,060	566
КОО-2	Бисфенол А	5,32	5,54	1,505	1296,0	1,059	578
КОО-3	Диэтиленгликоль	7,30	7,02	1,444	18,8	1,032	456
КОО-4	Триэтиленгликоль	6,27	6,40	1,446	25,3	1,252	500
КОО-5	Лапрол-402	4,14	4,27	1,453	189,5	1,063	750

Примечание: n_D^{20} - показатель преломления, η^{20} - вязкость, d_4^{20} - плотность, $M_{теор}$ - расчетная молекулярная масса.

В ИК-спектрах полученных продуктов наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1030-1100 см⁻¹, характерные для Si-O-Si и Si-O-C

связей. Полосы гидроксильной группы, непосредственно связанной с атомом кремния, отсутствуют, а полосы, соответствующие NH-группе, наблюдаются при 3300-3400 см⁻¹.

Появление в структуре аминов атомов кремния делает интересным изучение кинетики химической реакции отверждения эпоксидиановых олигомеров кремнийсодержащими аминами.

Таблица - 2 «Кажущиеся» константы реакций отверждения ЭД-20 кремнийсодержащими аминами и ДЭТА

Отвердитель	$k_{11} \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с)
КОО-1	1,56
КОО-2	2,11
КОО-3	1,53
КОО-4	1,52
КОО-5	1,51
ДЭТА	2,07

В качестве объектов исследования нами были выбраны эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20 и синтезированные нами амины. В качестве отвердителя сравнения нами был использован ДЭТА.

Изучение кинетики отверждения проводили методами ИК-спектро-скопии, реовискозиметрии, оценки гель-фракции, а также измерения твердости по Шору А в ходе процесса.

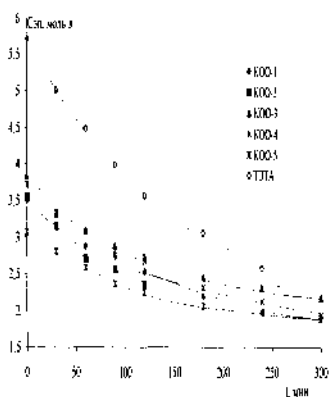


Рисунок 3 - Изменение концентрации оксидных групп в процессе отверждения эпоксидианового олигомера ЭД-20 различными аминами без подвода тепла.

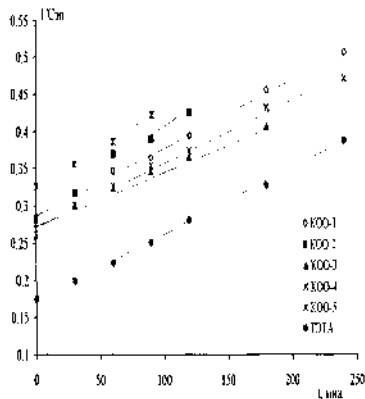


Рисунок 4 - Аморфозы второго порядка кинетических кривых процесса взаимодействия оксидных групп эпоксидианового олигомера ЭД-20 с аминогруппами отвердителей.

На рис.3,4 представлены кинетические кривые расхода эпоксидных групп и их анаморфозы в координатах второго порядка. Вычисленные «кажущиеся» константы реакции приведены в таблице 2. Видно, что они различаются в зависимости от используемых аминов. Наличие в основной цепи отвердителя бензольных ядер (КОО-2) приводит к тому, что кажущаяся константа реакции эпоксид – амин в $\approx 1,5$ раз больше, чем в случае алифатических аминов (КОО-3, КОО-4, КОО-5). Увеличение молекулярной массы алифатической части амина (КОО-3, КОО-4, КОО-5) приводит к уменьшению кажущейся константы реакции. Это дает возможность влиять на некоторые показатели (например, жизнеспособность композиции) подбором соответствующей рецептуры.

Полученный результат согласуется с данными реовискозиметрии, полученными на более поздних стадиях процесса отверждения с помо-

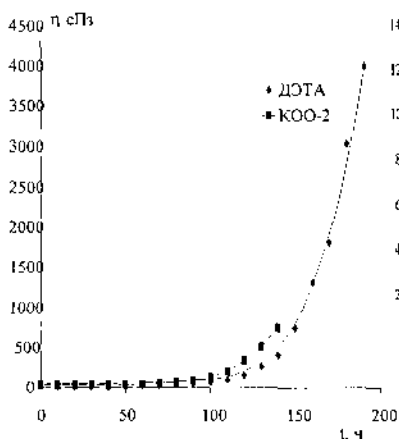


Рисунок 5 - Изменение вязкости в процессе отверждения эпоксидианового олигомера ЭД-20 без подвода тепла аминами КОО-2 и ДЭТА.

стью измерительной системы «плоскость - конус» (рис.5,6). Более ранний срыв потока в случае ДЭТА при меньшем значении кажущейся константы реакции может быть связано с более ранним переходом системы в стеклообразное состояние. Изучение изменения твердости систем по Шору А в процессе отверждения показало, что при использовании алифатических кремнийсодержащих аминов (КОО-3, КОО-4, КОО-5) ее нарастание происходит медленнее, чем при использовании КОО-1 и КОО-2.

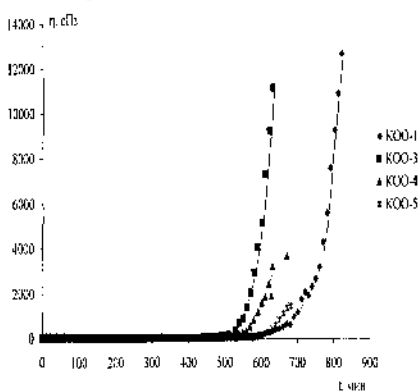


Рисунок 6 - Изменение вязкости в процессе отверждения без подвода тепла эпоксидианового олигомера ЭД-20 кремнийсодержащими аминами КОО-1, КОО-3, КОО-4, КОО-5.

Процесс отверждения эпоксиаминных композиций без подвода тепла можно охарактеризовать временем потери текучести ($t_{пт}$), что связано со срывом потока при измерении вязкости, временем гелеобразования (t_g), связанным с образованием химического геля, который обнаруживается экстрагированием растворимой части, и временем начала перехода в стеклообразное состояние ($t_{ст}$), обусловленным ростом твердости композиции. Эти характерные времена в дальнейшем нами объединены под общим названием «структурные переходы», так как они связаны с изменениями в структуре эпоксиаминной матрицы в результате протекания химических реакций отверждения. В табл.3 представлены времена структурных переходов в процессе отверждения, а также значения конверсии функциональных групп для данных переходов ($\alpha_{пт}$, α_g , $\alpha_{ст}$) применительно к композициям, содержащим КОО-1 и ДЭТА.

Таблица 3 - Влияние отвердителей на времена структурных переходов процесса отверждения без подвода тепла.

Отвердитель	$t_{пт}$, мин	$\alpha_{пт}$	t_g , мин	α_g	$t_{ст}$, мин по Шору А	$\alpha_{ст}$
КОО-1	310	0,61	320	0,61	900	0,69
ДЭТА	170	0,52	180	0,55	360	0,57

Таким образом, показано влияние строения отвердителей на структурные переходы в процессе образования трехмерного полимера. Установлено, что потеря текучести и гелеобразование происходят при более высоких значениях конверсии эпоксидных групп при использовании КОО-1 по сравнению с ДЭТА, что свидетельствует о ее более полном отверждении.

Таблица 4 - Состав и характеристика композиций

Компоненты и свойства композиций	Содержание, масс.%		
	№1	№2	№3
ЭД-20	100	70	70
ПЭФ-3А	—	30	—
«Оксилин-6»	—	—	30
Вязкость, сП	1260	1780	1020
Содержание эпоксидных групп, %	21,3	14,8	16,1

Отвердитель добавляли в стехиометрических количествах. Соотношение принималось из расчета взаимодействия одной эпоксидной группы пленкообразующего с одним атомом водорода аминной группы отвердителя. В качестве отвердителя использовали КОО-1 в сравнении с ДЭТА.

Известно, что повышения концентрации кремния в полимерной матрице способствует улучшению адгезионных и защитных свойств по-

крытый, снижая их водопоглощение. Это и обусловило выбор КОО-1, так как он содержит в своей структуре больше атомов кремния по сравнению с другими синтезированными отвердителями.

Исследования кинетики отверждения показали, для всех типов композиций (табл.4) процесс накопления гель-фракции в эпоксиаминных системах протекает обычным образом, однако и при отверждении без подвода тепла (режим 1) и при 100 °С (режим 2) наибольшие конечные значения гель-фракции наблюдаются при использовании кремнийсодержащего отвердителя КОО-1. В качестве примера на рис.7,8 приведена кинетика накопления гель-фракции для композиции №1 при различных режимах отверждения.

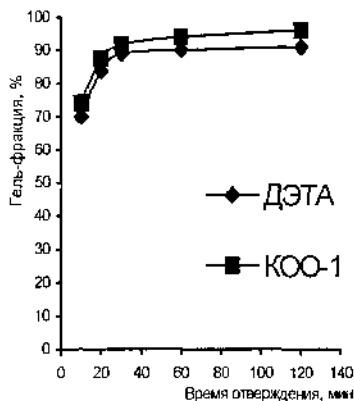
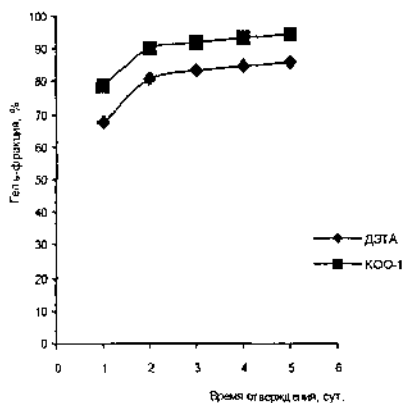


Рисунок 7 - Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения без подвода тепла (режим 1).

Рисунок 8-. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения при 100°C (режим 2).

Поскольку предельная глубина отверждения определяется стеклованием системы, полученный результат свидетельствует о том, что использование кремнийорганического отвердителя КОО-1 снижает температуру стеклования системы.

Термомеханические кривые сшитых эпоксидных полимеров имеют обычный вид: наблюдается «скачок» деформации при переходе системы из стеклообразного состояния в высокоэластичное, и в дальнейшем происходит только удлинение образцов с ростом температуры.

Из данных, представленных в таблице 5 видно, что при использовании КОО-1 действительно наблюдается значительное понижение температуры стеклования (определенной термомеханическим методом) по

Таблица 5 - Предельные значения гель-фракции, температура стеклования и эффективная плотность сшивки исследуемых образцов (режимы отверждения 1 и 2)

Состав образцов \ Режим отверждения	$G_{пр}, \%$		$T_g, ^\circ C$		$n_c, \text{кмоль/м}^3$		$M_c, \text{кг/кмоль}$	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Композиция №1 +КОО-1	94	96	48	52	0,6762	1,8339	1774,6	654,6
Композиция №1 + ДЭТА	86	91	50	108	1,3028	2,4335	898,1	483,9
Композиция №2 +КОО-1	93	96	36	43	0,7523	0,9011	1568,5	1309,6
Композиция №2 + ДЭТА	88	92	57	87	0,6569	1,1976	1533,3	904,1
Композиция №3 +КОО-1	90	94	45	48	0,8459	1,7175	1371,3	675,4
Композиция №3 + ДЭТА	80	87	49	63	1,1504	2,1202	1110,3	595,8

сравнению с использованием ДЭТА. Кроме того, при использовании КОО-1 процесс отверждения при комнатной температуре протекает более полно, чем при использовании отвердителя ДЭТА, о чем свидетельствует незначительное увеличение температуры стеклования после термообработки образцов (табл. 5), а также более высокая концентрация узлов химической сетки (n_c) и меньшая величина молекулярной массы среднего межузлового отрезка цепи (M_c).

Данные таблицы 6 свидетельствуют о расширении температурного интервала стеклования ($\Delta T_{пер}$) при отверждении при $100^\circ C$, что, вероятно, говорит об увеличении количества типов релаксаторов при более полном отверждении. Одновременно (таблица 6) снижается высота «скачка» деформации ($\Delta \epsilon_{пер}$), что связано с образованием более густой пространственной сетки в полимере, приводящей к увеличению модуля высокоэластичности (E_∞).

Если $\Delta T_{пер}$ и $\Delta \epsilon_{пер}$ явно не зависят от типа отвердителя, то E_∞ при обоих режимах отверждения проявляет сильную зависимость от функ-

циональности узла сшивки. E_{∞} почти в два раза выше при отверждении композиции ДЭТА, чем КОО-1.

Таблица 6 - Характеристика переходов на термомеханических кривых (режимы отверждения 1 и 2).

Рсжим отверждения. Состав образцов	$\Delta T_{пер.}, ^\circ C$		$\Delta \varepsilon_{пер.}, \%$		$E_{\infty}, \text{МПа}$	
	1	2	1	2	1	2
Композиция №1 +КОО-1	14	26	1,49	0,51	2,12	5,82
Композиция №1 + ДЭТА	16	22	3,68	0,19	4,11	8,87
Композиция №2 +КОО-1	17	21	0,88	0,51	2,29	2,79
Композиция №2 + ДЭТА	11	23	1,56	0,50	2,11	4,15
Композиция №3 +КОО-1	5	19	0,66	0,29	2,63	5,39
Композиция №3 + ДЭТА	18	29	1,02	0,33	3,62	6,92

Вывод о более полном отверждении при использовании отвердителей, снижающих функциональность узла сшивки, подтверждают также ИК-спектры отвержденных при комнатной температуре образцов.

На ИК-спектре композиции, отвержденной ДЭТА наблюдается полоса поглощения 920 см^{-1} , характерная для эпоксидных групп, что свидетельствует об их неполном расходовании. В ИК-спектре композиции, отвержденной КОО-1 данная полоса поглощения отсутствует. При этом эффективная плотность сшивки полимерной матрицы, полученной с использованием КОО-1 по режиму 1, значительно ниже, чем при использовании ДЭТА. Это объясняется строением молекулы отвердителя, в которой атомы азота, образующие узлы сшивки, расположены на достаточно большом расстоянии друг от друга, в отличие от отвердителя ДЭТА. После термообработки полимерной матрицы, отвержденной ДЭТА, наблюдается достаточно большой рост значений эффективной плотности сшивки (в 2-3 раза), что также свидетельствует о неполной реализации процесса отверждения.

Снижение температуры стеклования при отверждении ЭД-20 кремнийсодержащим амином КОО-1 позволяет рассматривать его как эффек-

тивный модификатор и использовать как в сочетании с другими реакционноспособными модификаторами, так и самостоятельно.

Для получения лаковых покрытий (растворитель - Р-4) наряду с КОО-1 нами был использован также КОО-2, так как он демонстрирует наивысшую скорость отверждения по сравнению с другими синтезированными кремнийсодержащими аминами (рис.5). В качестве отвердителей сравнения на данном этапе исследования нами выбраны широко применяемый в промышленности ПЭПА, а также кремнийсодержащие АГМ-9 и АСОТ-2.

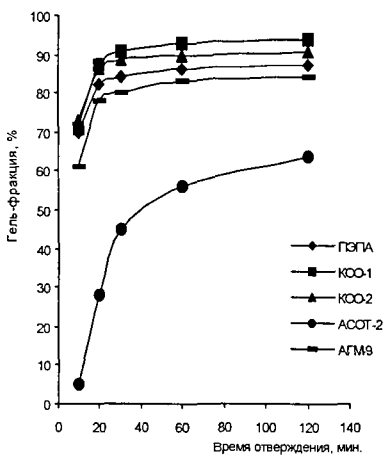


Рисунок 9 - Зависимость содержания гель-фракции композиции №3 от времени отверждения при использовании различных отвердителей.

фракции после 5 суток выдержки составляет 20 – 25%), что объясняется ингибирующим влиянием на процесс отверждения содержащегося в отвердителе циклогексанона. АГМ-9 и АСОТ-2, вероятно вследствие высокого поверхностного натяжения, при отверждении без подвода тепла образуют поверхности с сильно выраженной шагренью, что не позволяет использовать их для получения качественных покрытий в этих условиях.

Физико-механические свойства покрытий, сформированных при разных температурных режимах отверждения, существенно различаются. Так Пк, отвержденные при повышенной температуре, обладают большей относительной твердостью, ударной прочностью и меньшей эластично-

Исследования кинетики отверждения показали, что наибольшая скорость накопления и наибольшие значения гель-фракции при любых режимах отверждения, как и в случае безрастворительных композиций, наблюдаются при использовании КОО-1 и КОО-2. В качестве примера на рис.9 приведена кинетика накопления гель-фракции для лаковой композиции №3, содержащей растворитель Р-40 и отвержденной различными отвердителями по режиму 2. При использовании АСОТ-2 для отверждения при комнатной температуре наблюдается медленный рост содержания гель-фракции (величина гель-

**Таблица 7 - Физико-механические свойства покрытий
(отверждение при 100°С)**

Композиция		G _{пр.} , %	Прочность при ударе, Дж	Прочность при изгибе, мм	Эластичность по Эриксену, мм	Относительная твердость	Адгезия	
№№	Отвердитель						по методу решет. надрезов, балл	по Эриксену, мм
№1	АГМ-9	90	4,0	3	1,8	0,62	1	1,6
	АСОТ-2	74	0,5	15	1,5	0,53	4	1,4
	КОО-1	95	5,0	3	9,0	0,92	1	7,0
	КОО-2	96	5,0	3	2,5	0,76	1	2,2
	ПЭПА	94	5,0	15	2,1	0,84	2	1,9
№2	АГМ-9	89	5,0	3	3,8	0,55	1	2,2
	АСОТ-2	68	3,0	3	2,3	0,38	1	2,1
	КОО-1	96	5,0	1	>10	0,75	1	>10
	КОО-2	94	5,0	1	3,7	0,62	1	2,6
	ПЭПА	91	5,0	1	2,6	0,65	2	2,4
№3	АГМ-9	88	5,0	3	8,0	0,48	1	6,0
	АСОТ-2	64	3,0	3	2,2	0,18	1	2,0
	КОО-1	94	5,0	1	>10	0,66	1	>10
	КОО-2	92	5,0	1	3,4	0,55	1	2,8
	ПЭПА	87	5,0	3	5,0	0,58	2	2,7

**Таблица 8 - Физико-механические свойства покрытий
(отверждение при 20°С)**

Композиция		G _{пр.} , %	Прочность при ударе, Дж	Прочность при изгибе, мм	Эластичность по Эриксену, мм	Относительная твердость	Адгезия	
№№	Отвердитель						по методу решет. надрезов, балл	по Эриксену, мм
№1	КОО-1	84	5,0	1	>10	0,80	1	9,0
	КОО-2	86	5,0	1	4,1	0,68	1	3,7
	ПЭПА	84	2,0	3	4,0	0,32	3	3,0
№2	КОО-1	87	5,0	1	>10	0,51	1	10
	КОО-2	84	5,0	1	5,2	0,44	1	4,8
	ПЭПА	82	3,0	3	4,7	0,26	2	3,5
№3	КОО-1	84	5,0	1	>10	0,32	1	9,0
	КОО-2	84	5,0	1	4,8	0,27	1	4,2
	ПЭПА	82	3,0	3	5,0	0,21	2	4,0

стью, чем Пк, сформированные без подвода тепла.

Большое значение при эксплуатации Пк играет стойкость материалов к действию агрессивных сред. Согласно существующим представлениям, одним из наиболее важных факторов, определяющих защитные свойства Пк, является изоляция металла от агрессивной среды. Поскольку лакокрасочная пленка состоит из участков различной плотности, с многочисленными микропорами, то при соприкосновении Пк с водой или растворами электролитов начинается проникновение жидкости через пленку (диффузия), а также адсорбция влаги активными центрами пленкообразующего.

Таблица 9 - Гидрофобность и водопоглощение покрытий.

Композиция		Краевой угол смачивания, град.		Водопоглощение, %	
№№	Отвердитель	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2
№1	АГМ-9	—	81,8	—	1,93
	АСОТ-2	—	82,4	—	2,05
	КОО-1	79,8	87,4	3,38	1,34
	КОО-2	79,4	83,1	3,54	1,38
	ПЭПА	50,5	52,3	7,43	3,56
№2	АГМ-9	—	75,7	—	1,94
	АСОТ-2	—	80,1	—	1,98
	КОО-1	72,6	82,7	3,42	1,41
	КОО-2	80,9	81,8	3,98	1,47
	ПЭПА	50,9	53,4	7,22	3,58
№3	АГМ-9	—	74,3	—	2,02
	АСОТ-2	—	78,3	—	2,16
	КОО-1	77,1	80,4	5,31	1,61
	КОО-2	79,2	81,3	6,02	1,71
	ПЭПА	50,3	47,4	10,12	3,68

Такие изменения физико-механических свойств Пк 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 влияния типа отвердителя на физико-механические свойства покрытий, а определяет только величину показателей. Результаты физико-механических исследований, приведенные в таблицах 7и 8. показывают, что применение кремнийсодержащих отвердителей КОО-1 и КОО-2 позволяет получать покрытия, обладающие не только высокой прочностью, адгезией и твердостью, но также и эластичностью. Необходимо отметить,

что при отверждении ЭД-20 отвердителем КОО-1 достигается высокая степень эластификации полимерной матрицы без использования специальных модификаторов, чего нельзя достичь при использовании в качестве отвердителя ПЭПА (табл.7,8).

Нами исследовано поведение свободных пленок в водной среде. Полученные данные о величине водопоглощения и гидрофобности поверхности покрытий приведены в таблице 9. Из таблицы видно, что введение атомов кремния в структуру полимерной матрицы значительно увеличивает гидрофобность поверхности покрытий, характеризуемую краевым углом смачивания (практически в 2 раза) независимо от режима отверждения. Водопоглощение пленок заметно снижается.

На прочность сцепления пленки с металлом оказывают влияние остаточные напряжения ($\sigma_{ост}$), возникающие в процессе формирования Пк и обусловленные возникновением локальных связей между структурными элементами и адсорбционным взаимодействием пленкообразующего с поверхностью подложки. При использовании кремнийорганического отвердителя значительно облегчается протекание релаксационных процессов в формируемой сетке в результате снижения плотности полимерной сшивки, что способствует уменьшению $\sigma_{ост}$

Таблица 10 - Остаточные напряжения в покрытиях, отвержденных различными отвердителями по режиму 2.

Композиция		$\sigma_{ост}$, МПа
Лак	Отвердитель	
№1	АГМ-9	0,87
	АСОТ-2	1,14
	КОО-1	0,46
	КОО-2	0,43
	ПЭПА	1,33
№2	АГМ-9	0,54
	АСОТ-2	0,66
	КОО-1	0,22
	КОО-2	0,31
	ПЭПА	0,79
№3	АГМ-9	0,48
	АСОТ-2	0,84
	КОО-1	0,28
	КОО-2	0,35
	ПЭПА	0,48

в формируемой сетке в результате снижения плотности полимерной сшивки, что способствует уменьшению $\sigma_{ост}$ (табл. 10).

Нами было проведено изучение защитных свойств Пк, отвержденных различными отвердителями, сформированных по режиму 2 в процессе длительной выдержки в ряде агрессивных сред и показана их высокая химическая стойкость. Покрытия толщиной 80-100 мкм, отвержденные предлагаемыми отвердителями, имеют более высокую химическую стойкость к агрессивным средам (3 месяца выдержки в 10% р-ре NaOH, 3% р-ре NaCl) по сравнению с покрытиями, отвержденными АСОТ-2 и ПЭПА.

Что касается кислых сред (10% р-р H_2SO_4), то наблюдается помутнение разработанных покрытий, в то время как образцы сравнения наряду с помутнением содержат пузыри, а также наблюдается отслаивание и подпленочная коррозия. Были также исследованы диэлектрические свойства лаковых покрытий, отвержденных при температуре 100°C. Образцы, отвержденные КОО-1 и КОО-2, обладают наибольшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивления, что позволяет рекомендовать их для отверждения электроизоляционных композиций.

Таблица 11 - Свойства покрытий на основе грунтовки ЭП-0215

Показатель	Отвердитель	
	КОО-1	АСОТ-2 (соотв. ТУ)
Внешний вид пленки	Глянцевая, зеленовато-желтого цвета, без посторонних включений	
Время высыхания до степени 3 при 20°C, ч, не более	6	6
Адгезия к легким сплавам, сталям, баллы	1	1
Адгезия к стали по Эриксену, мм	9	4
Прочность при изгибе, мм	1	5
Эластичность по Эриксену, мм	>10	5
Прочность при ударе, Дж, (прямой / обратный)	5/5	5/5
Относительная твердость по М-3	0,8	0,6
Водопоглощение за 30 суток, %	1,3	1,5 – 2,0
Стойкость Пк к статическому воздействию воды, ч, не менее	6	6
Стойкость Пк к статическому воздействию топлива, ч, не менее	6	6

Кремнийорганический диамин КОО-1 был опробован в качестве отвердителя для выпускаемой промышленностью эпоксидной грунтовки ЭП-0215 (ТУ 6-10-1966-84). Грунтовка комплектуется отвердителем АСОТ-2 (ТУ-6-02-1250-83), являющимся также промотором адгезии и структурным модификатором.

Топливостойкая грунтовка ЭП-0215 представляет собой раствор эпоксидной смолы Э-41 в органических растворителях с добавлением тиккола марки А, противокоррозионных пигментов (стронция хромовокислого и двуокиси титана) и наполнителя (талька). Грунтовка ЭП-0215

применяется для защиты от коррозии в агрессивных средах деталей, агрегатов и отдельных узлов металлических конструкций. Покрытие устойчиво к воздействию органических растворителей, топлива, нефтепродуктов, воды, гидрожидкостей, концентрированных и разбавленных кислот и щелочей. Характеристики отвержденных покрытий приведены в таблице 11.

Как видно из результатов проведенных исследований, замена промышленного отвердителя АСОТ-2 на синтезированный нами КОО-1 существенно увеличивает эластичность покрытий, повышая одновременно и твердость.

Выпущена опытная партия отвердителя КОО-1, которая в составе композиции на основе ЭД-20 была использована для защиты металлоконструкций на предприятиях «Кама-ресурс» и «Казаньхимстрой». По результатам испытаний отвердитель КОО-1 рекомендован к промышленному производству.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием диолов различной структуры с аминопропилтриэтоксисиланом синтезированы новые кремнийсодержащие аминные отвердители эпоксидных олигомеров, снижающие функциональность узла полимерной сетки за счет удлинения цепи между аминогруппами.
2. Синтезированные отвердители являются эффективными модификаторами эпоксиаминной матрицы. Их использование позволяет существенно снизить температуру стеклования полимера и повысить конверсию эпоксидных групп в процессе отверждения.
3. Применение синтезированных кремнийсодержащих отвердителей значительно повышает химическую стойкость и гидрофобность эпоксиаминных покрытий, приводит к улучшению физико-механических свойств покрытий по отношению к отвержденным традиционными аминными отвердителями, в том числе кремнийсодержащими.
4. Замена промышленного отвердителя АСОТ-2 в грунтовке ЭП-0215 на синтезированный нами отвердитель КОО-1 позволило улучшить эксплуатационные свойства покрытий на ее основе: адгезию к стали и эластичность в 2 раза, относительную твердость в 1,3 раза, снизить водопоглощение в 1,2 раза, а также повысить стойкость в агрессивных средах и их диэлектрические свойства.
5. Выпущена опытная партия отвердителя КОО-1, которая в составе композиции на основе ЭД-20 была использована для защиты металлоконструкций на предприятиях «Кама-ресурс» и «Казаньхимстрой». По результатам испытаний отвердитель КОО-1 рекомендован к промышленному производству.

6

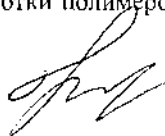
**Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для
размещения материалов диссертаций**

1. Гарипов, Р.М., Влияние кремнийсодержащего амина на свойства эпоксидных покрытий./Р.М.Гарипов, М.В.Колпакова, А.И.Загидуллин, И.А.Старостина, О.В.Стоянов //Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. №7-8. С.33-36.

Научные статьи и материалы конференций.

1. Zagidullin, A.I., Structure and Properties of Epoxy Composites Cured with New Organosilicon Amines/A.I.Zagidullin R.M.Garipov, M.V.Kolpakova, O.V.Stoyanov //Polymer Science, Series D. 2008. Vol.1. N3. pp.158-160.
2. Efremov, A.A., Use of Organosilicon Compounds as Modifiers of Epoxy Compositions./A.A.Efremov, A.I.Zagidullin, M.V.Kolpakova, R.M.Garipov, O.V.Stoyanov //Polymer Science, Series D. 2008. Vol.1. N4. pp.244-248.
3. Загидуллин, А. И., Структура и свойства эпоксидных композитов, отвержденных новыми кремнийсодержащими аминами / А.И.Загидуллин, М.В.Колпакова, Р.М.Гарипов, О.В.Стоянов/ / Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №1. С. 17-19.
4. Ефремов, А. А., Использование кремнийорганических соединений в качестве модификаторов эпоксидных композиций / А.А.Ефремов, А.И.Загидуллин, М.В.Колпакова, Р.М.Гарипов, О.В.Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №4. С. 12-17.
5. Загидуллин, А.И. Кремнийорганические отвердители эпоксидных смол / А.И.Загидуллин, Р.М.Гарипов, М.В.Колпакова, О.В.Стоянов // «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды». Тез. докл. Чебоксары. 2007. С.47.
6. Колпакова, М.В., Влияние нового кремнийсодержащего амина на кинетику отверждения и свойства эпоксидных композиций и покрытий на их основе / М.В.Колпакова, Р.М.Гарипов, А.И.Загидуллин, О.В.Стоянов //Структура и динамика молекулярных систем. Сб. тезисов. Вып. XIV. Казань. 2007. С.114.
7. Колпакова, М.В., Кремнийорганические отвердители эпоксидных композиций /М.В.Колпакова, М.В.Сычева, Р.М.Гарипов, О.В.Стоянов // «Физико-химия процессов переработки полимеров» Тез. докл. Иваново, 2006. С.150.

Соискатель



Колпакова М.В.

Тираж 80 экз

Типография ГОУ ВПО КГТУ