



4845758

Долгалев Сергей Геннадьевич

**ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СЛОЁВ НА КИНЕТИКУ  
ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ И ОПТИМИЗАЦИЯ  
РЕЖИМОВ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ**

Специальность 05.17.06

Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

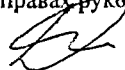
диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

12 МАЙ 2011

Москва - 2011

На правах рукописи



Долгалев Сергей Геннадьевич

**ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СЛОЁВ НА КИНЕТИКУ  
ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ И ОПТИМИЗАЦИЯ  
РЕЖИМОВ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ**

Специальность 05.17.06

Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва - 2011

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» на кафедре Технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Андрианова Гелина Павловна

Официальные оппоненты: доктор физико–математических  
наук, профессор  
Мотавкин Альберт Васильевич  
доктор технических наук,  
профессор  
Симонов-Емельянов  
Игорь Дмитриевич

Ведущая организация: ОАО Центральный научно-  
исследовательский институт  
пленочных материалов и  
искусственной кожи (ЦНИИПИК)

Защита состоится “25” мая 2011 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.02 при ГОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, ауд. 156.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии».

Автореферат разослан “21” апреля 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета:



Макарова Н.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время интенсивно развиваются технологии получения высококачественных декоративно-защитных полимерных покрытий. Такие покрытия обладают прочностью, жесткостью, технологичностью сравнительно дешевых материалов, из которых изготавливается деталь, и придают изделию специфические свойства полимерных материалов – антикоррозийные, диэлектрические, антифрикционные и т. д. Нанесение покрытий на различные виды волокнистых основ широко применяют в легкой промышленности для получения мягких искусственных кож.

Одним из путей получения полимерных покрытий является применение композиций на основе термореактивных связующих. Полимерные материалы с сетчатой структурой макромолекул характеризуются повышенной стойкостью к химическим, радиационным и тепловым воздействиям. Применение таких материалов позволяет формировать качественные и долговечные покрытия с отличными эксплуатационными и декоративными свойствами на поверхностях не только металлов, но и стекол, керамики, пластмасс.

Вместе с тем, использование такого рода систем связано с необходимостью решения целого ряда научных и технологических задач, таких как улучшение адгезии полимерных покрытий к подложкам различной природы и оптимизация процессов формирования покрытий. В диссертационной работе решение вышеперечисленных задач осуществлено путём предварительной обработки поверхностей различных материалов водными растворами различных полимеров и построением математических моделей процесса отверждения полимерных покрытий, с помощью которых проводили оптимизацию условий формирования покрытий.

Таким образом, актуальность настоящей работы состоит в комплексной оценке влияния адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидных покрытий.

64

**Цель работы** состоит в разработке составов, способов изучения и комплексной оценки влияния адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидных покрытий, а также оптимизация режимов их формирования.

**Научная новизна работы:**

- предложен метод повышения адгезии эпоксидных покрытий к поверхностям различной природы путем предварительной обработки этих поверхностей водными растворами полиакриловой кислоты, поливинилового спирта и полиэтиленоксида;
- впервые предложено использовать метод диэлектрметрии для изучения влияния адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидных покрытий;
- разработана оригинальная конструкция диэлектрического датчика с расположением электродов в виде гребенчатого конденсатора, позволяющая осуществлять оценку времени гелеобразования непосредственно в технологическом процессе формирования полимерных покрытий;
- выявлено влияние типа поверхности, вида полимера, концентрации растворов и температуры формирования покрытий на увеличение интенсивности адгезионного взаимодействия их с эпоксидным покрытием;
- показано, что разработанный метод обработки поверхностей различной природы позволяет существенно уменьшить время гелеобразования (отверждения покрытия) и снизить уровень внутренних напряжений в эпоксидном покрытии;
- показано влияние концентрации растворов и температуры на показатели качества эпоксидного покрытия;
- оптимизация поверхности отклика, полученной с помощью обобщенного параметра оптимизации, позволила предложить оптимальные режимы формирования эпоксидных покрытий с адгезионными слоями. Предложенные оптимальные режимы

позволили оптимизировать технологию формирования эпоксидных покрытий;

- показаны возможности применения диэлектрического метода для контроля технологических параметров порошковых эпоксидных покрытий и контроля свойств полиимидных покрытий в процессе эксплуатации.

**Практическая значимость:** работы состоит в определении оптимальных технологических режимов формирования эпоксидных покрытий с учетом влияния на кинетику их отверждения адгезионных слоев, что позволяет повысить качество эпоксидных покрытий и снизить время их формирования.

Практическая значимость предложенных в работе режимов формирования эпоксидных покрытий, подтверждена актом о внедрении на ООО «НАПО им. Чкалова» № 032-2а-242.

Предложены рекомендации по применению разработанного в работе диэлектрического датчика для контроля свойств полимерных покрытий, как в процессе их формирования, так и при их эксплуатации.

**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное участие в постановке, решении задач и формулировании выводов по работе, разработке и изготовлении опытных образцов, а также в проведении всех экспериментальных исследований и испытаний. По результатам выполненных исследований опубликовано 11 печатных работ, из них 3 статьи в реферируемых изданиях ВАК.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на пяти научных конференциях, в том числе на 1 международной, 1 всероссийской и 1 региональной конференции, а также успешно апробированы для оптимизации технологического процесса формирования эпоксидных защитно-декоративных покрытий.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографии и приложений. Работа изложена на 147 страницах,

включая 15 таблиц и 58 рисунков и приложений. Библиография включает 130 источников. Диссертация выполнена при поддержке гранта МГУДТ (договор НИОКР № 0604 – Пр от 02.10.2006). Приложение содержит акт приема-сдачи научно-технической продукции по договору № 0604-Пр от 02.10. 2006.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и решаемая научная задача, отражены научная новизна, практическая значимость работы и личный вклад автора.

Глава 1 содержит аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы, отражающий известную информацию о применении отверждаемых полимерных покрытий в различных областях науки и техники. На основании анализа научной и патентной литературы выбраны перспективные направления исследований в области количественных методов оценки адгезионной прочности, экологически безопасных методов подготовки поверхности и контроля кинетики отверждения полимерных покрытий.

Глава 2 включает характеристику объектов и методов исследования. В качестве основных объектов исследования использованы: эпоксидное покрытие на основе смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемое полиэтиленполиамином (ПЭПА) (ТУ 2413-214-00203312-2002), водные растворы полиакриловой кислоты (ПАК) производства НПО «Оргстекло» (молекулярной массой  $2 \cdot 10^5$  в виде 30%-го водного раствора), поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 (ГОСТ 10779-78) с молекулярной массой  $3 \cdot 10^5$  и полиэтиленоксид (ПЭО) (ТУ 2483-008-71150986-2006) с молекулярной массой  $7 \cdot 10^5$ .

В качестве подложек, на которые наносили эпоксидное покрытие, в работе использовали алюминиевые пластинки, полученные из сплава АМг2 (ГОСТ 21631-76), стеклянные пластинки специального назначения (ТУ 21-

0284461-058-90) и листы из твердого ПВХ марки СИ-64 (ТУ 2212-012-46696320-2008).

Для исследования в работе применяли оригинальные и стандартные методы. В качестве физико-механической характеристики адгезионного взаимодействия в работе определяли прочность адгезионного соединения к отслаиванию по методике, приведенной в ГОСТ 15140-78 раздел 1. Усилие отслаивания эпоксидного покрытия, задаваемое на разрывной машине РТ-250М с постоянной скоростью 7 см/мин, регистрировали с помощью компьютеризированного комплекса измерения физико-механических свойств полимерных пленочных материалов и искусственных кож, разработанного на кафедре технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи Московского государственного университета дизайна и технологий.

Смачивание поверхностей смолой ЭД-20 оценивали по методике определения краевого угла смачивания. Измерение внутренних напряжений проводили с помощью консольного метода: подложку с нанесенным покрытием консольно закрепляли на штативе и с помощью катетометра проводили наблюдения за отклонением свободного конца пластины.

Для определения кинетики отверждения эпоксидного покрытия применяли метод контроля диэлектрических свойств и метод экстракции в ацетоне. В работе в качестве критерия для оценки скорости отверждения эпоксидного покрытия использовали параметр - время гелеобразования.

Для оценки характера взаимодействия ПАК, ПВХ и ПЭО с подложкой и эпоксидным покрытием, использовали метод ИК-спектроскопии. Исследования проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра ВЕСКМАН UV 5240, методом микрозеркального отражения и на просвет.

Оптимальные режимы находили с помощью обобщенного параметра оптимизации методом сканирования.



В главе 3 представлено обоснование выбора растворов различных полярных полимеров в водных растворах и их концентраций для обработки поверхностей различной природы.

Представлены результаты исследований адгезионной прочности эпоксидного покрытия к предварительно обработанным водными растворами ПАК, ПВС и ПЭО поверхностям алюминия и ПВХ.

Глава 4 посвящена исследованию влияния адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидного покрытия. Оценка времени гелеобразования в эпоксидном покрытии выполнена методом диэлектromетрии с помощью специально разработанного в работе диэлектрического датчика. Установлено, что обработка поверхности адгезионными составами ускоряет процесс отверждения эпоксидного покрытия и снижает уровень внутренних напряжений в нем.

Описан механизм взаимодействия адгезионных слоев с эпоксидным покрытием, приведены результаты исследования поверхностей различной природы методом ИК-спектроскопии.

В главе 5 с помощью обобщенного параметра оптимизации определены оптимальные технологические условия для получения эпоксидных покрытий с адгезионными слоями. Предложены способы применения диэлектрического датчика для контроля времени гелеобразования полимерного порошкового покрытия и определения коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ через полимерное покрытие.

### **Влияние адгезионных слоев на основные показатели качества эпоксидного покрытия**

В соответствии с целью настоящей работы, прежде всего, представляет интерес выбрать полимеры, выступающие в качестве адгезионного слоя при нанесении эпоксидного покрытия на поверхностях

различной природы. При выборе основывались на предположении о том, что такой полимер должен:

- адсорбироваться на активных центрах поверхностей материалов различной природы за счет содержания в составе звена его макромолекул полярных групп;

- быть водорастворимыми, и в рабочих концентрациях водных растворов - экологически безопасными;

- создавать прочное адгезионное соединение между подложкой и покрытием;

- адсорбированный поверхностью подложки, не должен реагировать с функциональными группами смолы и отвердителя и затруднять протекание реакции отверждения.

Согласно приведенным требованиям, для обработки поверхностей различной природы в работе были использованы водные растворы ПАК, ПВС и ПЭО с концентрациями 1, 3 и 5 % (объемн.). Такие полимеры, содержащие в основной или боковой цепи полярные группы, должны обеспечивать улучшение адгезии эпоксидных покрытий к подложке. Для оценки эффективности применения выбранных полимерных систем в работе был проведен эксперимент по определению смачивания эпоксидной смолой ЭД-20 поверхности алюминия, стекла и поливинилхлорида.

Типичные кривые изменения краевого угла смачивания на поверхности алюминия, приведены на рис 1. Перед нанесением капли смолы, поверхность алюминиевой пластинки обрабатывали водным раствором ПАК, ПВС или ПЭО с концентрацией 1, 3 или 5 % и высушивали в течение 20 минут при температуре 75-85 °С. Такой режим обработки пластинок имитирует режим работы современных беспромывочных агрегатов подготовки поверхности, характеризующихся минимальным воздействием применяемых химических реагентов на окружающую среду.



Рис.1 Изменение краевого угла смачивания эпоксидной смолой ЭД-20 алюминиевой поверхности.

Показано, что раствор ПАК начинает оказывать существенное влияние на краевой угол смачивания эпоксидной смолой поверхности алюминиевой подложки уже при концентрации раствора в 1 % (рис. 1), уменьшая значение краевого угла смачивания с 52 до 32°. Такая же предварительная обработка растворами ПАК, ПВС и ПЭО поверхностей стекла и ПВХ также уменьшает величину краевого угла смачивания эпоксидной смолой ЭД-20, но в меньшей степени, чем на поверхности алюминия. Уменьшение краевого угла смачивания свидетельствует об увеличении энергии взаимодействия эпоксидной смолы с подложкой, что должно привести к увеличению адгезионной прочности в системе эпоксидное покрытие-подложка.

Для подтверждения этого в работе были проведены исследования влияния обработки поверхностей различной природы водными растворами ПАК, ПВС и ПЭО на адгезию к ним эпоксидной смолы ЭД-20 при

различных температурах. В качестве подложек были выбраны алюминий, силикатное стекло и поливинилхлорид, предварительно обработанные растворами ПАК, ПВС и ПЭО с концентрациями 1, 3 и 5%, на которые наносили эпоксидное покрытие. Адгезионное взаимодействие оценивали по усилию расслоения адгезионного соединения методом неравномерного отрыва.

Было установлено, что обработка растворами ПАК, ПВС и ПЭО значительно улучшают адгезию эпоксидного покрытия к поверхности алюминия, с 550 до 800 - 950 Н/м. Причем адгезионная прочность возрастала при увеличении температуры отверждения эпоксидного покрытия до 75°C. Обработка растворами ПАК, ПВС и ПЭО поверхности стекла ухудшает адгезию к нему эпоксидного покрытия. Исследования адгезионной прочности эпоксидного покрытия к поверхности ПВХ, обработанной растворами ПАК, ПВС и ПЭО показали, что применение адгезионного слоя улучшает адгезию отвержденной эпоксидной смолы к поверхности ПВХ как при комнатной, так и при повышенных температурах (50 и 75°C). В относительных единицах повышение адгезионной прочности составляет величину, сопоставимую с ошибкой эксперимента (6 - 9 %), причем зависимость усилия расслаивания от концентрации ПВС значительно отличается от аналогичной зависимости с ПАК. Если при использовании адгезионного слоя ПАК, нанесенного на поверхность ПВХ наблюдается плавный незначительный рост адгезионной прочности с увеличением концентрации, то в случае с ПВС заметно повышение адгезионной прочности уже при концентрации раствора в 1%.

Установлено, что помимо концентрации модифицирующего полимера в растворе для предварительной обработки поверхности, на адгезионную прочность эпоксидных покрытий значительно влияет также и температура отверждения покрытия. В то же время, увеличение температуры формирования покрытия приводит к резкому росту в нём уровня

внутренних напряжений, которые снижают показатели его барьерных и физико-механических свойств.

Проведенные систематические исследования влияния адгезионных слоев на уровень внутренних напряжений в эпоксидных покрытиях при температуре 25 °С, показали, что адгезионный слой, формируемый из водного раствора ПАК, ПВС или ПЭО, значительно снижает величины внутренних напряжений в эпоксидном покрытии по сравнению с покрытием без адгезионного слоя. На примере подложки из алюминиевого сплава, показано, что адгезионные слои ПАК, ПВС и ПЭО снижают уровень внутренних напряжений в покрытии с 0,6 – 0,8 МПа до 0,3 – 0,4 МПа.

Проведенный эксперимент показал, что адгезионные слои значительно влияют не только на адгезионную прочность эпоксидного покрытия к поверхностям различной природы, но и оказывают значительное влияние на процессы, протекающие в эпоксидном покрытии при отверждении. Можно предположить, что применение адгезионных слоев будет оказывать влияние на кинетику отверждения эпоксидного покрытия.

### **Исследование кинетики отверждения эпоксидного покрытия**

Для исследования кинетики отверждения, в работе применен метод диэлектromетрии. Поскольку основной целью работы являлась оценка влияния адгезионных слоев на этот процесс, которое с помощью существующих методов контроля диэлектрических свойств исследовать невозможно, в работе предложен датчик диэлектрических свойств модифицированной конструкции. В отличие от стандартных электродов, которые согласно ГОСТ 22372-77, размещены с разных сторон исследуемого образца, в разработанном датчике они расположены только с одной стороны, что дает возможность исследовать физико-химические

процессы в полимерных покрытиях. Принцип действия датчика основан на изменении емкости конденсатора в различных средах за счет краевых эффектов (краевых полей), что делает датчик чувствительным к изменению физического состояния и химического состава исследуемой среды. Диэлектрический датчик такой конструкции позволяет не только получать данные о диэлектрических свойствах отверждающегося покрытия, но и контролировать изменение диэлектрических параметров покрытия в различных условиях формирования и эксплуатации. В соответствии с целью данной работы, произведен расчет геометрических параметров диэлектрического датчика, исходя из задачи определения диэлектрических свойств эпоксидного покрытия толщиной 0,3 – 0,5 мм с адгезионными слоями. Расчетные размеры датчика – 25 x 40 мм, с 26 проводящими элементами с каждой стороны.

Прежде всего, необходимо было оценить эффективность применения датчика разработанной конструкции для контроля влияния адгезионных слоев на показания датчика. Оценку проводили путем контроля электрической емкости датчика до и после его обработки раствором ПАК.

Электрическую емкость датчика измеряли с помощью прибора E7-8 на частоте 1 кГц. В результате исследований установлено, что наличие на поверхности датчика адгезионного слоя ПАК не влияет на измеряемое значение электрической емкости. Специально проведенные исследования по проверке влияния наносимых на поверхность датчика адгезионных слоев из различных полимеров не влияют на показания датчика, и не оказывают негативное воздействие при измерении кинетики отверждения. Таким образом, применение датчика предложенной в работе конструкции для оценки влияния адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидного покрытия является обоснованным.

Для проведения исследований влияния адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидного покрытия, на поверхность диэлектрического датчика наносили водные растворы ПАК, ПВС и ПЭО с концентрациями 1, 3 и 5 %, выдерживали в течение 3 – 4 минут, после чего его промывали окунанием в воду и высушивали при 100 °С в течение 20 минут. На подготовленную таким образом поверхность диэлектрического датчика наносили композицию из смолы ЭД-20 с аминным отвердителем толщиной 0,5 мм. Затем фиксировали показания электрической емкости датчика в процессе отверждения покрытия при 25, 50 и 75 °С. Преобразовывая измеренные значения емкости датчика в значения относительной диэлектрической проницаемости, получали кривые изменения этого показателя в процессе отверждения.

Типичные кривые изменения относительной диэлектрической проницаемости эпоксидного покрытия в процессе отверждения приведены на рис. 2.

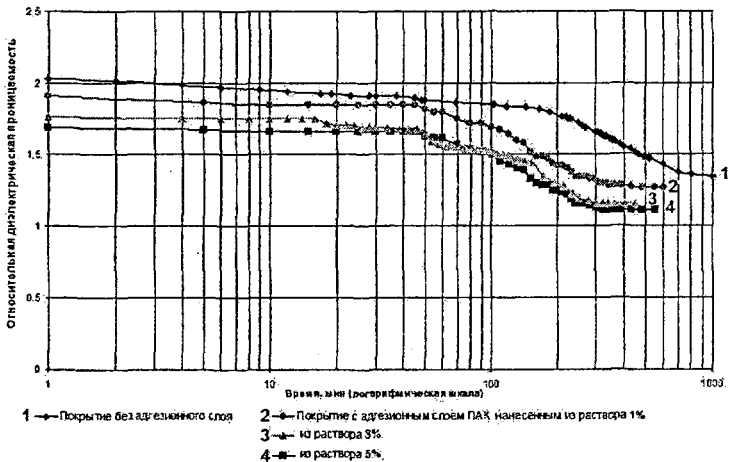


Рис. 2. Изменение относительной диэлектрической проницаемости в эпоксидном покрытии в процессе отверждения при 25 °С с адгезионным слоем ПАК

Анализ графиков изменения относительной диэлектрической проницаемости позволил определить значения времен гелеобразования эпоксидного покрытия с адгезионным слоем ПАК. Перегиб на кривых изменения относительной диэлектрической проницаемости, согласно литературным источникам, можно идентифицировать с временем гелеобразования в эпоксидном покрытии.

Из приведенных на рис. 2 кривых можно сделать вывод об уменьшении времени гелеобразования эпоксидного покрытия при 25 °С с применением адгезионного слоя уже из 1% водного раствора ПАК с 290 до 270 минут. Изменение концентрации ПАК в растворе с 3 и затем, до 5 %, приводит к еще большему изменению этой величины до 265 и 260 минут соответственно. Но эффект от увеличения концентрации раствора ПАК с 3 до 5 % значительно меньше, чем при изменении этого параметра с 1 до 3 %.

Результаты измерения времени гелеобразования приведены в табл. 1.

Из представленных в табл.1 результатов изменения времени гелеобразования следует, что адгезионные слои, формируемые на поверхности датчика из растворов ПАК, ПВС и ПЭО оказывают приблизительно одинаковое влияние на время гелеобразования в эпоксидном покрытии, снижая его на 11-15 % в зависимости от температуры. Температура оказывает очень сильное влияние на время гелеобразования, снижая этот показатель с 290 мин. при 25 °С до 9 мин. при 75 °С. Вместе с тем, проведенный эксперимент позволил установить влияние адгезионных слоев на время гелеобразования, которое снижается при их применении на 15-20 минут при 25 °С и на 1-2 минуты при 75 °С.



Таблица 1. *Время гелеобразования в эпоксидных покрытиях с адгезионным слоем на поверхности диэлектрического датчика*

Концентрация полимера в водном растворе, % (объемн.)	Температура, °С		
	25 °С	50 °С	75 °С
<b>Адгезионный слой ПАК</b>			
Без адгезионного слоя	290 мин.	105 мин.	9 мин.
1	270 мин.	95 мин.	7,5 мин.
3	265 мин.	90 мин.	7 мин.
5	260 мин.	85 мин.	6,5 мин.
<b>Адгезионный слой ПВС</b>			
Без адгезионного слоя	290 мин.	105 мин.	9 мин.
1	270 мин.	95 мин.	7 мин.
3	265 мин.	90 мин.	6,5 мин.
5	260 мин.	88 мин.	6 мин.
<b>Адгезионный слой ПЭО</b>			
Без адгезионного слоя	290 мин.	105 мин.	9 мин.
1	285 мин.	95 мин.	8 мин.
3	278 мин.	92 мин.	7,5 мин.
5	264 мин.	90 мин.	7 мин.

Такой эффект может быть связан с растворением ПАК в эпоксидной смоле и участии ее в процессе отверждения, или с поверхностным взаимодействием ПАК с отверждающейся эпоксидной смолой, выражающейся в увеличении скорости отверждения поверхностного слоя.

Анализ данных изменения времени гелеобразования показал, что влияние адгезионного слоя, полученного из растворов ПВС и ПЭО различных концентраций на кинетику отверждения эпоксидного покрытия менее выражено, чем адгезионного слоя ПАК.

Результаты измерения времени гелеобразования в эпоксидном покрытии, приведенные в табл. 1, в работе проверены методом содержания нерастворимой гель-фракции при экстракции в ацетоне. Установлено, что адгезионные слои из растворов ПАК, ПВС и ПЭО снижают время

гелеобразования эпоксидного покрытия, но ограничения метода не позволяют выявить влияние концентрации ПАК, ПВС и ПЭО этот параметр.

Для выяснения механизма взаимодействия на границе раздела адгезив-субстрат в работе применен метод ИК-спектроскопии. Для этого в работе методом микрозеркального отражения получены ИК-спектры алюминиевой поверхности, поверхности стекла и ПВХ, предварительно обработанные используемыми в работе растворами водорастворимых полимеров и промытых водой.

Установлено, что модификация поверхности алюминия раствором ПВС с концентрацией 3%, приводит к появлению широкой области поглощения при  $3600-3100\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует валентные колебания гидроксильных групп, связанных межмолекулярной водородной связью. При проведении аналогичного эксперимента с модификацией поверхности алюминиевой пластины раствором ПАК с концентрацией 3%, получены похожие результаты, а в случае с поверхностями стекла и ПВХ подобной области поглощения не фиксируется. Отсутствуют такие размытые пики и на поверхностях, обработанных водными растворами ПЭО. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что макромолекулы ПАК и ПВС образуют физические связи с активными центрами поверхности алюминия.

Для выявления механизма взаимодействия адгезионных слоев с эпоксидным покрытием в работе получены ИК-спектры пленок эпоксидной смолы, отвержденной на алюминиевой поверхности с применяемыми в работе адгезионными слоями. Методом ИК-спектроскопии на просвет эпоксидных пленок после отделения от алюминиевой подложки, экспериментально установлено, что химическое взаимодействие между ПАК, ПВС, ПЭО и эпоксидным покрытием отсутствует. Следовательно, можно предположить, что адгезионные слои влияют на структуру отверждающегося эпоксидного полимера в граничном слое, ускоряя процесс гелеобразования в покрытии за счет диффузии сегментов

макромолекул ПАК, ПВС или ПЭО в слой эпоксидного покрытия, контактирующего с подложкой.

Таким образом, в работе с помощью метода диэлектromетрии установлен эффект влияния адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидного покрытия. Результаты проведенных исследований позволяют предложить оптимальные технологические режимы получения эпоксидных покрытий с адгезионными слоями.

### **Оптимизация режимов формирования эпоксидных покрытий и дополнительные возможности использования разработанного диэлектрического датчика**

Для выявления оптимальных режимов формирования эпоксидных покрытий и выявления степени влияния адгезионного слоя на кинетику отверждения, необходимо было получить представление о совместном влиянии концентраций водных растворов ПАК, ПВС или ПЭО и температуры на кинетику отверждения покрытия.

Для выявления совместного влияния температуры и концентрации водных растворов, из которых формируют адгезионный слой, в работе были построены и проанализированы математические модели, адекватно описывающие процесс отверждения эпоксидного покрытия, а также проведена оптимизация технологических параметров процесса формирования эпоксидного покрытия с адгезионным слоем.

В качестве выходного параметра выбран обобщенный параметр, рассчитанный с помощью шкалы желательности Харрингтона на основании приведенных в работе данных о времени гелеобразования в эпоксидном покрытии и величин внутренних напряжений в нем. В качестве входных параметров принимали температуру формирования эпоксидного покрытия и

концентрацию водных растворов ПАК, ПВС и ПЭО, используемых для формирования адгезионных слоев.

Чтобы определить оптимальные режимы отверждения покрытия с адгезионным слоем, в работе по методике ЦКОП построены нелинейные математические модели влияния ПАК, ПВС и ПЭО на обобщенный параметр оптимизации, проверена их адекватность по критерию Фишера и значимость коэффициентов этих математических моделей с помощью критерия Стьюдента. Для нахождения области поверхности отклика с оптимальным уровнем входных параметров, использован метод сканирования.

В результате оптимизации методом сканирования установлено, что для эпоксидного покрытия с адгезионным слоем ПАК оптимальные значения факторов составляют – 1 % концентрация раствора ПАК при температуре 75 °С. Для системы с ПВС оптимальные значения факторов составляют 1% концентрация раствора ПВС при температуре 55 °С, а для ПЭО 3% концентрация раствора ПЭО при температуре 25°С. Как видно из полученных результатов, оптимальные значения концентрации раствора ПАК, ПВС и ПЭО находятся в интервале между 1 и 3 %, что свидетельствует о сильном влиянии адсорбированных на активных центрах поверхностей макромолекул ПАК, ПВС и ПЭО.

Именно эти значения факторов предложены в качестве рекомендованных технологических параметров при формировании эпоксидного покрытия с адгезионными слоями.

Применение рассчитанных значений позволяют на 10 % сократить общее время формирования системы защитно-декоративных эпоксидных покрытий, а также обеспечить высокую адгезионную прочность системы эпоксидных покрытий к подложке из алюминиевого сплава.

Представляло интерес также выявить возможность применения диэлектрического датчика разработанной конструкции для решения ряда технологических задач, связанных с измерением времени гелеобразования

полимерных покрытий другого вида в процессе их формирования контроля их свойств при эксплуатации.

В работе приведены результаты изменения диэлектрических характеристик порошкового эпоксиполиэфирного покрытия в процессе отверждения при 160 - 180 °С. Для эпоксиполиэфирного покрытия были проведены опыты по определению доли гель-фракции и золь-фракции.

Установлено, что процесс отверждения такого покрытия с ростом температуры отверждения с 160 до 180 °С ускоряется с 20-25 минут до 8-12 минут. Таким образом, можно рекомендовать применение метода контроля диэлектрических характеристик покрытия для оценки времени гелеобразования в порошковых эпоксиполиэфирных покрытиях, отверждающихся при повышенных температурах.

С использованием диэлектрического метода с гребенчатым конденсатором изучены также процессы сорбции влаги полиимидным покрытием. Измеренные с помощью диэлектрического метода коэффициенты диффузии влаги в полиимидное покрытие, соответствуют справочным данным по коэффициенту диффузии в таких системах, полученных другими методами.

Таким образом, в результате проведенных исследований, предложены оптимальные технологические режимы формирования оксидных покрытий, с адгезионными слоями из растворов ПАК, ПВС и ПЭО. Показано, что методика с применением диэлектрического датчика предложенной конструкции, позволяет исследовать процессы сорбции полярных низкомолекулярных веществ в полимерные покрытия и контролировать характеристики полимерных покрытий в процессе их эксплуатации.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое исследование влияния адгезионных слоев ПАК, ПВС и ПЭО на кинетику формирования эпоксидного покрытия путем исследования его диэлектрических свойств. Показаны способы применения разработанного диэлектрического датчика для контроля диэлектрических свойств эпокси-полиэфирных порошковых и полиимидных покрытий, а также предложены оптимальные режимы отверждения эпоксидного покрытия на основе смолы ЭД-20 с адгезионными слоями.
2. Показано, что обработка поверхностей алюминия, стекла и ПВХ водными растворами ПАК, ПВС и ПЭО концентрацией от 1 до 5 % улучшает адгезию к этим поверхностям эпоксидного покрытия. Наиболее значительное увеличение адгезионного взаимодействия наблюдается при обработке водными растворами ПАК, ПВС и ПЭО поверхности алюминия.
3. Установлено, что адгезионные слои ПАК, ПВС и ПЭО влияют на уровень внутренних напряжений в эпоксидном покрытии. Адгезионный слой, формируемый из водного раствора ПАК, ПВС или ПЭО с концентрацией около 1 % снижает величины внутренних напряжений в покрытии. Причем если в случае с ПАК и ПВС уровень внутренних напряжений резко снижается при 1 % концентрации исходного водного раствора, после чего практически не меняется (при комнатной температуре) или монотонно возрастает (при повышенных температурах), то в случае с промежуточным адгезионным слоем из раствора ПЭО снижение продолжается до 3 %.
4. Разработана конструкция диэлектрического датчика в виде гребенчатого конденсатора для контроля кинетики отверждения в процессе формирования эпоксидного покрытия. Результаты измерений гелеобразования с помощью диэлектрического датчика подтверждены методом контроля содержания геля и золь фракции в эпоксидном покрытии.
5. Проведено исследование кинетики отверждения эпоксидного покрытия с адгезионными слоями ПАК, ПВС и ПЭО при которых установлено, что адгезионные слои оказывают катализирующее влияние на

отверждение контактирующих с подложкой нижних слоев эпоксидного покрытия.

6. Выявлено, что для исследуемых эпоксидных покрытий с адгезионными слоями ПАК, ПВС и ПЭО характерно значительное влияние температуры на процессы, протекающие при формировании покрытия в граничном слое. Показано, что наибольшее влияние на время гелеобразования в эпоксидном покрытии адгезионные слои оказывают в случае проведения отверждения при повышенной температуре 75 °С.

7. С учетом комплекса свойств и требований к качеству эпоксидных покрытий и математических моделей изменения адгезионной прочности и внутренних напряжений при различных условиях формирования покрытия, проведен расчет обобщенного параметра оптимизации и установлены оптимальные условия для формирования эпоксидного покрытия с использованием слоев ПАК, ПВС и ПЭО. Показано, что оптимальные условия формирования эпоксидного покрытия с адгезионным слоем ПАК – 1% концентрации раствора ПАК при температуре 75 °С. Для системы с ПВС оптимальные значения факторов составляют 1% концентрации раствора ПВС при температуре 55 °С, а для ПЭО 3 % концентрации раствора ПЭО температуре 25 °С.

8. Показаны возможности применения диэлектрического метода для контроля технологических процессов отверждения полимерного порошкового покрытия и сорбции низкомолекулярных веществ.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

### *Публикации в журналах, рекомендованных ВАК*

1. Андрианова Г.П., Долгалев С.Г. Методы контроля кинетики отверждения в полимерных покрытиях [Текст] // Химические волокна 2007. – № 1. – С. 59-62.

2. Андрианова Г.П., Долгалев С.Г., Долгалева О.А., Черноусова Н.В. Зависимость уровня внутренних напряжений в эпоксидном покрытии от применяемых адгезионных слоев [Текст] // Вестник Казанского государственного технологического университета №12 – 2010. – С. 446-451.
3. Долгалев С. Г., Андрианова Г.П., Долгалева О. А. Влияние адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидного покрытия [Текст]// Дизайн и технологии, № 21(63)– 2011. – С. 47-52.

### *Другие публикации*

4. Андрианова Г.П., Долгалев С. Г. Особенности конструкции датчиков для измерения диэлектрических свойств полимерных покрытий [Текст]// Вестник МГУДТ. Вып. 6(48) – 2006. – С. 165-173.
5. Андрианова Г.П., Долгалев С.Г. Изучение кинетики отверждения полимерных покрытий и контроль их свойств в процессе эксплуатации. Полимеры и полимерные материалы: синтез, строение, структура, свойства [Текст] // Сборник научных трудов под ред. д. х. н., проф. Л. С. Гальбрайха. – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2005. – С. 305-314.
6. Андрианова Г.П., Копылов А.И., Долгалев С.Г. , Леонов А.И., Хороборов Н.В. Программно-испытательный комплекс для оценки физико-механических свойств материалов легкой промышленности [Текст]: Тезисы докладов 57 Научной Конференции НИДС «Молодые ученые – XXI веку», - М.: 2005. – С. 64-65.
7. Андрианова Г.П. , Долгалев С.Г. Особенности процесса отверждения полимеров при формировании полимерных покрытий [Текст]: Тезисы докладов 57 Научной Конференции НИДС «Молодые ученые – XXI веку», - М.: НИЦ МГУДТ, 2005. – С. 70.
8. Долгалев С.Г., Васильева О. А., Деднева П. В. Изучение кинетики отверждения полимерных покрытий диэлектрическим методом [Текст]: Тезисы докладов 58 Научной Конференции НИДС «Молодые ученые – XXI веку», - М.: НИЦ МГУДТ, 2006. – С. 54-55.
9. Андрианова Г.П., Долгалев С. Г., Деднева П. В. Влияние раствора полиакриловой кислоты на адгезию эпоксидного покрытия к поверхностям различной природы [Текст]: Тезисы докладов 1-ой



Региональной конференции молодых учёных «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2006. – С. 73.

10. Андрианова Г.П., Долгалев С. Г., Васильева О.А. Исследование особенностей процесса отверждения при формировании полимерных покрытий [Текст]: Тезисы докладов 4-й всероссийской научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения акад. В.А. Каргина «Наука о полимерах -XXI веку».- Москва. – 2007. – С. 112.
11. Андрианова Г.П., Долгалев С. Г. Особенности влияния адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидных покрытий [Текст]: Тезисы докладов 2-й международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию университета «Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности».- Москва. 2010. – С. 147-148.

### ДОЛГАЛЕВ СЕРГЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

Влияние адгезионных слоев на кинетику отверждения эпоксидных покрытий и оптимизация режимов их формирования

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

Усл.-печ. 1,0 Тираж 80 экз. Заказ № 070-11

Информационно-издательский центр МГУДТ

117997, г. Москва, ул. Садовническая, 33

Отпечатано в ИИЦ МГУДТ