

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

<sup>1</sup>Абсоатов Ю.К.,

<sup>2</sup>Холиков А.Ж.,

<sup>3</sup>Жуманазарова З.Г.,

<sup>4</sup>Очилов А.М.,

<sup>5</sup>Эшметов И.Д.

<sup>1</sup>Соискатель кафедры «Физическая химия», Национальный университет Узбекистана Республика Узбекистан;

<sup>2</sup>д-р хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана, Республика Узбекистан;

<sup>3</sup>Младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз, Республика Узбекистан;

<sup>4</sup>Докторант Наманганского инженерно-технологического института, Республика Узбекистан;

<sup>5</sup>д-р техн. наук, проф., Институт общей и неорганической химии АНРУз, Республика Узбекистан.

**Аннотация.** Освещаются результаты исследования зависимости адгезионной прочности эпоксидной смолы от количеств уретанового и кремнийдиуретанового модификаторов. Установлено, что повышение соотношения гидроксилуретан:эпоксидная смола до 15:85, по сравнению с исходным образцом, вызывает повышение адгезионной прочности на 20%. Дальнейшее повышение количеств модифицирующей добавки (30%) заметно снижает прочность, вероятно за счет недостаточности эпоксидных групп для образования сетчатой структуры при отверждении. Повышение температуры отверждения от 120 до 150°C снижает продолжительность процесса от 90 до 30 мин. Прочность образцов на основе кремнийдиуретана во всех температурных интервалах отверждения практически имеет одинаковые значения с образцами ЭУС.

**Ключевые слова:** полимерное покрытие, эпоксидная смола, гидроксилуретан, кремнийдиуретан, адгезионная прочность.

### Введение

За последние годы были проведены многочисленные научные и практические исследования, направленные на создание защитных покрытий на основе неорганических и органических веществ и их композиций [1, 2].

В строительной практике нашли применение материалы на основе алкидных, перхлорвиниловых смол, сополимеров винилхлорида, поливинилацеталей, фторсодержащих полимеров, эпоксидных смол, полиуретанов, фуриловых смол, нефтеполимерных смол, хлорсульфированного полиэтилена, хлоропреновых составов, тиоколов и др. [3].

Композиты на основе эпоксидных смол широко используются при изготовлении защитно-конструкционных, гидроизоляционных и декоративных покрытий, укладке полов, устройстве штукатурных покрытий [4, 5]. Покрытия на основе эпоксидной смолы хорошо зарекомендовали себя для защиты поверхностей от действия спирта, вина, фруктовых соков.

Модификация эпоксидного полимера единственная программа для улучшения адгезионных, структурообразующих и др. характеристик защитного покрытия. Широко распространенный модификатор – это полиуретаный олигомер. В некоторых случаях данный олигомер используется для повышения ударной вязкости смолы [6].

Эпоксидносилоксановые полимеры одни из сверхмодификации эпоксидных смол, они характеризуются как свойствами силиконов и так эпоксидов [7]. При этом именно эпоксидная группа участвует при отверждении, а термическую стойкость и антикоррозионные характеристики ответственны силоксановые группы.

2022

Авторами проводятся исследования по созданию модифицированных эпоксидных олигомеров, характеризующийся повышенными адгезионными способностями и антикоррозионными характеристиками. В ранних работах были освещены данные о процессах синтеза гидроксилуретана (ГУС) и кремнийдиуретана (КУС) на основе не токсичного 1,2-пропиленкарбоната и 1,3-пропилендиамин, которые с успехом были использованы для модификации коммерческой эпоксидной смолы ЭД-20 [8]. В настоящем исследовании целью являлось изучение адгезионной прочности созданных антикоррозионных покрытий.

Экспериментальная часть

Для исследования в качестве антикоррозионных покрытий были выбраны эпоксидиановая смола (ЭД-20) и её модифицированные формы [13]. Эпоксидуретановое и кремнийэпоксидуретановое соединения были получены на основе гидроксилуретана (ГУС) и кремнийдиуретана (КУС), которые условно были обозначены как ЭУС и SiЭУС.

В качестве металлической подложки была выбрана сталь С35Е, на которую была нанесена смесь модифицированной ЭД-20 и отвердителя.

Отвердитель изофорондиамин представляет собой циклоалифатическое аминное соединение слабым запахом. Данное вещество характеризуется низкими значениями вязкости (динамическая вязкость около  $18 \pm 0,5$  мПа\*с при 20°C).

Покрытие получали нанесением слоя материала на поверхность пластины кистью. Нанесение производилось не менее 2 раз, при этом толщина покрытия составляла около 20 мкм. Рабочая поверхность стали 10 см<sup>2</sup>. Для этого сперва поверхность стали прошла подготовительный этап в виде обезжиривания поверхности, сушки стального материала, полировки наждачной бумагой и обработки ацетоном. Затем покрытия отверждались при 150°C в течение 15-30 мин.

Определение адгезионной прочности покрытий при сдвиге проводилось (ГОСТ 14759-69) с использованием адгезиометра типа ОР.

Определение содержания (%) эпоксидной группы проводилось по ГОСТу 12497-78. Рассчитывались значения эпоксидного эквивалента на основе эпоксидного числа.

Результаты и их обсуждение

Основной задачей при создании композиционных антикоррозионных покрытий является оптимизация их состава, на основе варьирования количеств вводимых добавок, чем стабилизируются необходимые эксплуатационные характеристики покрытий. Антикоррозионные покрытия сами по себе являясь композиционными материалами, содержащие олигомеры, наполнители, пигменты, отвердители и др. показывают разнообразные технологические характеристики. Количества вводимых добавок меняются в широких пределах, как и их природа. До настоящего времени известны многочисленные добавки, исследованы их влияния на характеристики готовых материалов. Однако, результаты многочисленных исследований также показали невозможность предугадать их характеристики, что зависит не только от количеств вводимых компонентов, но и от способа их внедрения, их дисперсности, от характеристик поверхности вводимых добавок.

Были проведены исследования для установления оптимальных соотношений ЭД-20/ГУС; ЭД-20/КУС, а также композиции отвердителей на адгезионную прочность пленок покрытий. Данные о составе модифицированной эпоксидной смолы приводятся в табл. 1.

Таблица 1.

Состав модифицированной эпоксидной смолы, % масс.

Название модифицированной ЭС	ЭД-20	ГУС	КУС
ЭУС1	95	5	
ЭУС2	90	10	
ЭУС3	85	15	

SiЭУС1	95		5
SiЭУС2	90		10
SiЭУС3	85		15

Для установления количеств отвердителя были определены количества эпоксидных групп в составе модифицированной ЭД-20 (эпоксидное число/42), которые приводятся в табл. 2.

Таблица 2.

Основные характеристики гибридных смол

Образец	Эпоксидное число, %	Эпоксидный эквивалент, г/моль	Количество отвердителя*, г/100 г смолы
ЭУС1	17,80	235,9	36,0
ЭУС2	15,61	269,0	31,6
ЭУС3	13,42	313,0	26,5
SiЭУС1	18,97	221,4	38,4
SiЭУС2	17,89	234,7	36,2
SiЭУС3	16,77	250,5	33,9

\*-изофорондиамин.

Согласно методике, были определены значения эпоксидного числа и эпоксидного эквивалента. Как показывают данные таблицы при повышении модификаторов эпоксидного олигомера снижается эпоксидное число (э.ч.) гибридного материала. Снижение э.ч. происходит за счет превращения оксиранового кольца в гидроксильные группы вследствие реакции с NH<sub>2</sub> группой в составе модификатора. На основе полученных данных были рассчитаны необходимые количества отвердителя. Однако на практике необходимые количества отвердителя всегда больше по сравнению с рассчитанными значениями.

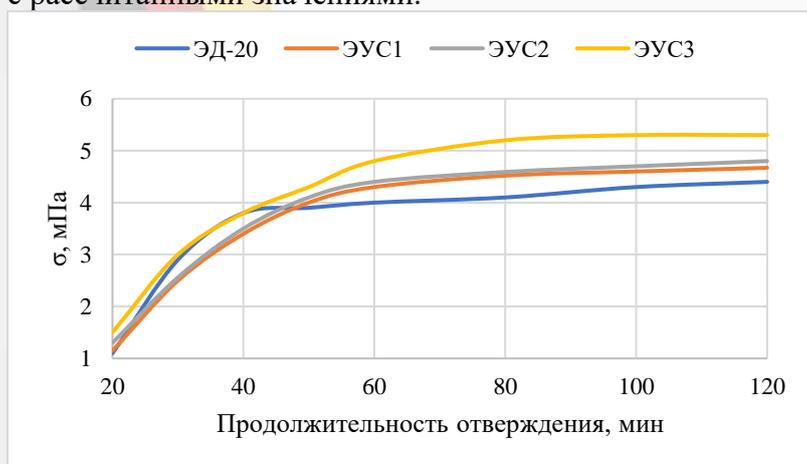


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности покрытий (ЭУС) от продолжительности отверждения при температуре 120°C.

Адгезионная прочность изучена на покрытиях суточного старения. Для этого образцы наносились на поверхность образца стали, отверждались при температуре 110-150°C в течение 30-120 мин, затем при комнатной температуре в течение 24 часов. Были изучены влияния температуры и продолжительности отверждения на адгезионную прочность гибридных покрытий.

2022

Как показывают кривые диаграммы, при содержании ГУС в составе эпоксидного олигомера в начальный момент отверждения наблюдается снижение адгезионной прочности. Вероятно, при таких концентрациях уретановых связей в составе гибридного покрытия не образуются достаточных количеств химических связей для образования дополнительной сетчатой структуры. Повышение соотношения КУС:ЭД-20 до 15:85 вызывает повышение адгезионной прочности на 20%. Полученные результаты дают предположить, что при повышении доли уретановых связей повышается адгезионная прочность эпоксидной матрицы. Однако, повышение количеств модифицирующей добавки ГУС до 30% заметно снижает прочность, что связано с недостаточностью эпоксидных групп для образования сетчатой структуры при отверждении. Эпоксидное число такого гибридного олигомера составляет 6,84%, а значение эпоксидного эквивалента 617,3 г/моль. При этом необходимое рассчитанное количество отвердителя снижается до 13,7 г/100г. Система данной гибридной смолы отвердевает довольно долго (более 2 часов) и адгезионная прочность снижается более чем в 2 раза по сравнению с образцом ЭУС3 и имеет меньшие значения чем исходная ЭД-20. Вероятно, снижение адгезионной прочности в основном связано с понижением молекулярной массы отверждаемого покрытия, так как другие факторы, как число ОН-групп в составе гибридного композита больше по сравнению с образцом ЭУС3.

Исследование влияния температуры отверждения на адгезионную прочность покрытий показало, что повышение температуры ускоряет процесс отверждения. Повышение температуры от 120 до 150°C снижает продолжительность от 90 до 30 мин.

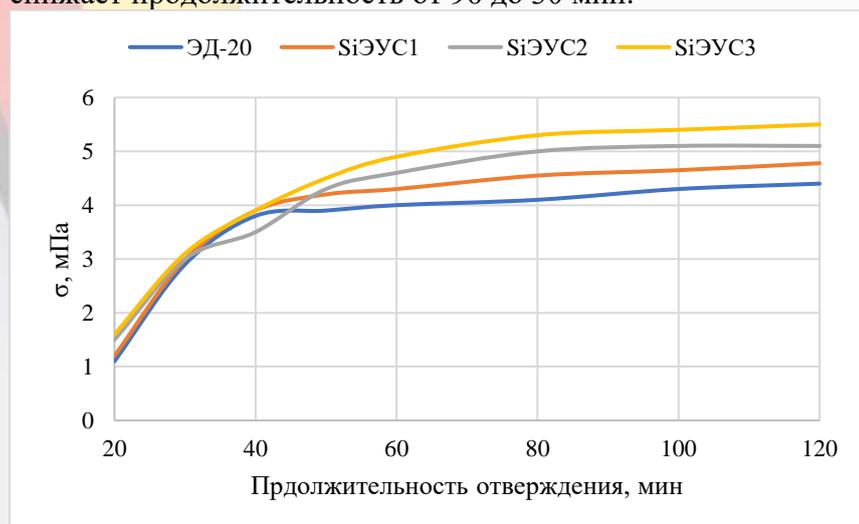


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности покрытий (SiЭУС) от продолжительности отверждения при температуре 120°C.

Прочность образцов SiЭУС во всех температурных интервалах и продолжительности отверждения имеет практически одинаковые значения с образцами ЭУС. Однако повышение концентрации КУС в реакционной системе до 30% не вызывает значительного снижения адгезионной прочности как в случае с ГУС. Вероятно, что связано с участием Si-O связей при формировании сетчатой структуры гибридного покрытия.

Однако, данные системы характеризуются повышением прочности при растяжении по сравнению с ЭУС. Вероятно, Si-O связи в составе эпоксидной матрицы демонстрирует влияние пластификатора, тем самым вызывая повышение прочности при растяжении. Пластифицирующее действие как обычно связано с образованием новых химических связей и формированием дополнительных структур.

#### Заключение

Таким образом исследование адгезионной прочности покрытий на стальной поверхности показало более превосходные значения данного показателя у модифицированных эпоксидных олигомеров. Вероятно, что связано с изменением природы межмолекулярного взаимодействия. Прочность образцов SiЭУС во всех температурных интервалах и продолжительности отверждения практически одинакова с характеристиками образца ЭУС. Однако повышение концентрации КУС в реакционной системе до

**2022**

30% не вызывает значительного снижения адгезионной прочности как в случае с ГУС. Вероятно, что связано с участием Si-O связей при формировании сетчатой структуры гибридного покрытия.

**Список литературы:**

1. [M. Mobin, Hina Shabnam](#) Corrosion Behavior of Mild Steel and SS 304L in Presence of Dissolved Copper. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, Vol.9, No.12, 2010. Pp 1113-1130.
2. D.S. Chauhan, V.S. Saji, Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, **Elsevier**, 2020. P. 298.
3. Ерофеев В. Т. Полиэфирные полимербетоны каркасной структуры : авт. дис. ... канд. техн. наук / В. Т. Ерофеев. – Харьков, 1983. – 23 с.
4. Соломатов В. И. Оптимальные дисперсность и количество наполнителей для полимербетонов, клеев и мастик / В. И. Соломатов, Е. Д. Яхнин, Н. Д. Симонов-Емельянов // **Строит. материалы**. – 1971.– № 12.– С. 24.
5. Королев А. Я. Снижение адгезионной способности твердых поверхностей / А. Я. Королев, П. В. Давыдов, Л. М. Виноградова // **Адгезия полимеров**. – М., 1963. – С. 3-11.
6. Жарин Д. Е. Влияние полиизоцианата на физико- механические свойства эпоксидных композитов // **Пластические массы**. 2002. №7. С. 38-41.
7. Afzal A, Siddiqi H.M. A comprehensive study of the bicontinuous epoxy – silica hybrid polymers: I. Synthesis, characterization and glass transition// **Polymer**. 2011. Vol. 52. P. 13450-1355.
8. Absoatov Yu., Khalikov A., Akbarov X. Synthesis of hybrid epoxyurethane coatings and their physicochemical characteristics // **Scientific Journal of Mechanics and Technology**. 2021. Vol. 3. P. 87-93.