

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи

РУДАКОВА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

РАЗРАБОТКА ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ
КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ В МОРСКОЙ ВОДЕ

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель –
доктор химических наук,
профессор
Машляковский Леонид Николаевич

Санкт-Петербург – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1 Аналитический обзор.....	12
1.1 Виды эпоксидных смол.....	12
1.2 Сетчатые эпоксидные материалы. Их структура и виды применяемых отвердителей.....	14
1.3 Способы модификации эпоксидных олигомеров.....	17
1.3.1 Модификация эпоксидных смол жидкими низкомолекулярными бутадиеновыми и бутадиен-нитрильными каучуками	22
1.4 Теории упрочнения эпоксидных систем каучуковыми модификаторами.....	24
1.4.1 Влияние различных факторов на эффективность упрочнения эпоксидных смол низкомолекулярными жидкими модификаторами.....	26
1.4.1.1 Влияние пластичности матрицы	27
1.4.1.2 Влияние различных добавок	28
1.4.1.3 Влияние размера частиц каучуковой фазы и распределения частиц по размерам	29
1.4.1.4 Влияние степени фазового разделения	30
1.4.1.5 Влияние условий отверждения	31
1.4.1.6 Влияние полярности модифицирующих олигомеров	32
1.4.1.7 Влияние адгезии между дисперсной фазой и эпоксидной матрицей	32
1.5 Методы исследования терморелаксационных свойств в эпоксидно-каучуковых системах	35
1.6 Микроскопические методы исследования морфологии эпоксидно-каучуковых систем.....	38
1.7 Антикоррозионные материалы на основе эпоксидных смол и эпоксидно-каучуковых композиций.....	40
1.8 Выводы из аналитического обзора и постановка задачи	

исследования.....	44
ГЛАВА 2 Экспериментальная часть.....	46
2.1 Объекты исследования.....	46
2.2 Получение аддуктов бутадиенового и бутадиен-нитрильных каучуков с эпоксидной смолой ЭД-20 и эпоксидно-каучуковых композиций	49
2.3 Методы определения массового содержания функциональных групп в эпоксидно-каучуковых композициях.....	51
2.4 Реология эпоксидно-каучуковых композиций.....	54
2.5 ИК-спектроскопия отвержденных и неотвержденных эпоксидно-каучуковых композиций	56
2.6 Определение оптимального режима отверждения эпоксидно-каучуковых покрытий.....	59
2.7 Методы исследования физико-механических и эксплуатационных свойств отвержденных эпоксидно-каучуковых покрытий и свободных пленок.....	62
2.8 Определение терморелаксационных свойств отвержденных эпоксидно-каучуковых образцов.....	65
2.9 Фотокolorиметрический метод определения совместимости компонентов эпоксидно-каучуковых композиций до и после отверждения.....	67
2.10 Цифровая оптическая микроскопия.....	69
ГЛАВА 3 Результаты и их обсуждение.....	71
3.1 Исследование совместимости эпоксикаучуковых аддуктов I–IV со смолой ЭД-20 и Лапроксидом 703 фотокolorиметрическим методом.....	71
3.2 Исследование влияния содержания звеньев АН в аддуктах и разбавителя Л 703 на терморелаксационные свойства отвержденных эпоксидно-каучуковых Пк	73

3.2.1	Определение верхней температуры испытаний терморелаксационных свойств эпоксидно-каучуковых образцов методом термогравиметрического анализа (ТГА).....	73
3.2.2	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	74
3.2.3	Диэлектрическая релаксационная спектроскопия (ДРС).....	76
3.2.4	Динамический механический анализ (ДМА).....	82
3.3	Исследование морфологии эпоксидно-каучуковых покрытий методом цифровой оптической микроскопии.....	86
3.3.1	Исследование влияния содержания АН в композициях на морфологию эпоксидно-каучуковых покрытий.....	86
3.3.2	Исследование влияния режима отверждения на морфологию эпоксидно-каучуковых покрытий на основе композиций, содержащих 4,6 масс. % АН.....	93
3.4	Оценка совместимости компонентов ЭКК с помощью параметров растворимости Хансена.....	95
3.5	Разработка пигментированной эпоксидно-каучуковой композиции для защиты от коррозии изделий, эксплуатирующихся в морской среде.....	101
3.5.1	Влияние содержания эпоксикаучуковых аддуктов и звеньев АН в ЭК покрытиях на их физико-механические свойства.....	101
3.5.2	Определение оптимального объемного содержания пигментов и наполнителей в пигментированной эпоксидно-каучуковой композиции.....	106
	Заключение.....	111
	Список использованной литературы.....	113
	Приложения.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Эпоксидные смолы являются одним из наиболее востребованных пленкообразователей для создания защитных антикоррозионных и электроизоляционных лакокрасочных материалов (ЛКМ), поскольку в отвержденном состоянии они обладают такими ценными свойствами, как механическая и адгезионная прочность, твердость, стойкость к действию морской воды [1–3]. Однако покрытия на основе эпоксидных смол имеют и ряд недостатков. Для них характерна невысокая эластичность и ударопрочность и, как следствие, высокие значения внутренних напряжений [4], что ухудшает их защитные и деформационно-прочностные свойства и снижает срок службы покрытий (Пк).

Одним из наиболее эффективных методов устранения вышеуказанных недостатков может быть модификация эпоксидных смол низкомолекулярными бутадиеновыми [5–10] и бутадиен-нитрильными каучуками с концевыми функциональными группами [11–13]. В процессе отверждения эпоксидно-каучуковых композиций (ЭКК) часто происходит фазовое разделение и формирование гетерофазной структуры, состоящей из густосетчатой эпоксидной матрицы и каучуковой (дисперсной) фазы.

Введение дисперсной фазы в каучуковую матрицу способствует снижению внутренних напряжений в отвержденных ЭКК, а также их упрочнению за счет поглощению энергии частицами каучука, кавитации частиц и в результате текучести непрерывной фазы (эпоксидной матрицы).

Исследованию фазового разделения в процессе отверждения ЭКК, влиянию количества каучуков, природы их функциональных групп и природы отвердителя на физико-механические, терморелаксационные свойства и морфологию отвержденных ЭКК, а также разработке клеев, герметиков, ЛКМ на основе ЭКК с летучими и нереакционноспособными растворителями посвящено большое количество работ. Вместе с тем весьма мало данных по разработке экологичных ЛКМ без летучих и токсичных растворителей на основе эпоксидной смолы,

аддуктов жидких каучуков со смолой и реакционноспособного разбавителя, участвующего в образовании полимерной сетки. Недостаточно изучена морфология Пк на основе таких материалов, а также их физико-механические и эксплуатационные свойства. Этим и определяется актуальность исследований.

Степень разработанности. Нет патентных данных по разработке жидких эпоксидно-каучуковых антикоррозионных материалов, не содержащих токсичных и летучих органических растворителей.

Недостаточно данных по влиянию реакционноспособных разбавителей на физико-механические, эксплуатационные и термомеханические свойства, а также морфологию эпоксидно-каучуковых покрытий, содержащих эпоксикаучуковые аддукты с различным содержанием звеньев акрилонитрила (АН).

Цель и задачи работы. Разработка антикоррозионных и электроизоляционных ЛКМ без летучих токсичных растворителей с высокими физико-химическими и механо-климатическими свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- получить аддукты низкомолекулярных карбоксилсодержащих каучуков с различным содержанием звеньев АН со смолой ЭД-20 и ЭКК, содержащие вместо летучих инертных растворителей реакционноспособный разбавитель – триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола (Л 703);

- определить оптимальное содержание компонентов в ЭКК, позволяющее после отверждения получать Пк с лучшими физико-механическими свойствами;

- исследовать терморелаксационные свойства и морфологию отвержденных покрытий на различных подложках;

- разработать пигментированные ЭКК и Пк с улучшенными характеристиками.

Научная новизна. Установлено оптимальное соотношение эпоксидной смолы ЭД-20, аддуктов жидких бутадиенового и бутадиен-нитрильных каучуков со смолой ЭД-20 с концевыми эпоксидными группами и реакционноспособного разбавителя Л 703, позволяющее повышать прочность Пк при ударе в 1,7 раза,

эластичность – в 3 раза и адгезию к металлам в 3–5 раз по сравнению с эпоксидными Пк без модификаторов.

Определено, что совместимость компонентов в неотвержденных ЭКК (аддукт/ЭД-20/Л 703) тем выше, чем больше близки значения их полярных параметров растворимости Хансена. Она максимальна в случае ЭКК с аддуктом, содержащим 10,3 масс. % звеньев АН в цепи.

Исследовано влияние разбавителя Л 703 и содержания звеньев АН в ЭКК на терморелаксационные свойства и морфологию отвержденных лаковых Пк на основе ЭКК с содержанием звеньев АН от 0 до 4,6 масс. %. В структуре Пк из ЭКК с содержанием звеньев АН 2,3–4,6 масс. % разбавитель распределен более равномерно и размеры дисперсной фазы меньше, чем в Пк с меньшим содержанием АН.

Определена связь между морфологией отвержденных Пк и их физико-механическими свойствами: чем выше однородность распределения Л 703 и аддуктов в структуре пленки и меньше размеры дисперсной фазы, тем выше физико-механические свойства Пк.

Теоретическая значимость. Проведенные исследования расширяют представления о влиянии природы реакционноспособных разбавителей и содержанию звеньев АН в аддуктах на термомеханические свойства и морфологию эпоксидно-каучуковых покрытий.

Практическая значимость. Разработаны пигментированные ЭКК без летучих органических растворителей, формирующие Пк с высокими физико-механическими и электроизоляционными свойствами, стойкие к перепаду температур от минус 50 до плюс 100 °С, пригодные для защиты изделий от коррозии в морской воде. Получены лабораторные образцы пигментированных ЭК Пк, прошедшие экспериментальную проверку в ЗАО «Гранит-7», а также натурные испытания в Южном отделении института океанологии Российской академии наук имени П. П. Ширшова (г. Геленджик). Выданы протоколы с положительными заключениями.

Методология и методы исследования. Для определения полноты протекания реакции карбоксильных групп каучуков с эпоксидными группами смолы ЭД-20 использовали методы химического титрования эпоксидных и карбоксильных групп согласно ГОСТ и ИК-спектроскопию (ИК спектрометр марки Spectrum 100 фирмы Perkin Elmer). Динамическую вязкость ЭКК определяли на приборе Реотест при 25 ± 2 °С. Для определения молекулярно-массовых характеристик эпоксикаучуковых аддуктов использовали метод ГПХ (жидкостной хроматограф фирмы Waters, США). Об образовании сетчатого полимера при отверждении ТЭТА судили по содержанию золь- и гель-фракции, которую определяли экстракцией в хлороформе в аппарате Сокслета. Температуры релаксационных переходов в ЭК образцах определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 8500 (Perkin Elmer), диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС) на приборе BDS-80 (Novocontrol). Тангенс угла механических потерь определяли на динамическом механическом анализаторе DMA 8000 (Perkin Elmer) при деформации растяжения.

Совместимость компонентов ЭКК оценивали с помощью измерения светопропускания до и после отверждения ТЭТА, которые проводили на фотоэлектрическом однолучевом колориметре КФК-2 с длиной волны $\lambda = 440$ нм. Морфологию покрытий исследовали с помощью комплекса цифровой микроскопии, включающего исследовательский микроскоп марки Leica DM-2500.

Испытания физико-механических свойств Пк проводили в соответствии с ГОСТ и общепринятым методикам. Эксплуатационные свойства пигментированных ЭК Пк (электрические и механо-климатические) определяли согласно методикам, разработанным ЗАО «Гранит-7» и ФГУП «НИИСК». Стойкость пигментированных ЭК Пк к действию морской среды определяли в соответствии с ГОСТ 9.403-80. Внешний вид Пк после испытаний оценивали по ГОСТ 9.407-84. Блеск Пк определяли с помощью фотоблескомера ФБ-2 согласно ГОСТ 896-69.

Положения, выносимые на защиту:

1. Определено влияние реакционноспособного разбавителя и содержания звеньев АН в эпоксидно-каучуковых композициях на терморелаксационные свойства и морфологию покрытий на их основе
2. Установлена связь между однородностью распределения активного разбавителя и аддуктов с различным содержанием звеньев АН в структуре эпоксидно-каучуковых Пк и их физико-механическими свойствами
3. Пк на основе составов без летучих растворителей, содержащих смолу ЭД-20, эпоксикаучуковый аддукт и активный разбавитель, обладают лучшими физико-механическими свойствами, чем эпоксидные Пк без аддуктов и Пк на основе аналоговых защитных ЛКМ с летучими и токсичными растворителями.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования – ротационная вискозиметрия, динамический механический анализ, диэлектрическая релаксационная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, цифровая оптическая микроскопия.

Основные результаты диссертационной работы представлены на Второй научно-технической конференции молодых ученых «Неделя науки – 2012» СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, 2012); Научно-практической конференции, посвященной 184-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, 2012); шестой общероссийской научно-практической конференции «Инновационные технологии и технические средства специального назначения» (Санкт-Петербург, 2013); Научно-практической конференции, посвященной 186-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) (Санкт-Петербург, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статьи из перечня рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК РФ, и 4 тезиса докладов на научно-технических конференциях.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Исследование физико-механических свойств эпоксидных покрытий, модифицированных жидкими каучуками с концевыми карбоксильными группами / Рудакова Е.В., Ковжина А.Л., Евтюков Н.З., Машляковский Л.Н. и др. // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. № 11. – С. 1812–1819
2. Влияние полярности аддуктов жидких бутадиен-нитрильных каучуков с эпоксидной смолой и природы поверхности субстрата на морфологию эпоксидно-каучуковых покрытий / Рудакова Е.В., Баранец И.В., Машляковский Л.Н., Курлянд С.К. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – № 8. – С. 30–35
3. Структура и релаксационные свойства отвержденных пленок на основе диановой эпоксидной смолы, модифицированной жидкими каучуками с концевыми карбоксильными группами / Рамш А.С., Машляковский Л.Н., Курлянд С.К. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. № 9. – С. 1307–1316.
4. Исследование эпоксидно-каучуковых композиций как пленкообразователей для антикоррозионных покрытий / Е.В. Рудакова, А.Л. Ковжина, Л.Н. Машляковский и др. // Материалы II молодежной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых СПбГТИ(ТУ) «Неделя науки – 2012». / СПбГТИ(ТУ)., 2012. – С. 100
5. Исследование влияния содержания эпоксидных групп и звеньев нитрила акриловой кислоты в эпоксидно-каучуковых композициях на физико-механические свойства покрытий на их основе / Е.В. Рудакова, А.Л. Ковжина, Н.З. Евтюков и др. // Материалы научно-практической конференции, посвященной 184-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) / СПбГТИ(ТУ)., 2012. – С. 111
6. Разработка антикоррозионных и противообрастающих покрытий для защиты металлических изделий, эксплуатирующихся в морской воде / Е.В. Рудакова, А.И. Твердов, Ж.А. Отвалко, Л.Н. Машляковский, и др. // Труды VI общероссийской научно-практической конференции «Инновационные

технологии и технические средства специального назначения» / БГТУ «Военмех», 2013. – С. 87–89

7. Исследование терморелаксационных свойств пленок на основе трехкомпонентных эпоксидно-каучуковых композиций методом динамического механического анализа / Е.В. Рудакова, Л.Н. Машляковский, А.С. Рамш, С.К. Курлянд и др. // Материалы научно-практической конференции, посвященной 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) / СПбГТИ(ТУ), 2014. – С. 72

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 133 страницах, содержит 32 рисунка, 20 таблиц и 139 библиографических ссылок.

Глава 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Виды эпоксидных смол

Эпоксидными смолами являются соединения, содержащие более одной эпоксидной (оксирановой, глицидиловой, этиленоксидной) группы. Они могут быть расположены на концах или вдоль цепи молекулы. Под понятием «эпоксидные смолы» понимаются как индивидуальные соединения, так и олигомеры и некоторые линейные полимеры [1]. Главной особенностью эпоксидных смол, отличающих их от других эпоксидсодержащих соединений, является их способность при определенных условиях превращаться в сетчатый полимер [14]. Эпоксидные смолы по способу их получения можно классифицировать на две большие группы:

1 смолы на основе ненасыщенных соединений, эпоксидированных надкислотами (например, надуксусной, надбензойной);

2 смолы, полученные при взаимодействии эпихлоргидрина или дихлоргидрина с двух- и многоатомными фенолами, аминами, гликолями и другими соединениями.

Первым способом можно получить алифатические, циклические, циклоалифатические эпоксидные смолы, эпоксидные смолы на основе олигомеров дивинила (эпоксидированный дивинил, эпоксидированный дивинилстирол), олигомерные эпоксидированные полиолефины.

Ко второй группе относятся:

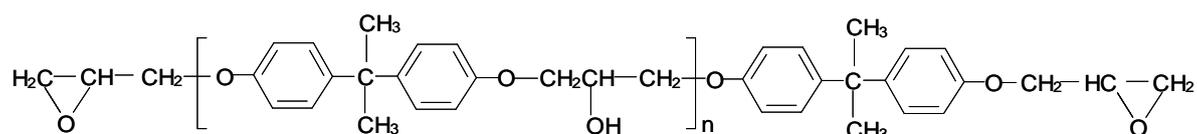
- диановые диэпоксидные смолы;
- алифатические диэпоксидные смолы (продукты конденсации эпихлоргидрина с многоатомными спиртами, например, Э-181, ДЭГ-1, ТЭГ-1);
- азотсодержащие эпоксидные смолы (продукты конденсации эпихлоргидрина с циануровой кислотой, например, УП-610, ЭА, ЭЦ);

- галогенсодержащие эпоксидные смолы (галогенпроизводные фенольных или аминсодержащих эпоксидных смол, содержащие галоген в ароматических ядрах или боковых цепях);

- эпоксиноволачные смолы (продукты конденсации эпихлоргидрина с новолачными фенолформальдегидными смолами, содержащие более двух эпоксидных групп в молекуле) [15].

Наиболее часто и наиболее широко в составе эпоксидных материалов применяются диановые эпоксидные смолы. Это обусловлено тем, что эпоксидные смолы других типов имеют ряд недостатков или ограниченную область применения [14].

Диановые эпоксидные смолы получают реакцией конденсации эпихлоргидрина и дифенилолпропана (бисфенола А) в присутствии щелочи. Общую структуру смол можно выразить следующей формулой:



Диановые эпоксидные смолы были впервые получены в 30-х годах XX века одновременно двумя учеными: Кастаном в Швейцарии и Гринли в США. Мировой рынок эпоксидных смол в течение последующих лет развивался довольно интенсивно. В настоящее время выпуск диановых смол в общем объеме производства эпоксидных смол составляет 90% [2, 16, 17]. К крупным фирмам производителями смол этого типа относятся американская фирма Dow Chemical (смолы марок DER), занимающая первое место по объему производства, швейцарская фирма Huntsman Advanced Materials (ранее Ciba Geigy), производящая смолы марки Araldit, английская фирма Resolution Performance Products (ранее фирма Shell, смолы марок Epicote). В Российской Федерации производство диановых эпоксидных смол таких марок, как Э-40, Э-41, Э-44, ЭД-20, ЭД-22, ЭД-16 осуществляют в основном на заводах ОАО «Лакокраска» в Ярославле, ПК «Котовский ЛКЗ» и ОАО «НПФ Пигмент» и «Химэкс Лимитед» в Санкт-Петербурге, а также в Дзержинске.

К достоинствам диановых смол относится их универсальная реакционная способность, т. е. они могут отверждаться практически любым отвердителем, но с разной скоростью.

Основными областями применения этих смол являются защитные антикоррозионные и химстойкие покрытия в судо- и автомобилестроении, нефтяной и химической промышленности, пищевой промышленности с пониженным содержанием растворителя и без него, покрытие полов, герметики, клеи, композиционные материалы, слоистые пластики для диэлектриков и печатных плат, заливочные и пропиточные компаунды электротехнического назначения [17, 18].

1.2 Сетчатые эпоксидные материалы. Их структура и виды применяемых отвердителей

Отвержденные эпоксидные смолы являются типичными представителями сетчатых или пространственных полимеров, составляющие цепи которых соединены химическими связями в трех направлениях. Их используют в качестве модельных соединений при исследовании структуры и свойств трехмерных полимеров. Для характеристики структуры сетчатых полимеров выделяют четыре структурных, последовательно связанных между собой уровня: молекулярный, топологический, надмолекулярный и коллоидно-дисперсный [19, 20]. Каждый из этих уровней генетически определяется предыдущим и вносит свой вклад в свойства сшитых эпоксидных полимеров.

Молекулярный уровень определяется химическим строением и природой молекул олигомеров, составом и порядком связи отдельных атомов и групп в полимерной молекуле, числом узлов сетки, энергией и длиной ковалентной связи, образующей узлы. Химическое строение молекул оказывает сильное влияние на свойства полимеров. Используя метод аддитивности и зная химическое строение полимера, можно определить некоторые его физические характеристики и предсказать их для новых полимеров [21, 22].

Топологический уровень организации характеризует связность элементов структуры олигомера, а также густоту и распределение узлов химической сшивки, хвостов и переплетений. Абстрагируясь от их химического строения и взаимного расположения в пространстве, сетчатый полимер можно представить в виде цепей, являющихся системой нитей различной длины [1, 20].

Следующий уровень структурной организации полимеров – надмолекулярный, на котором характеризуется упаковка цепей и агрегатов в пространстве. Количественными характеристиками этого уровня служит степень упорядоченности и уровень межмолекулярного взаимодействия. На надмолекулярную структуру отвержденного полимера оказывают влияние структура надмолекулярных образований олигомерных жидкостей. Структура надмолекулярных образований в исходных олигомерных системах влияет на кинетику формирования сетки [19].

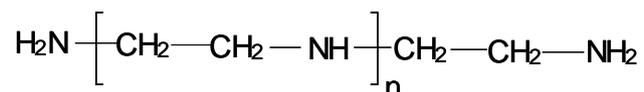
Коллоидно-дисперсный уровень характеризует фазовую и морфологическую структуру полимеров. Он определяется термодинамическими параметрами компонентов, степенью фазового разделения в системе, распределением фазовых включений по размерам, концентрациями компонентов в фазах, структурой отдельных фаз, их химическим составом.

Эпоксидные смолы достигают необходимого уровня эксплуатационных свойств после превращения в сетчатый полимер с помощью специальных отвердителей, которые определяют свойства такого полимера. В настоящее время выпускается большое количество отверждающих агентов и ассортимент их продолжает расти [23].

Отвердители эпоксидных смол можно делить на группы по различным признакам: по режиму отверждения (отвердители «холодного» и «горячего» отверждения), по механизму отверждения, по классу соединений, к которому они принадлежат (органические, неорганические и элементарорганические), по направлению их применения (например, ангидридные отвердители применяются для создания электроизоляционных материалов, вещества кислотного (ангидриды

кислот, кислоты Льюиса) или основного характера (амины, основания Льюиса) [14].

В настоящее время широко используются аминные отвердители, основным классом среди которых являются этиленовые амины, а также продукты их модификации. Широкое применение в промышленности нашли алифатические полиамины общей формулы [14]:



Алифатические аминные отвердители обычно применяются без подвода тепла. Процесс отверждения происходит при комнатной температуре в течение нескольких суток. Более полное отверждение достигается путем нагревания изделий.

В России в настоящее время благодаря дешевизне и доступности широко распространены диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА), а также полиэтиленполиамины (ПЭПА), которые является смесью линейных, разветвленных этиленовых и пиперазинсодержащих этиленовых полиаминов. Данные отвердители производят на ПО «Каустик» в Стерлитамаке и ОАО «Уралхимпласт» в Нижнем Тагиле [23].

Помимо алифатических аминов часто используются алициклические (изофорондиамин, циклогексилендиамин) и арилалифатические амины (п-, м-ксилилендиамин), достаточно доступные и сходные по физико-химическим свойствам с алифатическими [7, 24].

С целью регулирования времени жизни композиций, понижения экзотермического эффекта и улучшения свойств покрытий был проведен ряд работ по модификации ди- и полиаминных отвердителей. Продукты модификации алифатических и ароматических аминов монокарбоновыми кислотами [25], имидазолины (продукты конденсации алифатических аминов с α , β -ненасыщенными кислотами, их производными и производными аминокислот) [14, 26] позволяют получать материалы с хорошими физико-механическими и теплофизическими свойствами.

В качестве отвердителей, формирующих сетчатый полимер без подвода тепла, применяются также кремнийорганические амины марок АГМ-9, Асот-2. Казанским Государственным технологическим университетом разработан аminosилоксановый отвердитель, предназначенный для эластификации эпоксиаминных покрытий [27, 28].

К отвердителям горячего отверждения относят ароматические амины, которые, в отличие от вышеперечисленных соединений, при комнатной температуре представляют собой твердые вещества и переводятся в жидкое состояние с помощью плавления, образования эвтектической смеси или модификации. Они придают отвержденным эпоксидным материалам стойкость к действию щелочей и органических растворителей [2].

Вторую группу отвердителей, применяемых с подводом тепла, составляют ангидриды ди- и поликарбоновых кислот алифатического, ароматического, гидроароматического рядов, полиангидриды линейных алифатических кислот. Чаще всего их применяют совместно с ускорителями отверждения (например, третичным амином (триэтаноломином) или солями третичных аминов) [1, 29].

Катализаторы полимеризации (третичные амины, фенольные основания Манниха и их соли, кислоты Льюиса) используются как самостоятельно, так и в качестве ускорителей отверждения материалов сшивающими отвердителями (ангидридами и полиаминами). Комплексы трехфтористого бора с аминами, спиртами и эфирами с целью снижения экзотермического эффекта при полимеризации и в качестве латентных отвердителей для создания одноупаковочных композиций [1, 30].

1.3 Способы модификации эпоксидных олигомеров

К основным недостаткам диановых эпоксидных смол можно отнести их относительно высокую вязкость, а также хрупкость покрытий на их основе, которые можно исправить путем направленной модификации эпоксидных смол. Направленная модификация представляет собой систему методов частичного

изменения структуры сетчатых полимеров на четырех структурных уровнях отверждаемых систем с целью улучшения деформационно-прочностных, технологических и других свойств, а также придание материалам новых свойств [31].

В настоящее время существуют различные классификации методов модификации: по направленности влияния на свойства (например, на влаго-, морозо-, огнестойкость), по характеру протекающих процессов (химическая, физическая), по этапности проведения (одноэтапная или двухэтапная через стадию активирования), по стадии осуществления (например, на стадии синтеза или переработки), по глубине протекания (объемная, поверхностная, послойная) [32]. Способы модификации делятся также на три основные группы: физические, химические и физико-химические.

Физическим методом модификации является изменение надмолекулярной структуры путем внешней энергетической обработки эпоксидных олигомеров УФ излучением, сверхвысокочастотными электромагнитными колебаниями, ультразвуком, вибрацией предварительно или во время отверждения. Такая обработка приводит к улучшению физико-механических характеристик отвержденных эпоксидных смол, а также к ускорению процесса отверждения и снижению энергии активации [33, 34].

К химическим методам модификации относятся изменение химического строения эпоксидных олигомеров, введение различных реакционноспособных добавок для придания эпоксидной системе гибкости, прочности при резком изменении температуры, для уменьшения хрупкости и усадки системы или снижения температуры экзотермической реакции [2]. К ним могут относиться отвердители, большинство реакционноспособных разбавителей.

Реакционноспособные разбавители применяются в технологии эпоксидных смол в основном для снижения их вязкости. Но они также могут изменить диэлектрические, физико-механические свойства, теплостойкость и химическую стойкость эпоксидных материалов. Активные разбавители делятся на две группы:

содержащие эпоксидные группы и содержащие группы другой химической природы [2, 35].

Активными разбавителями, не содержащими эпоксидных групп, могут быть:

- низковязкие отвердители;
- соединения, при определенных условиях реагирующие как с эпоксидными смолами, так и с отвердителями (например, полиолы, которые в присутствии кислот Льюиса реагируют как с эпоксидными группами смол, так и с ангидридными отвердителями);
- соединения, при определенных условиях реагирующие с эпоксидными смолами. К ним относятся, к примеру, алкоксисиланы, снижающие вязкость на начальных стадиях отверждения и реагирующие со вторичными гидроксильными группами эпоксидных смол [36].

Реакционноспособные эпоксидсодержащие разбавители делятся на два класса: моноэпоксидные и низковязкие эпоксидные смолы. Активные разбавители этого типа представляют собой глицидиловые эфиры, образующиеся при взаимодействии эпихлоргидрина с моно- и полифункциональными спиртами, фенолами и органическими кислотами и отверждаются большинством известных отвердителей. Благодаря наличию эпоксидных групп, они встраиваются в сетку, что препятствует их выпотеванию из материала и ухудшению его свойств после отверждения. Моноэпоксидные разбавители относятся к обрывателям цепи, понижающим не только вязкость, но и функциональность системы и плотность сшивок [37].

Производство активных разбавителей в Российской Федерации осуществляет ЗАО «ХИМЭКС Лимитед», ООО «Дорос» (г. Ярославль). В городе Владимире на предприятии НПФ «Макромер» выпускается широкий ассортимент различных эпоксидсодержащих разбавителей, в том числе и глицидиловые эфиры различного строения под маркой Лапроксид [38]. Они хорошо смешиваются с эпоксидными смолами и используются как активные разбавители в антикоррозионных эпоксидных материалах, так как введение таких добавок

способствует не только снижению вязкости, но и модификации физико-механических свойств материалов [39, 40]. Сотрудниками НПФ «Макромер» и РХТИ им. Менделеева было выявлено положительное влияние Лапроксидов на технологические и антикоррозионные свойства эпоксидных лакокрасочных материалов [35, 41].

В качестве активных разбавителей за рубежом используют глицидиловые эфиры α -разветвленных карбоновых кислот Versatic, выпускаемых в настоящее время под маркой Cardure E фирмой Momentive Performance Materials (ранее Shell Chemical Company). Введение Cardure E позволяет получать эпоксидные материалы, характеризующиеся совместимостью с полярными растворителями, пониженной вязкостью, улучшением адгезии отвержденных материалов к металлу, эластичности.

Наиболее многочисленную группу составляют физико-химические методы модификации. К ним относят введение высокодисперсных наполнителей, а также пластификаторов, нереакционноспособных (инертных) разбавителей, малых добавок ПАВ, жидких каучуков, линейных полимеров, диффузионная пропитка поверхностного слоя.

К нереакционноспособным разбавителям относятся обычные растворители (например, толуол, ксилол), а также дибутилфталат, бензиловый спирт, трифенилфосфат, фурфуриловый спирт и др. [42]. Небольшое количество инертных разбавителей, как правило, незначительно влияет на физические свойства материала. Но часть инертного разбавителя может выделиться и улетучиться в процессе отверждения, что может привести к образованию пузырей до начала гелеобразования и увеличению усадки отвержденного изделия. Введение большого количества нереакционноспособных разбавителей нежелательно также по экологическим соображениям и из-за их негативного влияния на прочностные свойства отвержденных материалов, поэтому активные разбавители предпочтительнее [37].

К физико-химическим методам модификации относят введение пигментов и наполнителей, которые делятся по происхождению (природные (минеральные) и

синтетические), химическому строению (оксиды, соли, отдельные элементы и др.), по свойствам, которые они придают материалам (прочностным, антикоррозионным, электрическим, теплофизическим и др.). Химическое строение пигментов и наполнителей, форма и размер их частиц оказывают существенное влияние на антикоррозионные и физико-механические свойства наполненных ими материалов [44]. Пигменты и наполнители подразделяются по их активности на активные и неактивные, т. е. вводимые для придания определенного цвета, снижения стоимости [45, 46]. В случае отверждения эпоксидных олигомеров, пигменты и наполнители могут оказывать влияние не только на надмолекулярную структуру полимеров и на защитные и физико-механические свойства материалов на их основе, но и на процесс отверждения вследствие взаимодействия поверхности наполнителей с функциональными группами эпоксидных олигомеров и отвердителей [1, 45, 47].

Пластификация полимеров (т. е. введение в эпоксидную систему добавок, которые не вступают в реакцию с компонентами системы) делится на два вида: молекулярная и структурная [48, 49]. Молекулярная пластификация представляет собой целенаправленное изменение межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами внутри полимера, а структурная – на поверхности надмолекулярных структур. Введение пластификаторов позволяет получить более эластичные полимерные материалы. Введение дибутилфталата в эпоксиаминную систему позволяет достигнуть более сильного эластифицирующего эффекта, чем использование таких активных полифункциональных модификаторов, как ПЭФ-3А, «Оксилин-6» [50]. Введение сложных эфиров диэтиленгликоля различного строения может способствовать увеличению не только эластичности, но и электрической прочности, свето- и теплостойкости эпоксидных материалов [51].

1.3.1 Модификация эпоксидных смол жидкими низкомолекулярными бутадиеновыми и бутадиен-нитрильными каучуками

Модификация эпоксидных смол и покрытий жидкими низкомолекулярными каучуками с функциональными группами является одним из наиболее успешных методов модификации, которому посвящено множество работ [13]. Низкомолекулярные каучуки применяются совместно с «жесткими» эпоксидными смолами для получения эластичных и полуэластичных пластиков, обладающими повышенной морозостойкостью, хорошей адгезионной способностью, достаточно высокими деформационно-прочностными свойствами [52].

В качестве модификаторов эпоксидных смол среди каучуков распространены бутадиен-нитрильные сополимеры с карбоксильными, гидроксильными, нитрильными и изоцианатными группами и молекулярной массой 3000–4000 [13]. Каучуки такого типа входят в состав клеев, прокладочно-уплотнительных материалов (герметиков), органорастворимых лакокрасочных материалов (как полимерная основа или в качестве модификаторов для химически стойких защитных покрытий). Покрытия на основе таких материалов обладают высокой эластичностью и упругостью [53, 54].

Наибольшее распространение среди жидких реакционноспособных бутадиен-нитрильных каучуков получили каучуки с карбоксильными группами. На опытном производстве ФГУП «НИИСК» им. С. В. Лебедева выпускаются низкомолекулярные жидкие бутадиеновые и бутадиен-нитрильные каучуки с карбоксильными группами на конце цепи (например, СКД-КТР, СКН-10КТР и др.) и со статистически расположенными карбоксильными группами (например, СКН-10-1А и др.). В Воронежском филиале ФГУП «НИИСК» производят растворные бутадиен-нитрильные каучуки со статистически расположенными карбоксильными группами СКН-10-1А, СКН-18-1А и СКН-26-1А, различающиеся содержанием акрилонитрила, и бутадиеновый каучук СКД-1 и являющиеся сополимерами бутадиена, акрилонитрила, акриловой и метакриловой кислот [55].

За рубежом для модификации эпоксидных смол в основном используются бутадиен-нитрильные каучуки с концевыми карбоксильными группами. В отличие от каучуков со статистическим расположением групп по цепи бифункциональные олигомеры с концевыми функциональными группами образуют сетки без свободных концов и с заданным межузловым расстоянием [55]. В США такие каучуки выпускаются американской компанией Emerald Performance Materials под маркой Huro. В Европе распространение этих материалов осуществляется партнером этой компании Nanoresins AG (Германия).

Альтернативой бутадиен-нитрильным реакционноспособным каучукам могут служить жидкий деполимеризованный натуральный (ДН) каучук, а также продукты его химической модификации [9, 56, 58]. Проведена физическая (путем механического смешения) модификация эпоксидной смолы ДН каучуком, а также его привитыми сополимерами, полученными методом радикальной сополимеризации со смесью мономеров метилметакрилата (ММА) и глицидилметакрилата (ГМА) [57]. Деполимеризацию натурального каучука (уменьшении длины цепей полимера) можно осуществить пластикацией (механическим воздействием и нагреванием в вальцовой мельнице), фотолизом (с помощью облучения световой энергией) или химическим разложением путем воздействия химических реагентов. Добавление ДН каучука в количестве 1 масс. % придает эпоксидно-каучуковым материалам наибольшую ударопрочность и эластичность. Дальнейшее увеличение его содержания приводит к ухудшению этих свойств. Прививка смеси мономеров ММА и ГМА к ДН каучуку приводит к улучшению совместимости его с эпоксидной смолой и, как следствие, физико-механических свойств эпоксидно-каучуковых систем.

Помимо жидкого ДН каучука, в качестве жидких каучуковых модификаторов для диановых эпоксидных смол использовали низкомолекулярные бутадиеновые каучуки с концевыми гидроксильными группами, а также аддукты эпоксидной смолы с бутадиеновым каучуком с концевыми ОН и СООН группами. Установлено, что аддукты каучуков со смолами являются перспективными модификаторами, улучшающими физико-

механические и электроизоляционные свойства эпоксидных материалов [5, 6], а также аддукты бутадиеновых каучуков с концевыми изоцианатными [5, 7], гидроксильными [7, 9] и карбоксильными [5] группами с диановыми эпоксидными смолами.

1.4 Теории упрочнения эпоксидных систем каучуковыми модификаторами

Из литературных данных по модификации эпоксидных систем жидкими бутадиеновыми и бутадиен-нитрильными каучуками с концевыми карбоксильными группами можно сделать вывод, что все эпоксидно-каучуковые системы с оптимальным комплексом физико-механических свойств (твердости, прочности, эластичности) в отвержденном состоянии являются двухфазными. Введение в эпоксидную матрицу второй фазы каучукового модификатора приводит к значительным улучшениям физико-механических свойств отвержденных полимеров. Ударопрочный пластик – композиционный материал, состоящий из жесткой матрицы с относительно высокой температурой стеклования и дисперсной фазы эластомера с низкой температурой стеклования [59].

В 1981 году были выделены несколько теорий усиления сетчатых эпоксидных полимеров каучуками [60, 61]:

- 1 механизм крейзообразования;
- 2 поглощение энергии частицами каучука;
- 3 поглощение энергии в результате текучести непрерывной фазы;
- 4 кавитация частиц каучука и наведенная сдвиговая деформация.

В настоящее время эти теории находят отражение в работах по исследованию влияния структуры эпоксидно-каучуковых систем на их деформационно-прочностные свойства. Механизмы упрочнения каучуками эпоксидной смолы были проанализированы, определена их роль в повышении прочности эпоксидно-каучуковых систем [60, 62].

Механизм крейзообразования в эпоксидно-каучуковых материалах связан с образованием крейзов (областей пористого материала) в эпоксидной матрице, инициированным крупными частицами каучука (не менее 0,3 мм в диаметре). Ранее определено, что крейзы начинаются и заканчиваются на частицах каучука [63]. В настоящее время установлено, что этот механизм не действует в густосшитых эпоксидных матрицах, так как в эпоксидно-каучуковых системах он экспериментально не обнаружен [64].

Поглощение энергии частицами каучука

Частицы каучука могут соединять края трещины в эпоксидной матрице, снижая интенсивность напряжений в вершине трещины, а также растягиваться и разрываться, что ведет к дополнительному поглощению энергии [65]. Данный механизм может использоваться как вспомогательный с другими механизмами. Он не объясняет роли непрерывной фазы в упрочнении материала.

Основным механизмом упрочнения для эпоксидных систем с высокой плотностью сшивания, модифицированных крупными (особенно жесткими) частицами, является ветвление трещины и/или отклонение ее частицами каучука.

Поглощение энергии в результате текучести непрерывной фазы

Во время механических воздействий на образец напряжения концентрируются вокруг частиц каучука. В областях вокруг каучуковой фазы происходят сдвиговые деформации эпоксидной матрицы, приводящие к обширной пластической деформации, способствующей рассеиванию энергии в эпоксидной матрице. [66].

Кавитация частиц каучука и наведенная сдвиговая деформация является в настоящее время общепринятым первичным механизмом повышения ударной вязкости. В работе [61] она доказана экспериментально методами электронной сканирующей, оптической и трансмиссионной электронной микроскопии для материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированной 5–30 масс. % жидких карбоксилатных бутадиен-нитрильных каучуков (рисунок 1). Кавитация происходит вследствие трехосного растяжения вокруг вершины трещины. В частицах каучука видны явные полости, при расширении

которых радиусы частиц возрастают. Сами частицы подвергаются охватывающим напряжениям, которые исчезают, когда трещина проходит через частицу. Растянутая каучуковая частица сжимается, оставляя кратероподобное углубление на поверхности разрушения. Кавитированные частицы активируют интенсивную сдвиговую деформацию в матрице в виде дискретных полос сдвига или даже диффузионного сдвигового течения. Этот механизм упрочнения подтвержден в ряде работ, посвященных изучению морфологии эпоксидных смол, модифицированных жидкими карбоксилсодержащими бутадиен-нитрильными каучуками [6, 12, 61, 67, 68, 73].

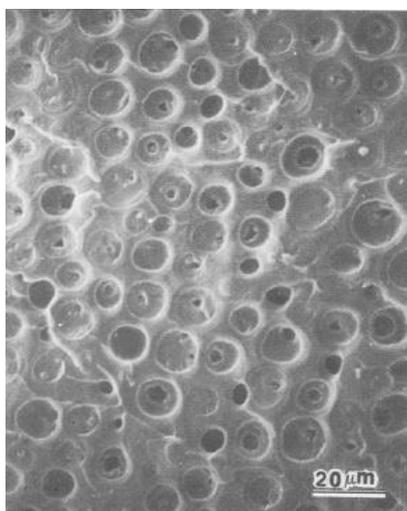


Рисунок 1 – Микрофотография зоны деформации эпоксидно-каучукового образца, модифицированного 30 масс. % жидкого карбоксилсодержащего бутадиен-нитрильного каучука

1.4.1 Влияние различных факторов на эффективность упрочнения эпоксидных смол низкомолекулярными жидкими модификаторами

Эффективность действия механизмов упрочнения зависит от морфологии отвержденных эпоксидных смол, модифицированных жидкими олигомерами, и определяется следующими взаимосвязанными факторами: пластичностью матрицы, степенью фазового разделения, размером частиц и распределением частиц по размерам, расстоянием между частицами, разницей между

коэффициентами термического расширения двух фаз, формой и концентрацией частиц каучука, адгезией между каучуком и матрицей, присутствием в системе различных добавок [63, 69, 70].

Влияние данных факторов рассмотрено на примере эпоксидных смол, модифицированных:

- жидкими карбоксилсодержащими бутадиеновыми и бутадиен-нитрильными каучуками;
- полисилоксановыми модификаторами;
- гиперразветвленными полиэфирами и эпоксиэфирами (продуктами этерификации эпоксидной смолы жирными кислотами).

1.4.1.1 Влияние пластичности матрицы на эффективность упрочнения эпоксидных смол низкомолекулярными жидкими модификаторами

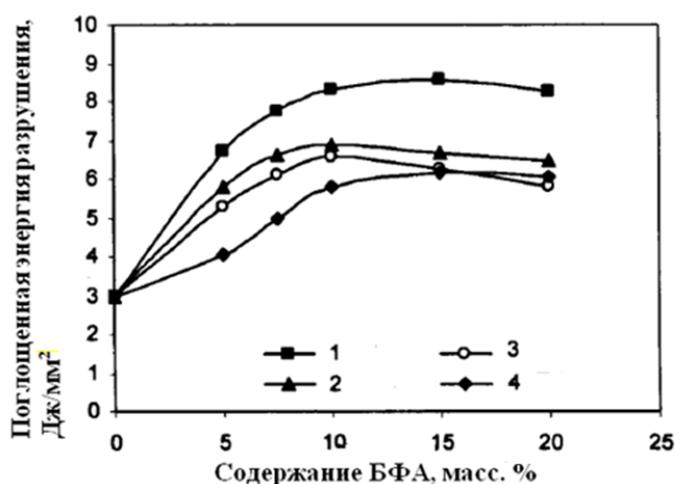
Пластичность матрицы может быть увеличена путем уменьшения степени сшивки (т. е. увеличения средней массы межузлового сегмента) [56]. Обнаружено, что энергия излома отвержденных эпоксидных материалов с низкой пластичностью, модифицированным каучуком, ниже, чем энергия излома таких же материалов, но с более высокой массой межузлового сегмента. Это связано с тем, что частицы каучуков, являющиеся концентраторами напряжений, инициируют пластическую деформацию более хрупкой эпоксидной матрицы (с более низкой массой межузлового сегмента) в гораздо меньшей степени, чем пластичной матрицы.

В работе [68] было исследовано влияние степени сшивки эпоксидной матрицы на эффективность упрочнения эпоксидных смол жидким бутадиен-нитрильным каучуком с концевыми СООН-группами. Установлено, что в эпоксидной матрице с более высокой степенью сшивки эффективность данного модификатора выше, чем в матрице с меньшей плотностью сшивки, так как эпоксидная матрица с более высокой степенью сшивки не способна деформироваться и абсорбировать энергию при сдвиговой текучести матрицы.

1.4.1.2 Влияние различных добавок на эффективность упрочнения эпоксидных смол низкомолекулярными жидкими модификаторами

Добавление различных компонентов в эпоксидно-каучуковые композиции может привести к изменению межфазного взаимодействия и размера диспергируемых частиц, а следовательно, и свойств таких смесей [69].

Введение в эпоксидные системы, модифицированные жидкими каучуками, еще одного компонента, помимо отвердителя, также может положительно сказаться на свойствах таких отвержденных систем. К примеру, введение 15 масс. % бисфенола А (БФА) в системы на основе диановой эпоксидной смолы и 5–20 масс. % бутадиен-нитрильных каучуков с гидроксильными или карбоксильными группами способствует упрочнению и повышению эластичности эпоксидной матрицы при увеличении поглощенной энергии разрушения (рисунок 2) [61, 71].



1 – бутадиен-нитрильные каучуки с концевыми карбоксильными группами (10 масс. %); 2 – гидроксильными группами (5 масс. %); 3 – бутадиеновые каучуки с концевыми гидроксильными группами (5 масс. %); 4 – эпоксидная смола без модификаторов

Рисунок 2 – Зависимость поглощенной энергии разрушения от содержания БФА в случае отвержденных эпоксидно-каучуковых образцов

В работе [72] показано, что введение эпоксиэтиранового производного бензимидазолона-2 в эпоксидно-каучуковые композиции способствует улучшению их теплофизических и физико-механических свойств в отвержденном состоянии. Модифицирующее действие зависит от содержания звеньев АН в карбоксилсодержащих каучуках и условий отверждения. На основании данных о температуре стеклования, полученных из термомеханических кривых, было сделано предположение о распределении добавки в отвержденных образцах.

1.4.1.3 Влияние размера частиц каучуковой фазы и распределения частиц по размерам на эффективность упрочнения эпоксидных смол низкомолекулярными жидкими модификаторами

Размер частиц и распределение частиц по размерам оказывает влияние на упрочнение эпоксидных систем при модификации их каучуками [73]. При бимодальном распределении частиц каучуковой фазы по размерам создается возможность реализации двух механизмов упрочнения системы. Первый механизм эффективно работает в присутствии крупных частиц с размером, превышающим критический размер зоны пластических деформаций в острие трещины. При столкновении трещины с такой частицей она либо затупляется, либо изменяется траектория ее движения. Второй механизм реализуется при наличии в системе частиц с размером менее критического размера зоны пластических деформаций и связан со сдвиговой деформацией матрицы.

Сообщается, что для эффективного упрочнения эпоксидной смолы подходит гиперразветвленный полиэфир с концевыми эпоксидными группами (Е1). При этом размер частиц модификатора, выделяющегося в отдельную фазу, находился в диапазоне от 2 до 5 мкм [68]. В работе [74] этот диапазон сужен от 1,7 до 3,3 мкм.

Модификация эпоксидных смол бутадиеновым каучуком с концевыми СООН-группами приводит к значительному улучшению свойств вследствие формирования двухфазной морфологии с однородным распределением

каучуковой фазы и узким распределением частиц каучука по размерам [5]. Неравномерное распределение частиц модификатора (например, малеинизированного ДН каучука) в эпоксидной матрице и нерегулируемое распределение его частиц по размерам может привести к ухудшению физико-механических свойств [58].

1.4.1.4 Влияние степени фазового разделения на эффективность упрочнения эпоксидных смол низкомолекулярными жидкими модификаторами

Степень фазового разделения оказывает влияние на размер частиц каучуковой фазы, и соответственно, физико-механические и адгезионные свойства отвержденных модифицированных эпоксидных систем. В работе [75] рассмотрено 3 типа покрытий на основе систем из смолы Э-40 и кремнийорганических модификаторов с различной фазовой структурой в отвержденном состоянии: совместимая, оптически однородная, с одной температурой стеклования (на основе полипропиленоксида (ППО)); фазоворазделенная, оптически однородная, но с двумя температурами стеклования (на основе полидиметилсилоксана (ПМС) (790)); несовместимая, оптически неоднородная (на основе ПМС (1160)). Наибольший интерес представляет фазоворазделенная система, которая, в отличие от двух других, характеризуется сочетанием относительно высокой адгезионной прочности, водостойкости и в то же время высокими деформационно-прочностными свойствами.

Изучены фазовые состояния систем, состоящих из эпоксидной смолы и эпоксиэфиров (продуктов этерификации эпоксидной смолы жирными кислотами). Установлено, что степень фазового разделения зависит от степени отверждения этих систем, исходной совместимости компонентов, длины жирнокислотного радикала модификатора. Более значительное влияние на деформационно-прочностные свойства эпоксиполимера оказывает эпоксиэфир, молекулы которого образуют зерна в эпоксидной матрице, а не встраиваются в нее [76].

На степень фазового разделения отвержденных материалов оказывает совместимость компонентов исходных эпоксидно-каучуковых систем. Полидиметилсилоксан с концевыми аминопропильными группами (PS510) не совместим с эпоксидной смолой в неотвержденном состоянии (выделяется в отдельную фазу) в отличие от бутадиен-нитрильного каучука с концевыми СООН-группами (СТВН), растворимого в смоле [68]. Модификатор PS510 слабо улучшает физико-механические свойства эпоксидной смолы по сравнению с СТВН.

Степень фазового разделения существенно зависит от скорости отверждения эпоксидно-каучуковых материалов. Если процесс фазового разделения происходит быстрее отверждения, то матрица неэластифицирована и на границе раздела фаз не образуется достаточно прочная связь для передачи напряжений между фазами [77].

1.4.1.5 Влияние условий отверждения на эффективность упрочнения эпоксидных смол

Температура отверждения влияет на степень фазового разделения жидких бутадиенового и бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми СООН-группами и различным содержанием акрилонитрила (АН) и, соответственно, на физико-механические и релаксационные свойства клеевых эпоксидно-каучуковых систем. При отверждении композиций при температуре 20 °С показатели физико-механических свойств падают с увеличением содержания АН, а при температуре отверждения 120 °С они увеличиваются и не зависят от содержания АН. Авторы работы [78] связали это с тем, что более полное фазовое разделение достигается при температуре 120 °С, что и обуславливает повышение физико-механических свойств. Таким образом, два фактора (полярность жидких эластомеров и температура отверждения) оказывают существенное влияние на свойства отвержденных эпоксидно-каучуковых композиций.

1.4.1.6 Влияние полярности модифицирующих олигомеров на эффективность упрочнения эпоксидных смол

Введение полярных групп в модификаторы улучшает их совместимость с эпоксидной смолой и свойства отвержденных материалов. Так, модификация эпоксидной смолы олигоизобутиленом с концевыми карбоксильными группами способствует улучшению свойств по сравнению с немодифицированной смолой, в то время как модификация полиизобутиленом без функциональных групп приводит к существенному ухудшению свойств [79].

Авторами работ по изучению влияния содержания АН в бутадиен-нитрильных каучуках с концевыми СООН-группами на физико-механические свойства клеевых [78] и демпфирующих [80] эпоксидно-каучуковых материалов установлено, что увеличение содержания АН улучшает адгезионную прочность к алюминию, прочность и эластичность.

1.4.1.7 Влияние адгезии между дисперсной фазой и эпоксидной матрицей на эффективность упрочнения эпоксидных смол низкомолекулярными жидкими модификаторами

Использование реакционноспособных олигомеров в качестве модификаторов эпоксидной смолы обеспечивает хорошую адгезию между фазами благодаря возникающим между ними химическим связям, предсказуемую морфологию и химическую стойкость отвержденных структур, улучшает стабильность материалов в процессе переработки. При слабой адгезии между фазами наблюдаются низкие физико-механические свойства, хрупкость смесей, возможно оседание каучуковых частиц и накопление свободных молекул каучука на границе между подложкой и полимером, ведущее к ухудшению адгезии [56, 63].

По данным работы [59] можно заключить, что получение эпоксикаучуковых аддуктов и введение их в эпоксидные системы позволяет добиться лучшего

модифицирующего эффекта, чем механическое смешение каучука со смолой. Эпоксикаучуковые аддукты являются блок-сополимерами с общей структурой АВА. В таких блок-сополимерах часть А является фрагментом смолы, а часть В является цепью олигомерного каучука.

Получение аддуктов осуществляют двумя способами [81]: реакцией эпоксидного и каучукового компонента, протекающей одновременно с процессом отверждения эпоксидной смолы, и путем проведения предварительной реакции этерификации между эпоксидными группами смолы и функциональными группами каучука (получения аддукта) и последующим отверждением.

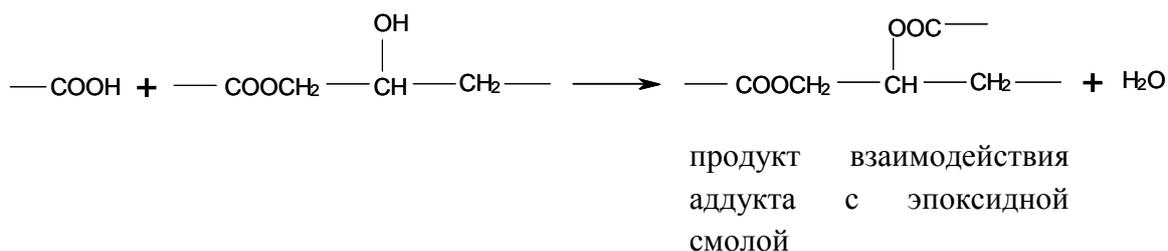
Реакцию этерификации функциональных групп каучука с эпоксидными группами можно проводить в присутствии катализатора и без него. В качестве катализаторов могут использоваться третичные амины (пиридин, трибутиламин, четвертичные соли аммония) [82, 83], трифенилфосфин [58], а также 2,4,6-три(диметиламинометил)фенол (ДМР-30), трифенилфосфиниодид, металлические катализаторы и смеси катализаторов в количестве от 0,01 до 5 масс. % [9, 83, 84], а также производные ферроцена [85].

Между карбоксилсодержащим каучуком и смолой могут происходить 3 основных вида реакций [82, 87]:

1.



2.



3.



продукт взаимодействия
аддукта с карбоксильной
группа каучука

В статье [86] установлена связь методов получения эпоксидно-каучуковых композиций и адгезионной прочности отвержденных композиций к алюминиевой подложке, а также прочности при сдвиге. Установлено, что при использовании катализатора свойства полученных отвержденных композиций зависят от температуры и времени проведения реакции этерификации, что может привести к сложностям их воспроизведения при подготовки крупных партий таких композиций. Кроме того, после окончания реакции модификации катализатор освобождается и происходит реакция гомополимеризации [82]. Следовательно, метод модификации каучуков с концевыми карбоксильными группами эпоксидной смолой без использования катализатора предпочтительнее.

На примере аддуктов бутадиен-нитрильных каучуков со статистическим распределением карбоксильных групп по цепи (СКН-18-1А, СКН-26-1А) с эпоксидной смолой установлено, что структура полученных аддуктов существенно зависит от температуры и времени ее проведения [87, 88]. При температуре выше 130 °С образуется разветвленный аддукт вследствие взаимодействия карбоксильных, эпоксидных и вторичных гидроксильных групп (реакции типа 2 и 3). При дальнейшем взаимодействии каучука с эпоксидной смолой происходит образование гель-фракции в системе.

1.5 Методы исследования терморелаксационных свойств в эпоксидно-каучуковых системах

Определение терморелаксационных свойств с помощью таких методов, как диэлектрическая релаксационная спектроскопия (ДРС), динамический механический анализ (ДМА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дилатометрия и других позволяет изучить структуру, молекулярную подвижность сетчатых полимеров (и в том числе эпоксидно-каучуковых покрытий). Данные о терморелаксационных переходах (температурном положении и интенсивности) получают из температурных зависимостей тангенса угла механических (ДМА), диэлектрических (ДРС) потерь, изменения теплоемкости (ДСК). Методы определения релаксационных свойств имеют неодинаковую чувствительность к различным видам кооперативного молекулярного движения [88]. Поэтому для определения терморелаксационных переходов сетчатых полимеров необходимо сравнивать результаты различных методов.

Совместно с методами определения терморелаксационных свойств обычно используются микроскопические методы [11, 12, 71, 90–92]. В большинстве таких работ применяется сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [6, 11, 12, 61, 71, 74, 80]. В меньшей степени для этой цели используется трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) [61, 91, 92].

1.5.1 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Для изучения структурного состояния, термодинамической совместимости, фазового разделения эпоксидно-каучуковых систем широко используют метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Термограммы представляют собой зависимости теплоемкости исследуемых образцов от температуры [89, 93].

В некоторых работах по изучению эпоксидно-каучуковых систем [74, 91, 92] метод ДСК использовался для определения температур фазовых переходов в

эпоксидно-каучуковых системах. Авторы статьи [91] не смогли определить положение температурных переходов методом ДСК. По данным работ [74, 92] отвержденные эпоксидно-каучуковые материалы, содержащие бутадиен-нитрильные каучуки с концевыми карбоксильными и аминными группами, являются двухфазными, состоят из частиц каучуковой фазы в эпоксидной матрице.

С увеличением содержания бутадиен-нитрильного каучука с концевыми СООН-группами от 0 до 20 масс. % температура стеклования эпоксидной матрицы уменьшается от 118,5 до 95 °С, что обусловлено присутствием молекул аддукта в эпоксидной матрице (рисунок 3). Температура стеклования каучуковой фазы увеличивается от минус 60 до минус 57 °С, что свидетельствует о присутствии в ней макромолекул смолы.

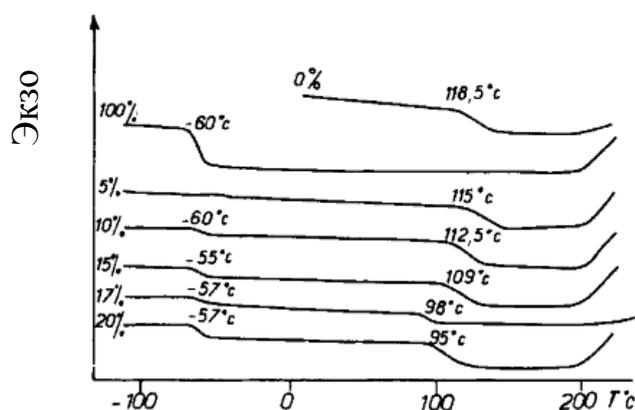


Рисунок 3 – Термограмма эпоксидно-каучукового образца, содержащего аддукт бутадиен-нитрильного каучука со смолой (в процентах указано массовое содержание каучука в образцах)

1.5.2 Метод диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС)

Метод диэлектрической спектроскопии состоит в определении зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ') и диэлектрических потерь (ϵ'') (составляющих комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*)), а также тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$) от частоты электрического

поля и температуры, позволяя установить релаксационные переходы (α , β , γ) и определить время релаксации молекулярных движений и энергии их активации [94–96].

Метод ДРС может служить эффективным методом контроля изменения диэлектрических показателей в зависимости от времени отверждения при постоянной температуре измерения для эпоксидно-каучуковых систем, содержащих бутадиен-нитрильные каучуки с концевыми аминными [97] и карбоксильными [98] группами, а также аддуктом карбоксилатного бутадиен-нитрильного каучука с эпоксидной смолой [90]. Об изменении степени фазового разделения судили по частотным зависимостям диэлектрической проницаемости от времени отверждения. При отверждении эпоксидно-каучуковых композиций величины ϵ' и ϵ'' увеличиваются и достигают максимума, что обусловлено началом фазового разделения в системе, подтверждаемого резким уменьшением светопропускания, а затем уменьшаются после достижения состояния гелеобразования и последующего стеклования. Помутнение системы связано с различиями в показателях преломления фаз.

Однако сведений об исследованиях диэлектрических показателей отвержденных аминами композиций на основе диановой эпоксидной смолы и бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми карбоксильными группами не так много. В работах [97, 99] авторы установили связь пиков на температурных зависимостях диэлектрических потерь с β - и γ -релаксационными переходами эпоксидной смолы и α -релаксационным переходом каучуковой фазы и сетчатой эпоксидной матрицы.

1.5.3 Метод динамического механического анализа (ДМА)

Для определения релаксационных свойств отвержденных эпоксидно-каучуковых композиций, широко распространен метод ДМА. Он заключается в получении и анализе зависимостей модуля упругости (E'), модуля потерь (E'') и тангенса угла механических потерь ($\tan \delta = E''/E'$) от температуры. Этот метод, в

отличие от ДРС, подходит для изучения терморелаксационных свойств материалов, содержащих неполярные компоненты [96].

В работах изучено влияние содержания бутадиеновых каучуков с концевыми гидроксильными [5, 6], карбоксильными и изоцианатными группами [6] и аддуктов карбоксилатных бутадиен-нитрильных каучуков и эпоксидной смолой [74, 100], бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми карбоксильными группами [11, 78, 101, 102] и аминными группами [102] на динамические механические свойства отвержденных эпоксидно-каучуковых композиций. Увеличение содержания каучуковых модификаторов от 0 до 20–25 масс. % ведет к снижению интенсивности пика α -релаксационного перехода эпоксидной матрицы и уменьшению его температуры [11, 12, 74, 100, 102]. Температура α -релаксационного перехода каучуковой фазы с ростом содержания каучуковых модификаторов увеличивается [74, 103]. Это противоречит результатам авторов работ [102], которые установили, что с ростом концентрации модификатора температура α -релаксационного перехода каучуковой фазы, наоборот, уменьшается.

Изучено влияние содержания АН в карбоксилатных бутадиен-нитрильных каучуках (СТВН) [80] при их концентрации 60 масс. % на динамические механические характеристики и, соответственно, структуру отвержденных эпоксидно-каучуковых систем.

1.6 Микроскопические методы исследования морфологии эпоксидно-каучуковых систем

Микроскопические методы являются прямыми методами исследования фазовой структуры, которая оказывает определяющее влияние на физико-механические и защитные свойства покрытий [104], и позволяет установить связь между морфологией и свойствами отвержденных эпоксидных смол, модифицированных жидкими бутадиен-нитрильными каучуками с концевыми СООН-группами. Метод СЭМ позволяет оценить число, размеры, распределение

частиц каучуковой фазы [12], их внутреннюю структуру, размеры межфазных слоев в двухфазных эпоксидно-каучуковых образцах. При содержании в эпоксидной смоле 5–10 масс. % жидких бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми СООН-группами физико-механические свойства наилучшие, при этом частиц каучуковой фазы с узким распределением по размерам распределены в матрице однородно [12]. На границе раздела каучуковой фазы и эпоксидной матрицы обнаружен межфазный слой. С увеличением содержания модификатора его ширина увеличивается с увеличением размера частиц [12, 105].

Методом СЭМ установлена внутренняя структура частиц дисперсной фазы бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми СООН-группами в эпоксидной матрице со стеклянными шариками [106] и их аддуктов с эпоксидной смолой в матрице без наполнения [74]. Каучуковая фаза состоит в основном из молекул каучука, но является при этом неоднородной: она включает также макромолекулы смолы (рисунок 4).

С помощью комбинации методов СЭМ и оптической микроскопии экспериментально подтвержден механизм упрочнения эпоксидной смолы жидкими каучуками (кавитации частиц каучука и сдвиговой деформации эпоксидной матрицы) (рисунок 1, рисунок 5а, б) [107].

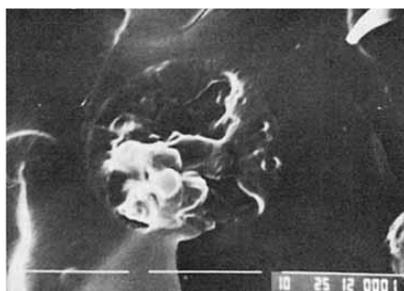


Рисунок 4 – Микрофотография каучуковой фазы в эпоксидной матрице для эпоксидно-каучуковой системы, содержащей аддукт бутадиен-нитрильного каучука с концевыми СООН-группами (17 масс. %) со смолой (масштабная линейка 10 мкм)

Кавитированные частицы каучука на рисунке 5а темные, что связано с рассеиванием видимого света пустотами внутри частиц. Светлые полосы на рисунке 5б, исходящие от частиц каучука, являются сдвиговыми полосами в эпоксидной матрице, обладающими способностью к двулучепреломлению в режиме скрещенных поляризаторов.

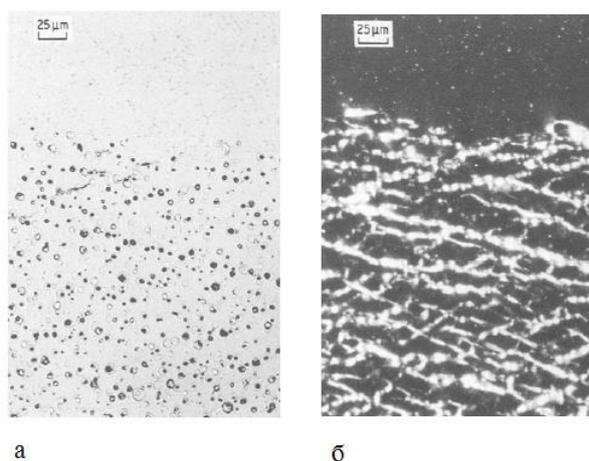


Рисунок 5 – Микрофотографии эпоксидно-каучуковых образцов, содержащих бутадиен-нитрильный каучук с концевыми СООН-группами (10 масс. %), полученные перпендикулярно поверхности излома методом оптической микроскопии в режиме светлого поля (а) и в режиме скрещенных поляризаторов (б)

1.7 Антикоррозионные материалы на основе эпоксидных смол и эпоксидно-каучуковых композиций

Широкое применение эпоксидных смол в качестве пленкообразующих веществ для антикоррозионных материалов обусловлено рядом их преимуществ по сравнению с другими пленкообразователями. Одним из них является возможность создания материалов без растворителей (БЭП) или с их ограниченным содержанием (до 5–10 масс. %). К основным компонентам эпоксидных безрастворных лакокрасочных материалов относятся эпоксидные олигомеры, пигменты, наполнители и модификаторы и для снижения вязкости

реакционноспособный нелетучий разбавитель, участвующий в процессе пленкообразования. БЭПы по сравнению с эпоксидными системами, содержащими растворитель, более экономичны и отвечают современным экологическим требованиям, так как не содержат дорогостоящих и токсичных растворителей, менее пожароопасны, позволяют получать покрытие необходимой толщины за один слой [108, 109]. Кроме того, покрытия на основе безрастворных систем имеют повышенную химическую и коррозионную стойкость, так как в пленках на их основе после отверждения не остается растворитель, ухудшающий их защитные свойства. Это обусловило такую область их применения, как защита подводной части судов, подводных лодок и гидросооружений в судостроении, где к защитным свойствам покрытий предъявляются повышенные требования.

В настоящее время разработку новых марок осуществляют такие научно-производственные фирмы, как ООО «Гамма Индустриальные Краски», ЗАО «ЭмЛак», «Краски БЭП», ООО НПО «Рокор» и другие [44, 110].

Сотрудниками ООО НПО «Рокор» [111] были разработаны грунт Метакор, безрастворные материалы Рокор и Селектон, предназначенные для защиты оборудования для нефтедобычи в условиях крайнего севера, устойчивые в условиях эксплуатации при низких температурах и к воздействию водно-солевых растворов. Покрытия обладают высокой адгезией к металлу, а также эластичностью. При этом материалы содержат менее 5 масс. % летучих веществ.

Компанией «Материалы Аргоф» совместно с ЗАО «Всесоюзным институтом научно-исследовательской промышленности» [110] была создана эмаль Аргоф-ЭП, рекомендованная к применению в судостроении и судоремонте для защиты подводной части судов.

Для ремонта разработаны специальные материалы, способные к нанесению по влажной поверхности или непосредственно в воде. К ним относится эпоксидная эмаль «Субкор» для окрашивания металлических и бетонных поверхностей под водой. По своим свойствам покрытия на ее основе не уступают покрытиям, полученным на воздухе [112, 113].

Модификация эпоксидных композиций каучуками может улучшить не только деформационно-прочностные, но и антикоррозионные свойства покрытий на их основе. Начиная с 60-х годов низкомолекулярные каучуки (бутадиен-нитрильные с концевыми аминными и карбоксильными группами) широко применяются в разработках органорастворимых грунтовок и порошковых материалов как двухкомпонентных, так и фотоотверждаемых, обладающих высоким уровнем физико-механических и защитных свойств и стойкостью к термоударам [114].

Добавка олигоизобутилена с концевыми карбоксильными группами, полученного озонолитической деструкцией сополимеров изобутилена с 1,3-пентадиеном, способствует улучшению защитных свойств материалов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, повышению стойкости к воздействию холодной и кипящей воды, а также знакопеременных температурных воздействий [79].

В работе [4] установлено, что увеличение содержания бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-26-1-А с 7,5 до 20 масс. % ведет к улучшению антикоррозионных свойств покрытий из раствора эпоксидной смолы и каучука в толуоле по сравнению с немодифицированным эпоксидным покрытием.

Данное техническое решение послужило прототипом для запатентованного материала [115], состав которого отличается от состава вышеописанного материала наличием пигментов, что способствует увеличению защитной способности эпоксидно-каучуковых покрытий по сравнению с непигментированным материалом.

Зпатентованный биоцидный и антикоррозионный материал для защиты металлических конструкций от обрастания низшими и микроорганизмами [116] состоит из смолы ЭД-20, бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-18-1А (около 50 масс. %), растворителя (этилацетат), биоцидной добавки и характеризуется высокой адгезией к металлу и бетону.

Сотрудниками ФГУП «ВИАМ» разработан состав [117] на основе эпоксидной смолы Э-41 или Э-49 и бутадиен-нитрильного карбоксилатного каучука СКН-26-1А, отверждаемый полиамидной смолой ПО-200 или

кремнийорганическими аминами (АСОТ-2, АГМ-9, АГМ-3). Материал предназначен для защиты от коррозии алюминия и различных сталей. Защитное покрытие может эксплуатироваться в температурном диапазоне от минус 60 до плюс 150 °С и обладает высокой коррозионной стойкостью и физико-механическими свойствами.

Запатентован состав защитно-декоративного эпоксидно-каучукового покрытия, применяемого для защиты металлических, бетонных, железобетонных и деревянных поверхностей от воздействий окружающей среды [118]. Он включает в себя низкомолекулярную эпоксидную смолу, эпоксикаучуковый аддукт, представляющий собой продукт частичной соконденсации эпоксидных групп смол по карбоксильным группам бутадиен-нитрильного каучука со статистическим распределением СООН-групп по цепи, а также пигменты, наполнители, УФ-абсорберы, а также органический растворитель. Покрытие обладает высокими деформационно-прочностными и антикоррозионными свойствами, морозостойкое.

Все вышеперечисленные материалы имеют один общий недостаток – наличие довольно высокого содержания токсичных и летучих растворителей, что обусловлено вязкостью эпоксикаучуковых аддуктов. Эта проблема решается разработкой порошковых или водно-дисперсионных составов на основе эпоксидно-каучуковых систем. На основе состава [118] разработано водно-дисперсионное защитно-декоративное покрытие для металлических, деревянных, бетонных и железобетонных покрытий [119].

В патенте [120] предлагается порошковый материал на основе эпоксидной смолы, бисфенола А и бутадиен-нитрильного каучука с различными концевыми группами (например, карбоксильными, гидроксильными, эпоксидными, меркаптановыми). Покрытие на основе такого материала является коррозионностойким, эластичным и ударопрочным, устойчиво к перепаду температур и может применяться в автомобильной промышленности для окраски частей автомобилей, а также для защиты днища от ударов камней.

В статье [100] сообщается о разработке порошкового материала, пленкообразователем в котором является композиция на основе эпоксидной смолы и 10 масс. % эпоксикаучукового аддукта на основе бутадиен-нитрильного каучука с концевыми СООН-группами и содержанием акрилонитрила 26 масс. %. Температура отверждения довольно высока 230 °С. Покрытия показали высокие физико-механические свойства и коррозионную стойкость при выдержке в камере солевого тумана при распылении 5%-ного водного раствора хлорида натрия при температуре (35±2) °С в течение 3000 часов.

1.8 Выводы из литературного обзора и постановка задачи исследования

Как показывает анализ литературы, в последние годы в качестве модификаторов эпоксидных смол широко использовали бутадиеновые и бутадиен-нитрильные каучуки с концевыми карбоксильными группами, а также их аддукты с эпоксидной смолой. Для максимального эффекта модификации необходимо, чтобы в ходе отверждения жидкий карбоксилатный каучук выделялся в дисперсную фазу в виде частиц с определенным размером и с узким распределением по размерам, равномерно диспергированных в эпоксидной матрице, которая должна быть эластифицирована. На степень фазового разделения влияет скорость отверждения, совместимость исходных компонентов, их химическая природа. В литературе мало данных по сравнительному изучению влияния бутадиен-нитрильных каучуков и бутадиеновых каучуков с концевыми СООН-группами, а также их аддуктов на свойства отвержденных эпоксидно-каучуковых покрытий.

На основе эпоксидно-каучуковых композиций разработаны клеи, герметики, органорастворимые, воднодисперсионные и порошковые ЛКМ. Наличие в составе органорастворимых материалов летучих органических растворителей снижает уровень их экологичности и может привести к ухудшению свойств. Высокая температура отверждения порошковых материалов ограничивает область их применения, так как некоторые металлические изделия нельзя нагревать до

высоких температур. Для окрашивания металлических изделий можно применить эпоксидно-каучуковые материалы, содержащие вместо летучих и инертных органических растворителей реакционноспособные разбавители. Однако данных о разработке и применении таких материалов мало и посвящены они в основном клеевым материалам. Кроме того, недостаточно данных о влиянии реакционноспособного разбавителя на морфологию и свойства отвержденных эпоксидно-каучуковых композиций (ЭКК).

Таким образом, в работе были поставлены следующие задачи:

- получить аддукты низкомолекулярных карбоксилсодержащих каучуков с различным содержанием звеньев акрилонитрила (АН) со смолой ЭД-20 и ЭКК, содержащие вместо летучих инертных растворителей реакционноспособный разбавитель – триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола (Л 703);

- определить оптимальное содержание компонентов в ЭКК, позволяющее после отверждения получать Пк с лучшими физико-механическими свойствами;

- исследовать терморелаксационные свойства и морфологию отвержденных покрытий на различных подложках;

- разработать пигментированные ЭКК и Пк с улучшенными характеристиками.

Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

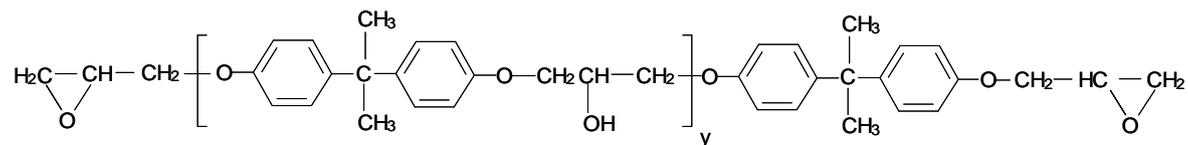
В качестве объектов исследования выбрали диановый эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), активный разбавитель марки Лапроксид 703 (Л 703, ТУ 2226-201-10488057-94, НПФ «Макромер», г. Владимир), представляющий собой триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола. В качестве модификаторов служили низкомолекулярные бутадиеновый и бутадиен-нитрильные каучуки статистическим распределением 1,4-бутадиеновых звеньев и звеньев акрилонитрила (АН) в цепи и с концевыми карбоксильными группами (ФГУП «НИИСК»). Структурные формулы всех объектов исследования представлены на рисунке 6. Основные характеристики смолы ЭД-20 и разбавителя Л 703 даны в таблице 1, а каучуковых модификаторов – в таблице 2.

Параметры молекулярно-массового распределения (среднечисловую молекулярную массу \overline{M}_n , молекулярно-массовое распределение (ММР) $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$) исходных каучуков, эпоксидной смолы и ЭКК определяли с помощью жидкостного хроматографа «Breeze Waters» (США). Детектором служил рефрактометр.

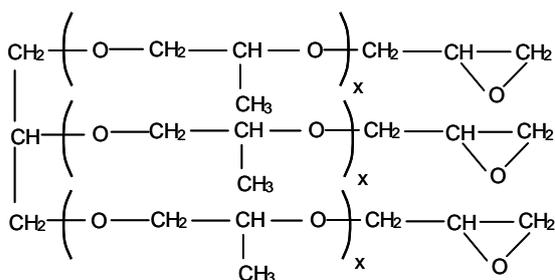
Таблица 1 – Характеристика объектов исследования, содержащих эпоксидные группы

Название	\overline{M}_n	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	Содержание эпоксидных групп, масс. %	Вязкость (η) при 25 °С, Па·с
Эпоксидная смола ЭД-20	390	1,22	23,0	17,9
Активный разбавитель Лапроксид 703	730	-	16,0	0,01

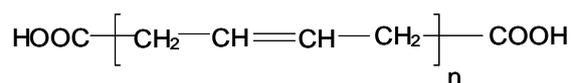
1



2



3



4

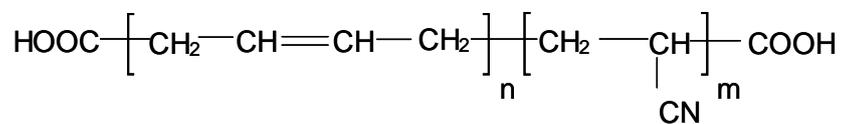


Рисунок 6 – Структурные формулы смолы ЭД-20 (1) ($y = 0,12$), разбавителя Л 703 (2), бутадиенового каучук а марки СКД-КТР (3) и бутадиен-нитрильных каучуков (4) (значения m и n см. таблицу 2)

Таблица 2 – Характеристика низкомолекулярных бутадиенового и бутадиен-нитрильных каучуков с концевыми карбоксильными группами

Марка каучука	Содержание COOH-групп, масс. %	\overline{M}_n	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	n	m	Содержание звеньев АН		Содержание 1,4-бутадиеновых звеньев		Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с
						мол. %	масс. %	мол. %	масс. %	
СКД-КТР	2,8	2800	1,93	50	0	0	0	100	95,3	30,5
СКН-10КТР	2,95	3000	1,97	48	6	11,1	10,0	88,9	87,7	53,3
СКН-14КТР	2,80	2800	2,19	43	7	14,0	13,5	86,0	83,8	73,3
СКН-30КТРА	2,85	3100	1,96	41	16	28,1	27,5	71,9	70,5	1031,5

С целью придания ЭК Пк необходимых эксплуатационных свойств использовались пигменты и наполнители: оксид хрома (III) (ГОСТ 2912-79), фосфат цинка PZ-41 (Франция), кварцевую муку (ГОСТ 3077-82), тальк (ГОСТ 21234-75), оксид железа (ТУ У 24.1-32785994-005-2004).

В качестве отвердителя использовали триэтилентетрамин (ТЭТА) с Н-эквивалентом 24,4 г/экв. («Dow Chemical Comp.»). Ниже приведена его структурная формула, а в таблице 3 – основные физико-химические свойства:

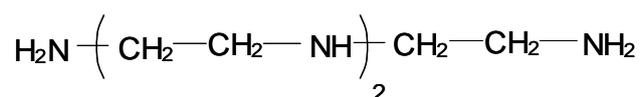


Таблица 3 – Физико-химические свойства отвердителя ТЭТА

Свойства	Значения
Внешний вид	Прозрачная, слегка окрашенная жидкость с аммиачным запахом
Плотность, г/см ³	0,980
Температура кипения, °С	277
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	31
Содержание активного вещества не менее, масс. %	98,5

2.2 Получение аддуктов бутадиенового и бутадиен-нитрильных каучуков с эпоксидной смолой ЭД-20 и эпоксидно-каучуковых композиций с различным содержанием эпоксикаучуковых аддуктов, ЭД-20 и Л 703

Известно, что эффективная модификация эпоксидных материалов достигается при использовании продуктов, реагирующих со смолой или отвердителем в процессе совмещения или отверждения с образованием привитых сополимеров [81, 120, 121]. С этой целью провели предварительную соконденсацию эпоксидной смолы и каучука по карбоксильным группам каучуков.

В литературе есть сведения, что реакция карбоксильных групп каучуков с эпоксидными группами смолы ЭД-20 медленно протекает при 80 °С. Ее можно провести за 2 часа при 160 °С [80, 121], но при таком режиме проведения процесса возможно образование разветвленных структур за счет дополнительных взаимодействий с гидроксильными группами каучуков [87]. Поэтому синтез эпоксикаучуковых аддуктов, использованных в данной работе, осуществляли при 120 °С без катализаторов при семикратном избытке эпоксидной смолы ЭД-20 до полного исчезновения карбоксильных групп по следующей схеме:

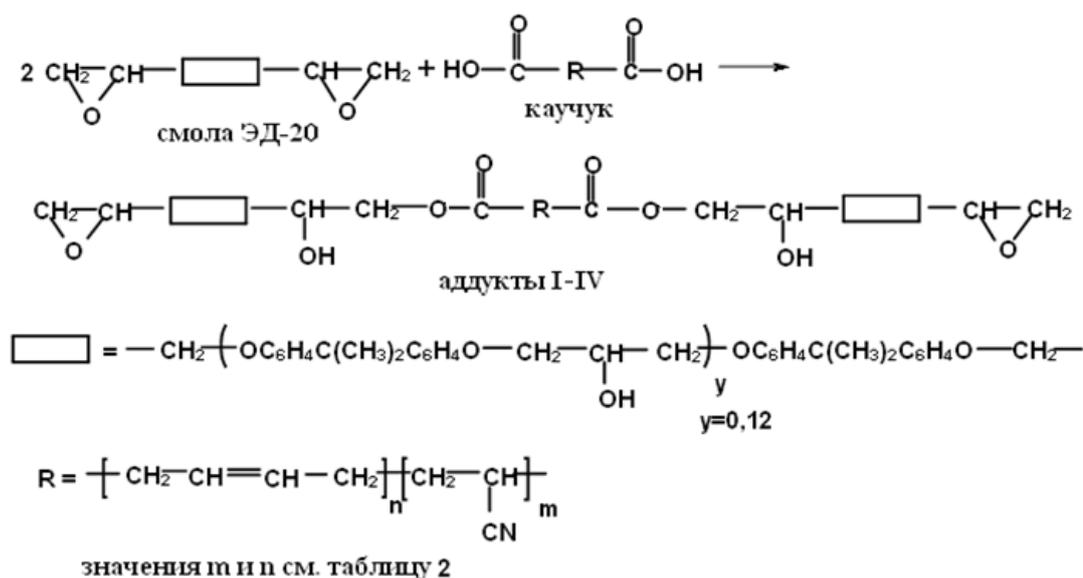


Таблица 4 – Характеристика аддуктов I–IV, полученных взаимодействием карбоксилсодержащих каучуков с эпоксидной смолой ЭД-20

Аддукт	Исходный каучук	Молекулярная масса (расчетная), \bar{M}_n	Расчетное содержание, масс. %		
			звеньев АН	1,4-бутадиеновых звеньев	эпоксидных групп
I	СКД-КТР	3200	0 (0)*	74,3 (100)*	2,7
II	СКН-10КТР	3800	8,4 (11,1)*	68,2 (88,9)*	2,3
III	СКН-14КТР	3600	10,3 (14,0)*	64,5 (86,0)*	2,4
IV	СКН-30КТРА	3900	21,7 (28,1)*	56,8 (71,9)*	2,2

* Содержание звеньев в мол. %

** Экспериментальное значение \bar{M}_n для аддукта IV – 3800, содержание эпоксидных групп – 2,5 масс. %

В результате получали растворы аддуктов I–IV в избытке эпоксидной смолы ЭД-20. Для регулирования вязкости использовали дополнительно активный разбавитель Лапроксид 703.

На основе этих растворов готовили композиции 1–6 путем введения различных количеств эпоксидной смолы ЭД-20. Состав приготовленных композиций 1–6 представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав ЭКК

№ ЭКК	*Состав ЭКК (аддукт/ЭД-20/Л 703)	Содержание эпоксидных групп в ЭКК, масс. %	Содержание звеньев АН в ЭКК, масс. %			
			I	II	III	IV
1	51,5/27,3/21,2	11,2	0	4,2	5,7	11,3
2	37,7/46,8/15,5	14,1	0	3,1	4,1	8,3
3	29,3/58,6/12,1	16,1	0	2,4	3,2	6,4
4	20,9/70,5/8,6	18,1	0	1,7	2,3	4,6
5	12,6/82,3/5,2	20,0	0	1,0	1,4	2,8
6	8,4/88,2/3,5	21,0	0	0,7	0,9	1,8

* соотношение массовых содержаний аддукт/Л 703 в композициях 1–6 постоянно и равно 2,4

2.3 Методы определения массового содержания функциональных групп в эпоксидно-каучуковых композициях

Определение массовой доли остаточных карбоксильных групп

Массовую долю карбоксильных групп, не вступивших в реакцию с эпоксидными, определяли титрованием ЭКК спиртовым раствором гидроксида калия [122].

Реактивы: спиртовой раствор гидроксида калия (по ГОСТ 24363) молярной концентрации $c(\text{КОН}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ (0,1 н.), толуол по ГОСТ 5789, ч.д.а. или хлороформ технический высший сорт по ГОСТ 20015 или фармакопейный,

индикатор фенолфталеин по ТУ 6-09-5360, спиртовой раствор которого с массовой долей 1% готовят по ГОСТ 4919.1.

Ход определения: Во взвешенную колбу, вместимостью 250 см³, вводят (1,0±0,2) г ЭКК и снова взвешивают. По разности взвешиваний вычисляют массу образца. В колбу наливают цилиндром 50 см³ толуола или хлороформа, закрывают пробкой, перемешивают до полного растворения ЭКК и титруют содержимое колбы раствором гидроокиси калия в присутствии 2–3 капель фенолфталеина до появления устойчивой в течение 50–60 с розовой окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт с теми же количествами реактивов без композиции.

Обработка результатов: Массовую долю карбоксильных групп (X₁), масс. %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 4,5}{m}, \quad (1)$$

где V₁ – объем раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование образца ЭКК, см³;

V₂ – объем раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

c – точная молярная концентрация гидроокиси калия, моль/дм³;

45 – молярная масса карбоксильной группы, г/моль;

m – масса образца ЭКК, г.

Вычисление проводят до второго десятичного знака.

Результат испытания рассчитывают как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает 0,05 масс. % при использовании толуола и 0,10 масс. % – хлороформа и округляют до первого десятичного знака.

Определение массовой доли эпоксидных групп

Массовую долю эпоксидных групп в ЭКК определяли по ГОСТ 12497-78 методом прямого визуального титрования ЭКК раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте.

Реактивы: кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61, х.ч., тетраэтиламмоний бромистый ч., хлороформ по ГОСТ 20015, высший сорт или фармакопейный, кристаллический фиолетовый (индикатор) по ТУ 6-09-4119, 0,1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

Ход определения: в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают от 0,1 до 0,2 г ЭКК и вновь взвешивают. Массу пробы вычисляют по разности двух взвешиваний. В колбу вливают цилиндром 10 см³ хлороформа и перемешивают до растворения композиции.

Затем вводят цилиндром 20 см³ ледяной уксусной кислоты, добавляют пипеткой 10 мл раствора бромистого тетраэтиламмония в уксусной кислоте (по ГОСТ 12497-78 п. 2.2) и 4–6 капель раствора кристаллического фиолетового. Содержимое колбы титруют 0,1 н. раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте до появления зеленой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт с теми же количествами реактивов без пробы.

Обработка результатов: массовую долю эпоксидных групп в каучуке X_2 в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot c \cdot 0,0043 \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

где V – объем раствора хлорной кислоты, израсходованный на титрование пробы, см³;

V_1 – объем раствора хлорной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

c – молярная концентрация раствора хлорной кислоты, моль/дм³

0,0043 – масса эпоксидных групп, г;

m – масса пробы, г.

Вычисление проводят до второго десятичного знака.

Результат испытания рассчитывают как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает 0,08 масс. %, и округляют до первого десятичного знака.

2.4 Реология эпоксидно-каучуковых композиций

Вязкость эпоксидной смолы ЭД-20, немодифицированных карбоксилсодержащих каучуков и ЭКК определяли с помощью ротационного вискозиметра «Реотест 2» [123]. Метод основан на погружении измерительного цилиндра в исследуемый материал и состоит в измерении его вращающего момента и последующем вычислении динамической вязкости.

Исследуемую композицию загружают в измерительный сосуд (наружный цилиндр) S1 и помещают ее между двумя соосными цилиндрами, присоединив измерительный сосуд к прибору с помощью зажима. Измерительное устройство соединяют с термостатом, охлаждают до нужной температуры, выдерживают при этой температуре в течение 30 мин с погрешностью не более 0,5 °С. Напряжение сдвига τ в Па рассчитывают по формуле

$$\tau = Z \cdot \alpha \quad (3),$$

где α – значения, прочтенные со шкалы прибора, дел.;

Z – константа измерительной пары, Па/дел.

Затем динамическую вязкость η в Па·с вычисляют по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4),$$

где γ - градиентом скорости сдвига, с^{-1} (значения приведены в [123]).

Динамическую вязкость ЭКК определяли при 25 ± 2 °С. Результаты представлены на рисунках 7 и 8.

Из рисунка 7 видно, что с увеличением содержания аддуктов в композициях их вязкость увеличивается, что связано с увеличением высоковязкого компонента в композициях. Это увеличение наиболее значительно в случае ЭКК 1, содержащей аддукт I (эпоксибутадиеновый), вязкость которой превышает даже вязкость ЭКК, содержащей наиболее полярный аддукт IV.

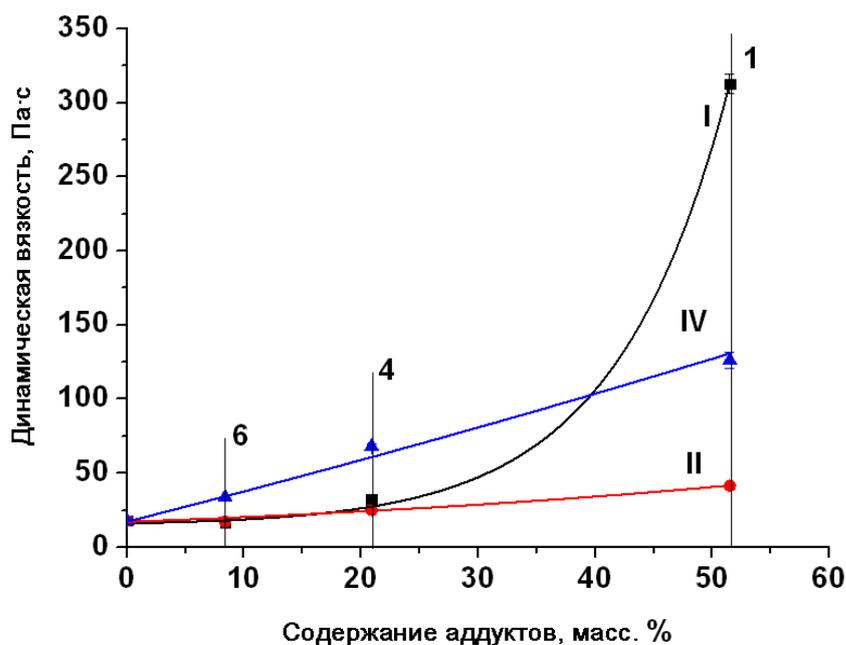


Рисунок 7 – Зависимость динамической вязкости (η) ЭКК 1, 4 и 6 от содержания (с) аддуктов I, II и IV (соотношение массовых содержаний аддукт/Л 703 в композициях постоянно и равно 2,4)

Это наглядно видно на рисунке 8, где представлена зависимость вязкости от содержания звеньев АН при сохранении постоянным состава каждой композиции (№ 1, 4 и 6). С уменьшением содержания аддукта I в композициях их вязкость существенно уменьшается и становится ниже вязкости ЭКК, содержащих аддукты II–IV. В случае композиций, содержащих аддукты II, IV, вязкость их увеличивается с возрастанием содержания звеньев АН в основной цепи молекулы, что, скорее всего, обусловлено возрастанием степени межмолекулярных взаимодействий с участием полярных звеньев АН [124].

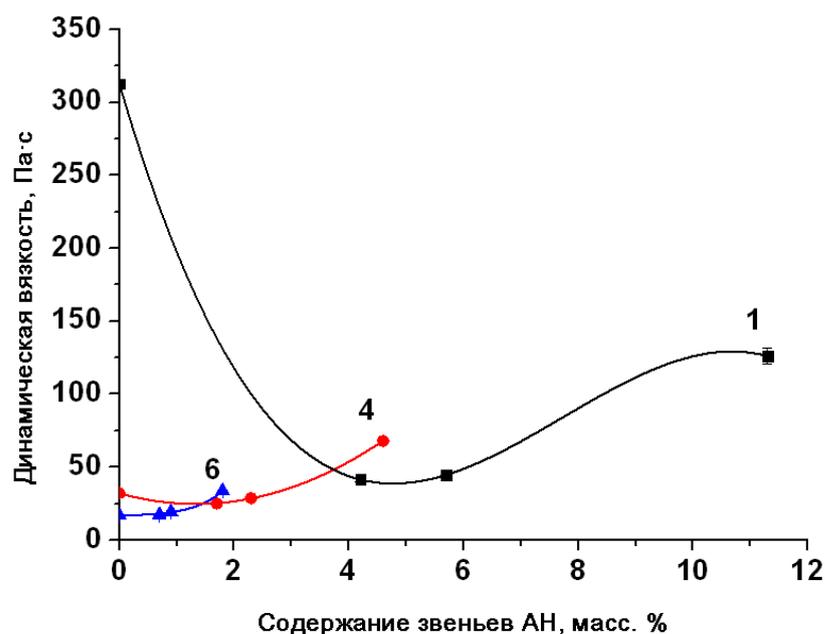


Рисунок 8 – Зависимость динамической вязкости (η) ЭКК 1, 4 и 6 от содержания в них звеньев АН

2.5 ИК-спектроскопия отвержденных и неотвержденных эпокси́дно-каучуковых композиций и их компонентов

Для изучения взаимодействия компонентов ЭКК в процессе модификации применяли метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Perkin Elmer Spectrum BX» FT-IR в тонких пленках в области от 650 до 4000 см^{-1} .

При анализе ИК спектров ЭКК до и после их отверждения ТЭТА и их компонентов определено наличие в эпоксидной смоле гидроксильных групп (3503 см^{-1}), групп CH_2 и CH_3 (2928 и 2967 см^{-1}), ароматического кольца (1607, 1582 и 1508 см^{-1}), простых эфирных групп (1182 и 1230 см^{-1}) и эпоксидных групп (914 и 827 см^{-1}) [125, 126]. На спектре карбоксилсодержащего бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-30КТРА наблюдаются полосы поглощения, приписываемые валентным колебаниям групп $\text{C} - \text{N}$ связей (2922 и 2847 см^{-1}), а также нитрильной (2237 см^{-1}) и карбоксильной группам (1713 и 1736 см^{-1}).

На ИК-спектре неотвержденной ЭКК (рисунок 9в) отсутствуют полосы поглощения, относящиеся к карбоксильной группе, исчезают и появляется полоса, приписываемая сложноэфирной группе (1738 см^{-1}). Это однозначно свидетельствует о том, что реакция модификации карбоксилсодержащего бутадиен-нитрильного каучука эпоксидной смолой прошла полностью до полного исчезновения карбоксильных групп. При отверждении ЭКК увеличивается интенсивность полосы поглощения 3386 см^{-1} , относящаяся к ОН-группам, количество которых в процессе отверждения (раскрытия эпоксидного кольца) увеличивается.

В процессе получения эпоксикаучуковых аддуктов или реакции отверждения ЭКК нитрильные группы каучука могут взаимодействовать друг с другом, а также с эпоксидными и аминными группами [127]. Из ИК-спектров можно заключить, что эти реакции практически не проходят или доля их мала, так как интенсивность полосы поглощения CN-групп в случае неотвержденный (рисунок 9в) и отвержденной (рисунок 9г) ЭКК практически не меняется.

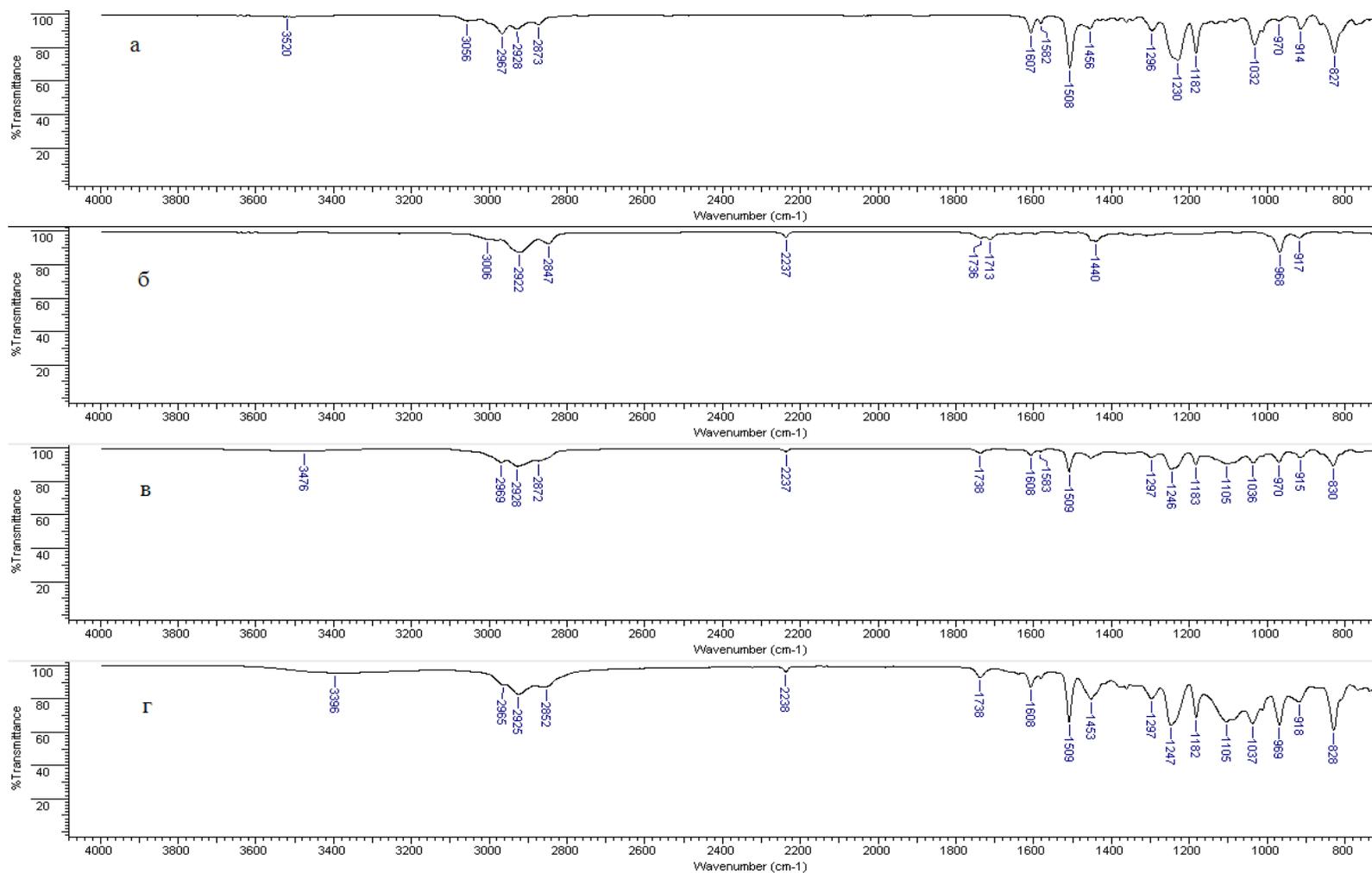


Рисунок 9 – ИК-спектры неотвержденной эпоксидной смолы ЭД-20 (а), карбоксилсодержащего бутадиен-нитрильного каучука СКН-30 КТРА (б), композиции 1, содержащей аддукт IV до отверждения (в) и после него (г)

2.6 Определение оптимального режима отверждения эпокси́дно-каучуковых покрытий

Степень отверждения Пк на основе эпоксидной смолы и ЭК Пк определяли двумя методами: путем определения содержания гель-фракции и определения конверсии эпоксидных групп методом ИК-спектроскопии.

Определение содержания гель-фракции [104]

Метод основан на способности растворимой части пленки (золь-фракции) вымываться органическим растворителем. Для определения содержания гель-фракции в покрытии использовали экстрактор Сокслета. В качестве растворителя применяли хлороформ. Процесс экстракции осуществляли в течение 5–6 часов.

Содержание гель-фракции G в масс. % в пленке рассчитывали по формуле

$$G = \frac{b}{a} \cdot 100 \quad (5),$$

где a – масса пленки до экстрагирования, г

b – масса пленки после экстрагирования, г

Определение конверсии эпоксидных групп при отверждении методом ИК-спектроскопии [128]

Количество прореагировавших эпоксидных групп (α) определяли по изменению оптической плотности аналитической полосы поглощения 920 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям эпоксидного кольца, и рассчитывали по формуле:

$$\alpha = 1 - \frac{D}{D_0} \quad (6),$$

где D – оптическая плотность аналитической полосы поглощения после отверждения;

D_0 – оптическая плотность аналитической полосы поглощения до отверждения

Для наиболее полного отверждения ЭК Пк важно определить оптимальные условия отверждения (время и температуру). Поскольку эпоксидная смола ЭД-20 подвергали модификации аддуктами I–IV и Л 703, то оптимальную температуру отверждения определяли для смолы ЭД-20 без добавления аддуктов и Л 703.

С целью определения оптимальной температуры образцы эпоксидной смолы отверждали при разных температурах (70, 80, 100, 120, 150 °С), но при одинаковом режиме отверждения (1 час).

На рисунке 10 представлены зависимости содержания гель-фракции и конверсии эпоксидных групп от температуры при постоянном времени отверждения. Из данных можно сделать вывод, что при температуре 120 °С достигнута оптимальная степень отверждения.

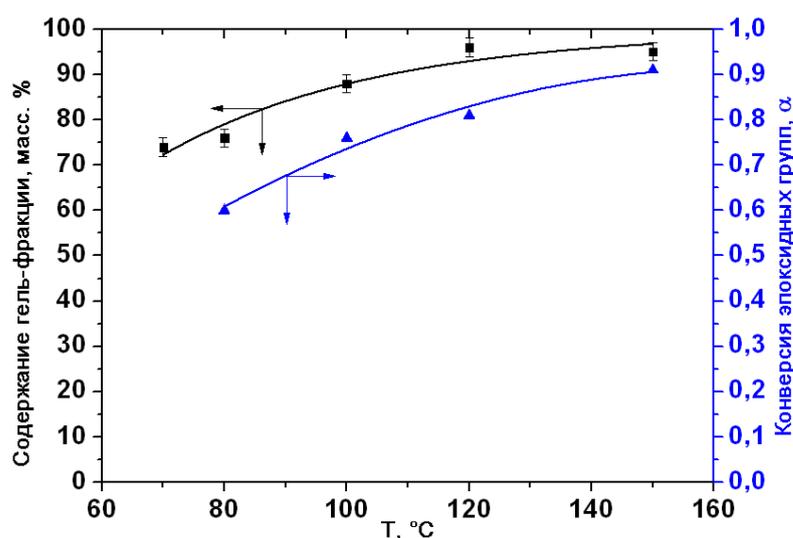
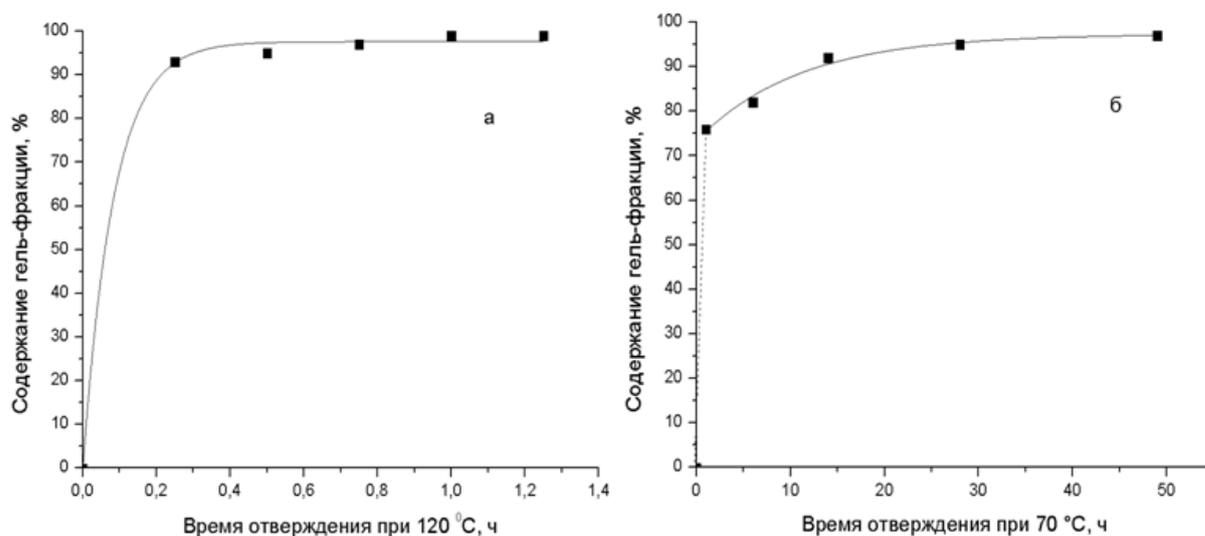


Рисунок 10 – Зависимость содержания гель-фракции и конверсии эпоксидных групп в отвержденной смоле ЭД-20 от температуры при постоянном времени отверждения (1 час)

Оптимальное время отверждения определяли для двух температур: 70 и 120 °С, поскольку в некоторых случаях для окрашиваемых изделий температура отверждения не должна превышать 70 °С.

По данным рисунка 11 можно заключить, что оптимальными режимами отверждения смолы ЭД-20 являются 1 час при 120 °С (ускоренный) и 27 часов

при 70 °С, так как при этом содержание гель-фракции достигает 99 и 95 масс. % соответственно.



а – 120 °С; б – 70 °С

Рисунок 11 – Зависимость содержания гель-фракции в Пк на основе смолы ЭД-20 от времени ее отверждения при постоянной температуре

Таблица 6 – Содержание гель-фракции ЭК Пк при режиме отверждения – 1 час 120 °С

Номер композиции	Содержание гель-фракции, масс. % / Номер аддукта			
	I	II	III	IV
1	95±2	91±2	92±2	93±2
2	96±2	94±2	93±2	94±2
3	96±2	96±2	96±2	97±2
4	97±2	98±2	98±2	98±2
5	98±2	99±1	98±2	99±1
6	99±1	98±2	98±2	99±1

При отверждении ЭКК 1–6 в течение 1 часа при 120 °С содержание гель-фракции не менее 92 масс. %, поэтому данный режим можно использовать для получения полностью отвержденных ЭК Пк.

2.7 Методы исследования физико-механических и эксплуатационных свойств отвержденных эпоксидно-каучуковых покрытий и свободных пленок

Определение толщины лакокрасочных покрытий

Толщину Пк на металлических подложках (сталь 12Х18Н10Т, алюминий, сталь 3) определяли с помощью прибора «Easy-Check FN» (Германия). Перед началом измерений прибор калибровали при помощи эталонной пластины.

Определение твердости покрытий

Твердость лакокрасочных Пк на стеклянных подложках определяли согласно ГОСТ 5233-89 с помощью твердомера маятникового 2124 ТМЛ (по Кенигу). Метод основан на измерении времени (числа) колебаний опирающегося на окрашенную поверхность маятника, за которое амплитуда колебаний уменьшится на точно установленную величину.

Определение прочности покрытий при ударе

Испытания Пк на прочность при ударе проводили по ГОСТ 4765-73 на приборе «Константа У-1А». Метод заключается в определении высоты свободного падения груза на Пк, при которой оно не растрескалось или не произошло его отслаивание от окрашиваемой поверхности.

Определение прочности при изгибе

Прочность Пк при изгибе определяли в соответствии с ГОСТ 6806-73 с помощью прибора ШГ-1. При этом испытании пластинку накладывают на стержень покрытием наружу и, плотно прижав ее, плавно сгибают пластинку вокруг него в течение 1–2 с на 180°. Суть метода заключается в определении минимального диаметра стержня, при изгибе вокруг которого на покрытии не образовались трещины и оно не отслоилось от окрашиваемой поверхности.

Определение прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве

Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве свободных пленок толщиной 1,5 мм проводили по ГОСТ 11262-80 (тип образца 1) на разрывной машине РМИ-5 при скорости деформации 200 мм/мин.

Определение адгезии покрытий

Адгезию ЭК Пк к металлическим субстратам определяли в соответствии с ГОСТ 15140-78: к нержавеющей стали определяли методом решетчатых надрезов, состоящем в нанесении на готовое лакокрасочное Пк решетчатых надрезов и визуальной оценке состояния покрытия по четырехбальной системе.

Адгезию ЭК Пк определяли также путем отслаивания алюминиевой фольги от Пк и измерения необходимого для этого усилия (в Н/м).

Определение блеска покрытий

Блеск пигментированных ЭК Пк определяли с помощью фотоблескомера ФБ-2 согласно ГОСТ 896-69. Метод основан на измерении величины фототока, возбуждаемого в фотоприемнике под действием пучка света, отраженного от поверхности испытуемого покрытия. Величину блеска лакокрасочных Пк выражают в процентах в соответствии с показаниями шкалы прибора.

Определение стойкости покрытий к статическому воздействию морской воды

Стойкость Пк к воздействию морской воды определяли в соответствии с ГОСТ 9.403-80. Метод основан на определении защитных и декоративных свойств Пк после их выдержки в течение заданного времени в искусственной морской воде (3%-ный раствор хлорида натрия в дистиллированной воде).

Определение электрических свойств покрытий

Электрическое сопротивление опытных образцов Пк проверяют мегаомметром М4100/3. При измерении отсчет производят через 1 мин после подачи измерительного напряжения. Опытный образец считают выдержавшим испытание, если электрическое сопротивление Пк не менее 40 МОм.

Электрическую прочность опытных образцов Пк проверяют на испытательной установке мощностью не менее 0,5 кВ·А. Испытательное

напряжение плавно за время от 5 до 10 с повышают от нуля или от значения, не превышающего 220 В, до 1,5 кВ. Цепь выдерживают под испытательным напряжением в течение 1 мин, затем напряжение плавно снижают до нуля.

Метод испытания покрытий на стойкость к пониженным температурам

Образцы помещают в термокамеру. Температуру в камере снижают до минус 50 °С и выдерживают образцы при этой температуре в течение 2 ч. Скорость изменения температуры в камере составляет минус 1 °С/мин.

Температуру в камере повышают до минус 2 °С и выдерживают образцы при этой температуре в течение 2 часов.

Температуру в камере повышают до комнатной, образцы извлекают, выдерживают при этой температуре в течение 2 часа и осматривают на отсутствие дефектов.

Оценку стойкости Пк в ходе испытаний производят по изменению внешнего вида визуальным осмотром согласно требованиям ГОСТ 9.407 и ГОСТ 9.908.

Метод испытания покрытий на стойкость к повышенным температурам

Температуру в термокамере повышают до плюс 40 °С и выдерживают образцы при этой температуре в течение 2 часов. Скорость изменения температуры составляет плюс 1 °С/мин. Температуру в термокамере понижают до комнатной, образцы извлекают, выдерживают при этой температуре в течение 2 часов и осматривают на отсутствие дефектов. Оценку стойкости покрытий в ходе испытаний производят по изменению внешнего вида визуальным осмотром согласно требованиям ГОСТ 9.407 и ГОСТ 9.908.

Затем образцы помещают в камеру с комнатной температурой. Температуру в камере повышают до плюс 100 °С и выдерживают образцы при этой температуре в течение 2 часов. Скорость изменения температуры в камере составляет плюс 2 °С/мин. Температуру в камере понижают до комнатной, образцы извлекают, выдерживают при этой температуре в течение 2 часов и осматривают на отсутствие дефектов. Оценку стойкости Пк в ходе испытаний производят по изменению внешнего вида визуальным осмотром согласно требованиям ГОСТ 9.407 и ГОСТ 9.908.

Испытание покрытий на устойчивость к воздействию гидростатического давления

Испытания проводили в гидравлической установке. В ней создавали давление $60 \cdot 10^5$ Па, контролируемое по манометру. Окрашенные пластины выдерживают при этом давлении 15 мин, после чего давление снижают до нуля и вновь повышают до $80 \cdot 10^5$ Па. При этом давлении пластины выдерживают 24 часа, после чего давление снижают до нуля, их извлекают из гидравлической установки. Пк проверяют на отсутствие дефектов, отслоений.

Метод термогравиметрического анализа (ТГА)

Термогравиметрические исследования отвержденных ЭК образцов определяли с помощью термогравиметрический анализатор STA-6000 фирмы Perkin Elmer в соответствии с ГОСТ 29127-91. Метод заключается в регистрации уменьшения массы вещества как функции температуры при нагревании образца от комнатной до 600 °С. Термическая стабильность оценивалась по степени и скорости потери массы при повышении температуры. Образцы представляли собой диски диаметром 6 мм и высотой 1,3 мм.

2.8 Определение терморелаксационных свойств отвержденных эпоксидно-каучуковых образцов

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Метод определения температурных релаксационных переходов с помощью ДСК заключается в измерении изменений теплового потока в зависимости от температуры с помощью прибора «Perkin-Elmer DSC-8500» в температурном диапазоне измерений от минус 80 до плюс 180 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Образцы представляли собой диски диаметром 6 мм и высотой 1,3 мм. Перед испытаниями их поместили в алюминиевые тигли и запечатали алюминиевой фольгой.

Метод динамического механического анализа (ДМА)

Температурные зависимости динамических механических характеристик определяли в температурном диапазоне измерений минус 100 ÷ плюс 250 °С при постоянной частоте 1 Гц и скорости нагрева 5 °С/мин на динамическом механическом анализаторе «Perkin Elmer DMA-8000» при деформации растяжения. Свободные пленки для определения динамических механических характеристик исходной длиной 40 мм, шириной 5 мм и толщиной 400 мкм получали на фторопластовой подложке согласно ГОСТ 14243-78 (метод 2).

Метод диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС)

Метод диэлектрической спектроскопии заключается в получении и анализе зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь отвержденных ЭК образцов от температуры.

Свободные пленки для диэлектрических испытаний толщиной 300 мкм получали на фторопластовой подложке согласно ГОСТ 14243-78 (метод 2). Из них вырезали диски диаметром 20 мм. Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в зависимости от температуры определяли в температурном диапазоне от минус 80 до плюс 230 °С при постоянной частоте измерений 110 Гц и при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин на приборе BDS-80 фирмы Novocontrol.

Релаксационные потери в твердых диэлектриках, к которым относятся эпоксидные сетчатые полимеры, обусловлены дипольной поляризацией и поляризацией, вызванной движением несвязанных зарядов (ионов). Полученные зависимости $\text{Igtg } \delta$ от T являются, таким образом, суммой потерь за счет дипольной поляризации и сквозной проводимости. Математическую обработку кривых проводили по методике фирмы Novocontrol [129]. Для того чтобы в температурном диапазоне от 40 до 230 °С выделить данные по изменению тангенса угла диэлектрических потерь за счет дипольной поляризации, которые отражают релаксационные переходы, необходимо вычесть из суммарных значений тангенса угла диэлектрических потерь значения тангенса угла диэлектрических потерь за счет сквозной проводимости. Показатели тангенса угла диэлектрических потерь за счет сквозной проводимости определяли как значения $\text{Igtg } \delta$ в точках на касательной к полученным экспериментально

графикам зависимости $\text{Igtg } \delta$ от температуры в данном температурном интервале и обозначили как $\text{Igtg } \delta \text{ lin}$. Затем значения $\text{Igtg } \delta \text{ lin}$ вычитали из значений $\text{Igtg } \delta$, полученных экспериментально. После этого были построены графики зависимости разности тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{Igtg } \delta - \text{Igtg } \delta \text{ lin}$) от температуры.

2.9 Фотоколориметрический метод определения совместимости компонентов эпоксидно-каучуковых композиций до и после отверждения

Совместимость компонентов ЭКК до и после отверждения определили путем измерения светопропускания ЭК пленок на фотоэлектрическом однолучевом колориметре КФК-2 [130].

Светофильтр для определения светопропускания подобрали следующим образом. Для всех светофильтров было определено пропускание P_k на основе трехкомпонентных ЭКК 1 и 4 с аддуктом IV в зависимости от длины волны, соответствующей максимуму коэффициента пропускания светофильтра. По полученным данным построили кривую, откладывая по горизонтальной оси длины волн, а по вертикальной оси – соответствующие значения оптической плотности ЭК пленки.

На рисунке 12 отметили участок, для которого выполняются следующие условия:

- 1 оптическая плотность имеет максимальную величину;
- 2 ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т. е. оптическая плотность мало зависит от длины волны.

Он соответствует длинам волн выше 400 нм, то есть указанные выше условия выполняются для нескольких светофильтров.

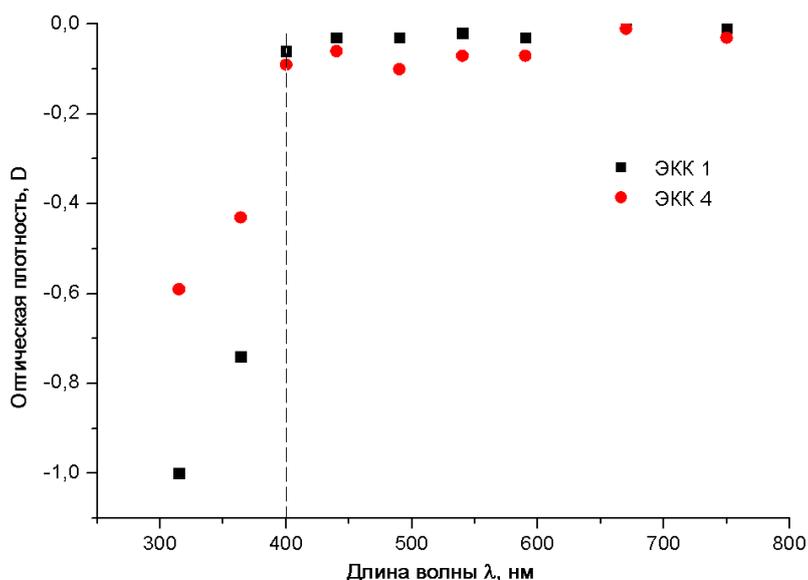


Рисунок 12 – Зависимость оптической плотности (D) Пк на основе трехкомпонентных ЭКК 1 и 4 с аддуктом IV от длины волны (λ , нм)

Затем подобрали светофильтр, для которого чувствительность колориметра выше. По данным рисунка 13 подходящим является светофильтр, максимуму коэффициента пропускания которого соответствует длина $\lambda = 440$ нм.

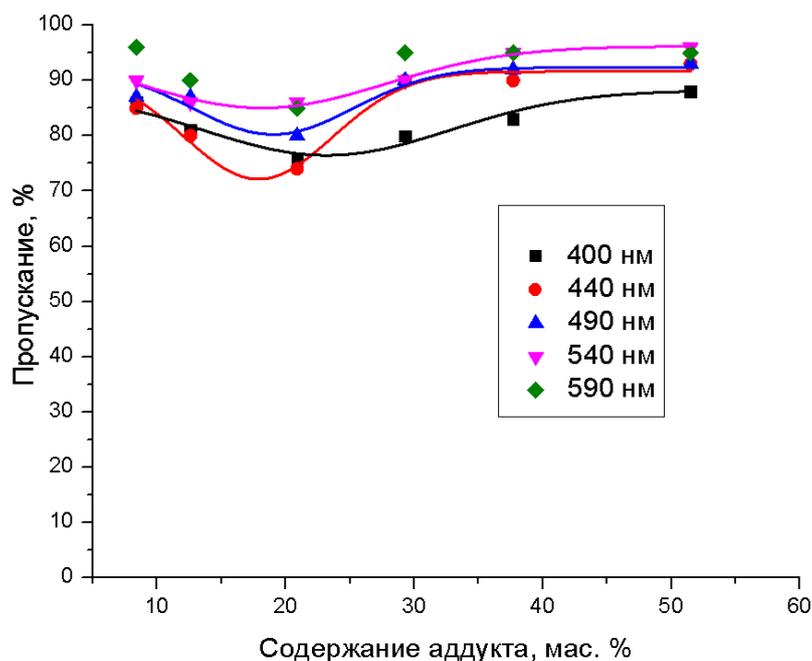


Рисунок 13 – Зависимость пропускания Пк на основе трехкомпонентных ЭКК с аддуктом IV толщиной 50 мкм от длины волны (λ , нм) и содержания аддукта

2.10 Цифровая оптическая микроскопия

Для микроскопических исследований использован аналитический комплекс на основе исследовательского оптического микроскопа марки Leica DM-2500, цветной цифровой камеры высокого разрешения марки Leica DFC-420 с охлаждением Пельтье и специализированной компьютерной станции. Исследование в режиме живого видео, захват, архивирование и количественная обработка изображений реализовано с программным обеспечением Leica Las. Для каждого препарата исследовано не менее 1000 полей зрения в режимах светлого поля, темного поля, фазового контраста и скрещенных николей в диапазоне увеличений от $\times 100$ до $\times 1100$. Образцы представляли собой вязкие жидкости (до отверждения) или свободные пленки толщиной 100 мкм. Пленки получали отслаиванием при помощи скальпеля отвержденных Пк, нанесенных аппликатором на тефлоновую, стеклянную либо алюминиевую подложки.

Режим светлого поля основан на освещении препарата пучком света перпендикулярно его поверхности и применяется для наблюдения объектов, поглощающих и рассеивающих свет, отличающихся от других элементов по показателю преломления и оптической плотности.

Режим темного поля используется для получения изображений поверхности объектов и заключается в освещении образца светом, падающим под углом к плоскости препарата. При этом лучи, зеркально отраженные от поверхности образца, в объектив не попадают. Изображение формируется за счет диффузного отражения света элементами структуры.

Режим фазового контраста позволяет получить изображения структурных элементов в образцах с близкими коэффициентами преломления плохо различимых в режиме светлого поля. Он заключается в преобразовании с помощью фазово-контрастного устройства и фазово-контрастного объектива фазовых изменений, прошедшей через объект исследования световой волны в амплитудные, хорошо различимые глазом.

Режим скрещенных николей (поляризаторов) основан на применении поляризованного света для освещения препаратов, размещении анализатора на пути световых волн, прошедших через объектив, под углом 90° по отношению к поляризатору, и предназначен для исследования структур, изменяющих состояние поляризации света и обладающих двулучепреломлением (анизотропных и кристаллических микрообъектов) [131].

Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование совместимости эпоксикаучуковых аддуктов I–IV со смолой ЭД-20 и Лапросидом 703 фотоколориметрическим методом

Из литературных данных известно, что для максимального эффекта модификации жидкий каучуковый модификатор должен выделяться при отверждении в дисперсную фазу в виде частиц с определенным размером и с узким распределением по размерам, равномерно диспергированных в эластифицированной эпоксидной матрице. Степень фазового разделения в исходных и отвержденных ЭКК можно оценить по помутнению системы путем измерения количества света, прошедшего через нее. Поэтому методом фотоколориметрии нами исследована зависимость светопропускания ЭК пленок из композиций 1–6 до и после отверждения от содержания в них аддуктов I–IV.

На рисунке 14 приведены данные по зависимости светопропускания пленок от строения аддуктов I–IV и их содержания в композициях 1–6 (состав см. таблицу 5). Для неотвержденных ЭКК 1–6, модифицированных аддуктом I, наименьшее светопропускание по сравнению с композициями 1–6, содержащими аддукты II–IV (рисунок 14а, кривая I), что может указывать на максимальную степень фазового разделения. При этом для неотвержденной композиции 4, содержащей аддукт I, светопропускание минимально по сравнению с другими композициями и составляет 78%, что может указывать на максимальную степень фазового разделения при модификации аддуктом I на основе бутадиенового каучука СКД-КТР.

Неотвержденные ЭКК 1–6, содержащие аддукт III, характеризуются светопропусканием 100% и, вероятно, являются однофазными (рисунок 14а, кривая III). Светопропускание ЭКК 1–6, содержащих аддукт IV, также не зависит от содержания аддукта, но ниже, чем в композициях, содержащих аддукт III (95%), что может быть связано с флуктуациями плотностей (рисунок 14а, кривая IV). В случае композиций 1–6, содержащих аддукт II (рисунок 14а,

кривая II), светопропускание уменьшается с уменьшением в них концентрации аддукта от 100% (композиции 1–3) до 90% (композиция 6).

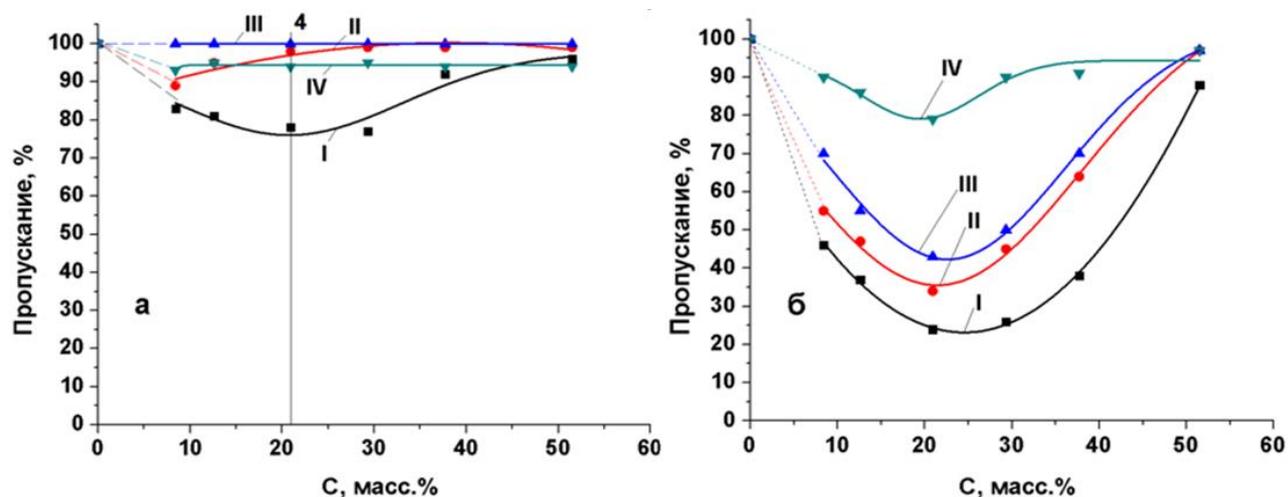


Рисунок 14 – Зависимость светопропускания от содержания (с) аддуктов I–IV в композициях 1–6 до (а) и после отверждения (б)

Во всех случаях при отверждении ЭКК на стеклянных подложках степень фазового разделения увеличивается, о чем свидетельствует сильное падение светопропускания пленок (рисунок 14б). Она максимальна для всех Пк на основе композиций 4, содержащих 20,9 масс. % аддукта. Из рисунок 14б очевидно, что светопропускание увеличивается с увеличением содержания звеньев АН в отвержденных трехкомпонентных ЭКК с 20,9 масс. % аддукта, что указывает на уменьшение степени фазового разделения.

Для дальнейших исследований влияния полярности аддуктов I–IV и присутствия Л 703 на терморелаксационные свойства и морфологию ЭК Пк были выбраны трехкомпонентные ЭКК 4, содержащие аддукты I–IV, Пк на основе которых по данным фотоколориметрии характеризуются максимальным фазовым разделением.

Были исследованы также двухкомпонентные композиции без Л 703, содержащие только аддукт (20,9 масс. %) и смолу ЭД-20 (79,1 масс. %) и без аддуктов, содержащие только смолу ЭД-20 (91,4 масс. %) и Л703 (8,6 масс. %), с целью выяснения отдельного влияния реакционноспособного разбавителя и

содержания звеньев АН в аддуктах на терморелаксационные свойства и морфологию Пк.

3.2 Исследование влияния содержания звеньев АН в аддуктах и разбавителя Л 703 на терморелаксационные свойства отвержденных эпоксидно-каучуковых Пк

3.2.1 Определение верхней температуры испытаний терморелаксационных свойств эпоксидно-каучуковых образцов методом термогравиметрического анализа (ТГА)

Для определения верхнего предела температурного диапазона исследования терморелаксационных свойств необходимо изучить термическую стабильность отвержденных ЭК образцов. В таблице 7 представлены результаты термогравиметрических исследований отвержденных образцов из трехкомпонентных ЭКК с аддуктами I или IV, а также отвержденного образца состава ЭД-20/Л 703. Отвержденный образец ЭД-20/Л 703 характеризуется только одной температурой разложения, при которой скорость разложения максимальна (370 °С). Для отвержденных ЭК систем, содержащих аддуктов I или IV, получены две температуры, при которых скорость разложения максимальна, что может свидетельствовать о том, что в них образуются две отдельные фазы.

Таблица 7 – Результаты термогравиметрических исследований ЭК образцов, содержащих аддукты I или IV

Состав образцов	Начальная температура разложения, °С	Конечная температура разложения, °С	Глубина конверсии при 500 °С, масс. % *	Температура максимальной скорости разложения, °С
ЭД-20/Л703	253	488	88 (12)	370
I/ЭД-20 /Л 703	256	498	92 (8)	374 457
IV/ЭД-20 /Л 703	256	493	90 (10)	379 414

* глубина конверсии – массовое содержание вещества, которое разложилось при температуре 500 °С, характеризует термическую стабильность образцов, в скобках – содержание остатка при данной температуре

Начальная температура разложения отвержденного образца из ЭД-20 и Л 703 составляет 253 °С, для отвержденных образцов из трехкомпонентных ЭКК с аддуктами I или IV – 256 °С. Следовательно, ЭК пленки нельзя испытывать при температуре более высокой, чем 250 °С.

3.2.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

В таблице 8 представлены данные о влиянии полярности аддуктов I–IV на температурное положение релаксационных α -переходов (температуру стеклования T_g) отвержденных Пк из двух- и трехкомпонентных ЭКК. Видно, что как присутствие Л 703, так и аддуктов влияет на терморелаксационные свойства отвержденных Пк.

Температура стеклования уменьшается в ряду отвержденных образцов без Л 703: на основе ЭД-20; ЭК Пк с аддуктом I; ЭК Пк с аддуктом IV; ЭК Пк с аддуктами II или III. Это может быть обусловлено разрыхлением структуры эпоксидной матрицы и вследствие этого повышением подвижности кинетических сегментов.

В случае аддуктов I, II, III температуру релаксационного α -перехода каучуковой фазы нельзя определить данным методом, вероятно, вследствие его низкой чувствительности.

Таблица 8 – Температуры релаксационных α -переходов* в отвержденных ЭК пленках

Аддукт	Содержание звеньев АН в композиции, масс. %	Температура стеклования T_g , °С	
		эпоксидной матрицы	каучуковой фазы
Д в у х к о м п о н е н т н а я к о м п о з и ц и я (аддукт/ЭД-20)			
I	0	114	-**
II	1,7	95	-
III	2,3	94	-
IV	4,6	106	- 23
Т р е х к о м п о н е н т н а я к о м п о з и ц и я (аддукт/ЭД-20/Л 703)			
I	0	101	-
II	1,7	95	- 48
III	2,3	не обнаружена	- 50
IV	4,6	97	- 19

* T_g отвержденных смолы ЭД-20 125 °С, Л703 минус 23 °С, композиции ЭД-20 (91,4 масс. %)/Л703 (8,6 масс. %) – 91 °С

** T_g методом ДСК не определяется

Как известно, добавление реакционноспособного разбавителя Л 703 к эпоксидной смоле приводит к изменению структуры полимерной сетки и возрастанию ее лабильности [132]. Из данных таблицы 8 видно, что для отвержденного образца из композиции (ЭД-20/Л 703) наблюдается только один релаксационный переход (91 °С) и введение Л 703 в эпоксидную смолу способствует существенному снижению температуры этого стеклообразного перехода. При отверждении Л 703 встраивается в пространственную сетку эпоксидной смолы, так как гель-фракция Пк из ЭД-20/Л 703 составляет не менее 95 масс. %.

Для отвержденных Пк из ЭКК (аддукт/ЭД-20/Л 703) наблюдается совместное влияние как аддуктов, так и разбавителя Л 703 на T_g эпоксидной матрицы. При этом она ниже на 24–30 °С, чем у Пк из смолы ЭД-20, и на 9–13 °С, чем у Пк из аддукт/ЭД-20, что обусловлено влиянием разбавителя Л 703, оказывающего более сильное пластифицирующее действие.

Из сравнения температур стеклования эпоксидной матрицы отвержденных трехкомпонентных ЭКК и двухкомпонентных композиций (ЭД-20/Л 703) (91 °С) следует, что присутствие аддуктов во всех случаях приводит к повышению T_{c2} на 4–10 °С. Наибольшее повышение T_{c2} наблюдается в случае введения аддукта I без звеньев АН.

Следует отметить, что в ряде случаев этим методом были обнаружены также T_c каучуковой фазы в низкотемпературной области (минус 19 ÷ минус 50 °С), подтверждающей гетерофазную структуру Пк.

3.2.3 Диэлектрическая релаксационная спектроскопия (ДРС)

На рисунке 15а представлена зависимость логарифма тангенса угла диэлектрических потерь от температуры (T , °С) для отвержденных пленок смолы ЭД-20 (без аддуктов и Л 703) и двухкомпонентных ЭКК с аддуктами I или IV. Как видно, для пленок на основе смолы ЭД-20 и двухкомпонентной ЭКК с аддуктом I (кривые 1 и 2), наблюдается широкий максимум при температуре минус 20 °С, который обычно относят к процессу β -релаксации эпоксидной матрицы. Исходя из литературных данных, этот процесс может быть связан с локальным движением вторичных и третичных аминогрупп, а также гидроксильных групп, возникающих в эпоксидной матрице в процессе отверждения, и/или гидроксиэфирных фрагментов эпоксидной сетки

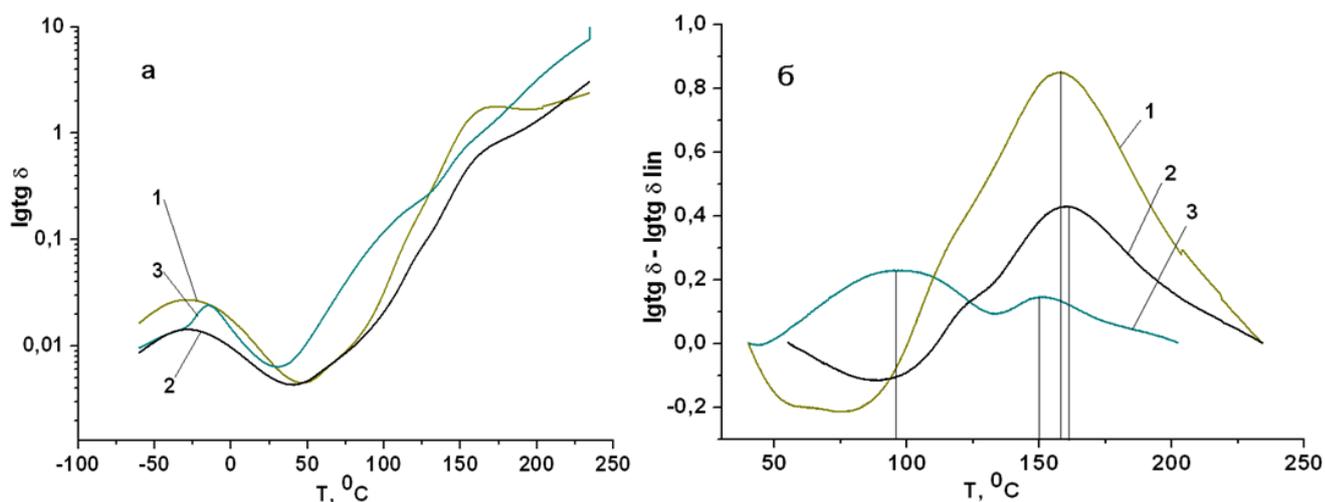
$$\text{—O—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$$

(дипольно-групповые потери) [97, 98, 133]. Интенсивность β -перехода эпоксидной матрицы в пленках двухкомпонентных ЭКК (аддукт I или IV+ЭД-20) (кривые 2 и 3) ниже, чем для пленки смолы ЭД-20 (кривая 1). Возможно, это связано с уменьшением содержания эпоксидных групп в двухкомпонентных ЭКК (18,4 масс. %) по сравнению со смолой (23 масс. %) и, следовательно, гидроксильных групп после отверждения.

В случае пленки из двухкомпонентной ЭКК с аддуктом IV наблюдается наложение более узкого пика при температуре минус 15 °С на широкий пик

β -релаксации эпоксидной матрицы (кривая 2). Этот относительно узкий пик можно отнести к α -релаксации бутадиен-нитрильного каучука (дипольно-сегментальные потери), который выделяется в отдельную фазу в матрице эпоксидной смолы в процессе отверждения. Для бутадиен-нитрильного каучука с содержанием звеньев АН 27,5 масс. % температура стеклования составляет минус 46 °С [134]. Пик α -релаксации бутадиенового каучука, не содержащего звеньев АН, на кривой не проявляется, вероятно, вследствие неполярности каучука.

В высокотемпературной области (рисунок 15б) для всех трех образцов видны четкие пики, относящиеся к α -релаксации эпоксидной матрицы. Для пленки из смолы ЭД-20 (кривая 1) этот переход относится к температуре 158 °С, для пленки из двухкомпонентной ЭКК с аддуктом I (кривая 2) – 161 °С и для пленки из двухкомпонентной ЭКК с аддуктом IV (кривая 3) – 150 °С. Интенсивность этого перехода снижается в ряду пленок на основе: ЭД-20 (без аддуктов); ЭКК (аддукт I/ЭД-20); ЭКК (аддукт IV/ЭД-20). На кривой 3 для пленки на основе ЭКК с аддуктом IV наблюдается дополнительный широкий пик при температуре 99 °С. Для отвержденной ЭК пленки, содержащей аддукт I, также виден переход при 125 °С (кривая 2). Можно предположить, что появление дополнительных релаксационных переходов относится к смешанной фазе, состоящей из сшитых макромолекул смолы и аддукта. Более низкая температура (99 °С) и более высокая интенсивность релаксационного перехода смешанной фазы, а также уменьшение температуры и интенсивности α -перехода матрицы для ЭК Пк с аддуктом IV свидетельствует о росте смешанной фазы по сравнению с ЭК Пк с аддуктом I.



Состав композиций:

1 – смола ЭД-20 (100 масс. %)

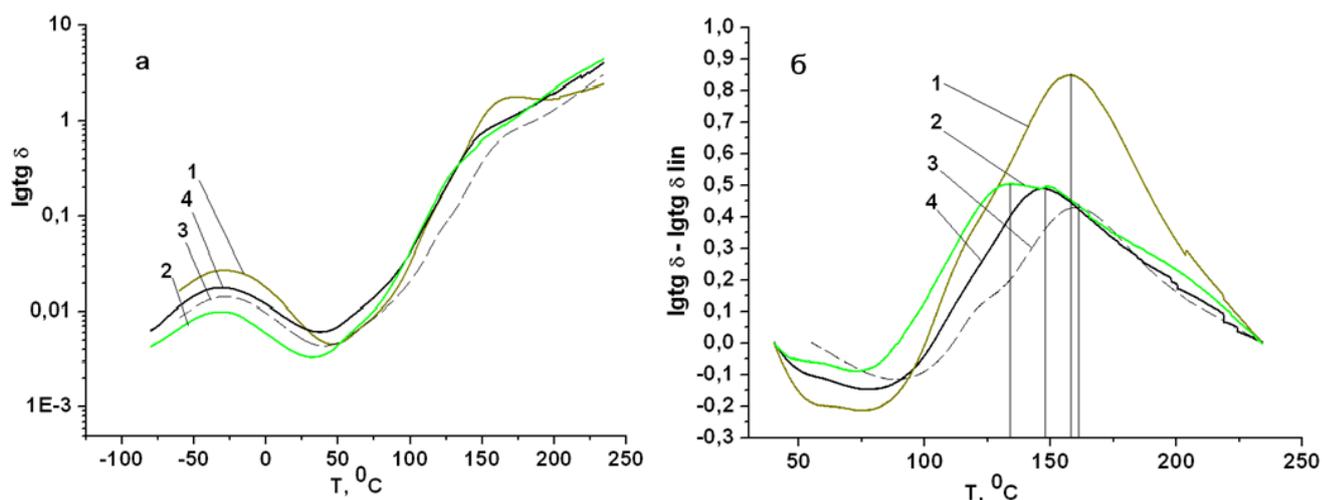
2 – ЭД-20 (79,1 масс. %) / аддукт I (20,9 масс. %)

3 – ЭД-20 (79,1 масс. %) / аддукт IV (20,9 масс. %)

Рисунок 15 – Зависимость логарифма тангенса угла диэлектрических потерь (а) и тангенса угла потерь за счет дипольной поляризации (б) для отвержденных пленок от температуры (Т, °С)

Для всех образцов (рисунок 16а) при температуре минус 29 °С наблюдается широкий пик, относящийся к β -переходу. Интенсивность β -перехода, зависящая от дипольного момента функциональных групп, их концентрации и полярности окружения, увеличивается в ряду пленок из композиций: смола ЭД-20/Л 703 (кривая 2); ЭД-20/аддукт I (кривая 3) \approx ЭД-20/аддукт I/Л 703 (кривая 4); ЭД-20 без аддуктов (кривая 1).

Введение активного разбавителя Л 703 в эпоксидную смолу приводит к появлению на кривой ДРС единственного α -перехода с более низкой интенсивностью (рисунок 16б, кривая 2), смещенного к более низкой температуре (134 °С) по сравнению с отвержденной смолой ЭД-20 без аддуктов (158 °С) (рисунок 16б, кривая 1), что согласуется с данными ДСК.



Состав композиций:

1 – смола ЭД-20 (100 масс. %);

2 – ЭД-20 (91,4 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);

3 – ЭД-20 (79,1 масс. %) / аддукт I (20,9 масс. %)

4 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт I (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %)

Рисунок 16 – Зависимость логарифма тангенса угла диэлектрических потерь (а) и тангенса угла диэлектрических потерь за счет дипольной поляризации (б) для отвержденных пленок от температуры (T , °C)

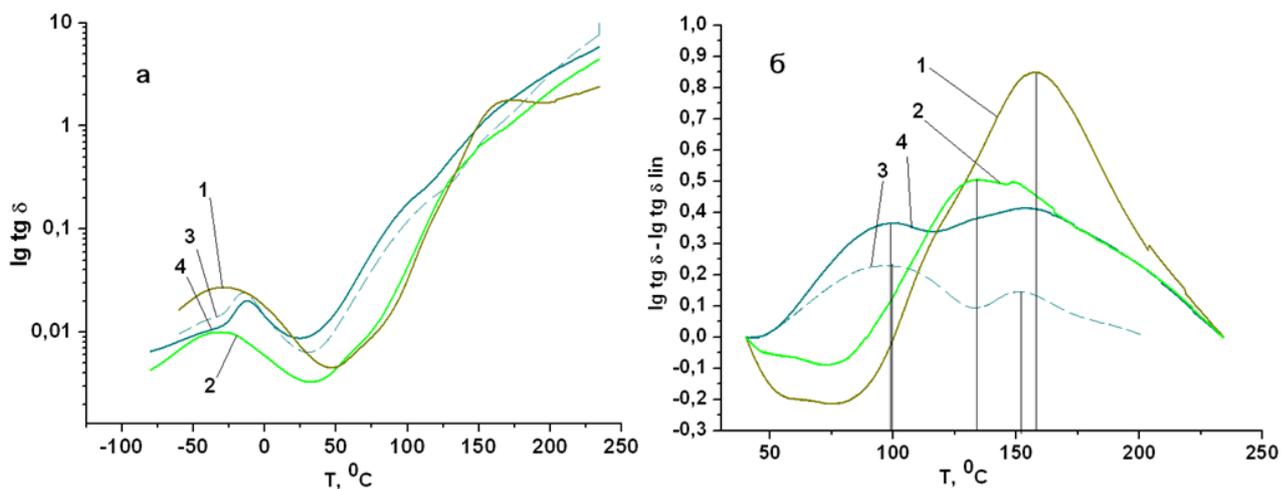
Из сравнения кривых на рисунке 16б следует, что температура α -перехода эпоксидной матрицы отвержденных пленок уменьшается в ряду

композиция	ЭД-20/аддукт I	ЭД-20	ЭД-20/аддукт I/Л 703	ЭД-20/Л 703
T_c , °C	161	158	148	134

Введение аддукта I в композицию приводит к некоторому повышению T_c эпоксидной матрицы, а Л 703 к значительному ее снижению. Значение T_c матрицы в пленке из трехкомпонентной ЭКК занимает промежуточное положение по сравнению со значениями T_c матрицы пленок составов ЭД-20/Л 703 и ЭД-20/аддукт I.

Наблюдаемые различия в температурах α -перехода матрицы свидетельствуют о разной структуре трехмерной сетки эпоксидного полимера: наиболее плотной в случае эпоксидной смолы ЭД-20, менее плотной для композиции ЭД-20/аддукт I/Л 703 и наименьшей для композиции ЭД-20/Л 703.

Как следует из рисунка 17а, для отвержденных пленок из двух- и трехкомпонентной ЭКК с аддуктом IV (кривые 3 и 4) наблюдается четкий α -переход, соответствующий каучуковой дисперсной фазе (минус 42 °С), который накладывается на β -переход эпоксидной матрицы.



Состав композиций:

1 – смола ЭД-20 (100 масс. %);

2 – ЭД-20 (91,4 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);

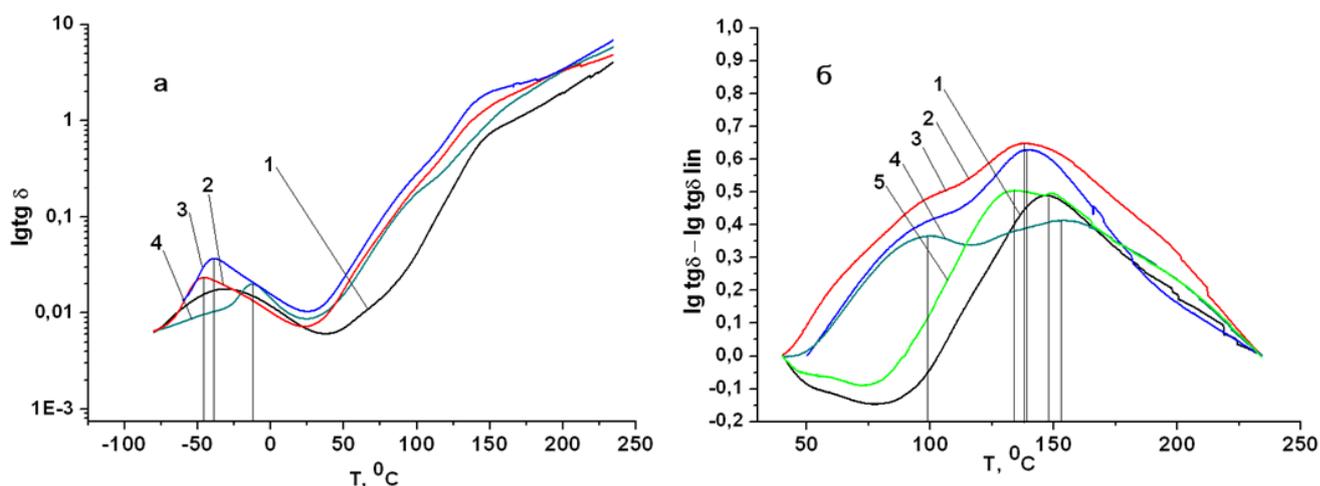
3 – ЭД-20 (79,1 масс. %) / аддукт IV (20,9 масс. %);

4 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт IV (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %)

Рисунок 17 – Зависимость логарифма тангенса угла диэлектрических потерь (а) и тангенса угла потерь за счет дипольной поляризации (б) для отвержденных пленок от температуры (T , °С)

Для отвержденной пленки состава аддукт IV/ЭД-20/Л703 (рисунок 17б, кривая 4) температуры переходов для промежуточного слоя (99 °С) и эпоксидной матрицы (153 °С) практически совпадают с теми же температурами переходов в случае отсутствия Л 703 (рисунок 17б, кривая 3).

Для выяснения влияния содержания звеньев АН на структуру и релаксационные свойства отвержденных ЭКК были сняты диэлектрические спектры пленок трехкомпонентных ЭКК с аддуктами I–IV, что позволило изменять содержание звеньев АН в пределах от 0 до 4,6 масс. % (рисунок 18а).



Состав композиций:

- 1 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт I (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);
- 2 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт II (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);
- 3 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт III (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);
- 4 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт IV (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);
- 5 – ЭД-20 (91,4 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %)

Рисунок 18 – Зависимость логарифма тангенса угла диэлектрических потерь (а) и тангенса угла потерь за счет дипольной поляризации (б) для отвержденных пленок от температуры (T , °C)

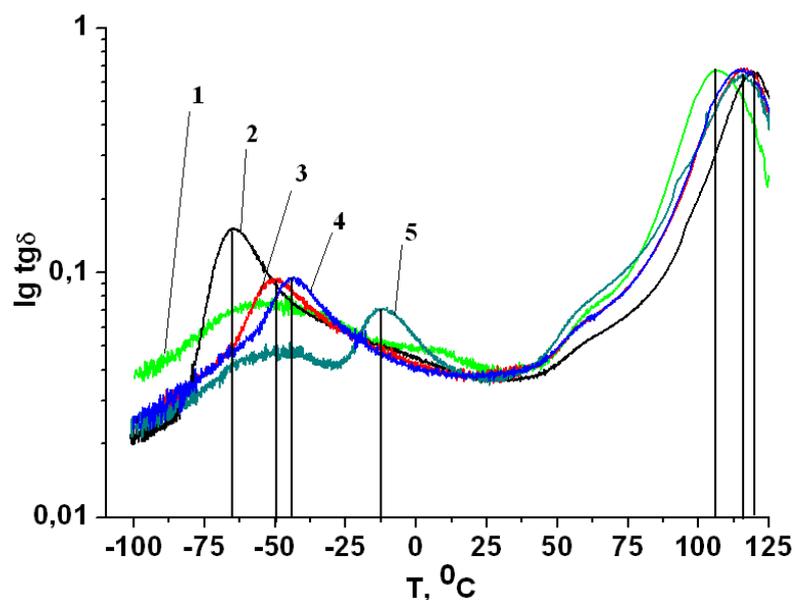
В низкотемпературной области наблюдается наложение β -переходов эпоксидной матрицы с α -переходами выделившейся в процессе отверждения каучуковой фазы (рисунок 18а). Температуры α -переходов каучуковой фазы смещаются в сторону более высоких температур с увеличением в ней содержания звеньев АН, что связано с усилением межмолекулярного взаимодействия при увеличении содержания нитрильных групп в каучуковой фазе. Для бутадиен-нитрильных каучуков с содержанием звеньев АН 10,0 и 13,5 масс. % температура стеклования составляет минус 71 и 66 °C соответственно [134]. Существенное повышение температуры α -релаксации каучуковой фазы в ЭКК по сравнению с чистыми каучуками (рисунки 15а и 18а) отмечено также другими исследователями [103, 135].

Из рисунка 18б видно, что в высокотемпературной области для пленки из трехкомпонентной ЭКК с аддуктом I (кривая 1), наблюдается только один температурный переход – α -переход эпоксидной матрицы (148 °С). В то время как для пленок трехкомпонентной ЭКК с аддуктом II или III (кривые 2 и 3), помимо α -перехода эпоксидной матрицы, можно видеть перегибы при температурах 90 и 86 °С, близкие к температуре второго перехода пленки из ЭКК с аддуктом IV при 99 °С (кривая 4). Эти перегибы, скорее всего, обусловлены образованием смешанной фазы, рост которой увеличивается, чем выше содержание звеньев АН в аддуктах. Вероятно, с усилением межфазного взаимодействия между цепями каучуковой фазы аддукта IV и эпоксидной матрицы связано и наибольшее снижение интенсивности β -переходов эпоксидной матрицы при содержании АН в композиции 4,6 масс. %, наблюдаемое на рисунке 18а, кривая 4.

По данным, полученным методами ДРС и ДСК, можно сделать выводы о влиянии аддуктов I–IV и Л 703 на температурное положение релаксационного α -перехода эпоксидной матрицы в отвержденных ЭК пленках. Вследствие наложения β -переходов эпоксидной матрицы в низкотемпературной области на α -переходы (T_c) каучуковой фазы и неполярности бутадиенового каучука методом ДРС не удастся достаточно надежно идентифицировать T_c каучуковой фазы. Поэтому исследовали отвержденные пленки трехкомпонентных ЭКК методом ДМА, позволяющим изучать терморелаксационные переходы неполярных полимеров.

3.2.4 Динамический механический анализ (ДМА)

На рисунке 19 показаны температурные зависимости логарифма тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta = E''/E'$) отвержденных пленок составов ЭД-20/Л703 (кривая 1) и аддукт/ЭД-20/Л 703 (кривые 2–5).



Состав композиций:

- 1 – ЭД-20 (91,4 масс. %) + Л 703 (8,6 масс. %);
- 2 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт I (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);
- 3 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт II (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);
- 4 – ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт III (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %);
- 5 - ЭД-20 (70,5 масс. %) / аддукт IV (20,9 масс. %) / Л 703 (8,6 масс. %)

Рисунок 19 – Зависимость логарифма тангенса угла механических потерь для ЭК пленок от температуры (Т, °С)

Исследование методом ДМА подтверждает, что все отвержденные ЭК пленки являются гетерофазными, так как на кривых 2–5 четко видны максимумы, которые соответствуют релаксационным α -переходам каучуковой фазы и эпоксидной матрицы.

Пикам на кривых 2–5 на рисунке 19 в низкотемпературной области (ниже 10 °С) соответствуют температуры стеклообразных переходов каучуковой фазы. Для отвержденных ЭК пленок, содержащих аддукты I–III (кривые 2–4), видно, что α -переходы каучуковой фазы перекрывают пики β -релаксации эпоксидной матрицы при минус 53 °С, которые отчетливо видны для пленки состава ЭД-20/Л 703 (кривая 1) и пленки состава аддукт IV/ЭД-20/Л 703 (кривая 5). В

высокотемпературной области наблюдаются пики, отвечающие релаксационным α -переходам эпоксидной матрицы.

Температура пика релаксационного α -перехода каучуковой фазы повышается от минус 65 до минус 12 °С с ростом содержания звеньев АН в аддуктах I–IV, что согласуется с результатами исследований методом диэлектрической спектроскопии. В случае ЭК пленки, содержащей аддукт IV, разность температур релаксационных α -переходов каучуковой фазы (по $\text{tg}\delta$) и температур стеклования каучуков существенно выше по сравнению с ЭК пленками, содержащими аддукты I–III (таблица 9). Такое повышение, возможно, является следствием присутствия в каучуковой фазе не только молекул аддукта, но и макромолекул эпоксидной смолы в свободном виде или сшитых. Вероятно, в процессе отверждения в Пк происходит неполное фазовое разделение.

Таблица 9 – Температуры стеклования карбоксилсодержащих каучуков (100 масс. %) с различным содержанием АН и релаксационных α -переходов каучуковой фазы в пленках из трехкомпонентных ЭКК

Содержание звеньев АН в каучуке, масс. %	Температура стеклования, °С	Температура α -перехода каучуковой фазы, °С
0	- 85	- 65
10	- 71	- 50
13,5	- 66	- 44
27,5	- 46	- 12

При температуре выше 90 °С наблюдаются также пики, отвечающие α -переходам (T_c) эпоксидной матрицы. T_c матрицы пленок композиций (аддукт/ЭД-20/Л 703) выше (115–120 °С), чем в случае композиции ЭД-20/Л 703 ($T_c = 106$ °С), достигая наибольшего значения с аддуктом I ($T_c = 120$ °С). Эти результаты согласуются с данными метода ДСК.

Таблица 10 – Температуры релаксационных α -переходов каучуковой фазы (T_1 , °С) и эпоксидной матрицы (T_2 , °С), определенные методами ДСК, ДМА и ДРС

Состав образцов	Метод определения терморелаксационных переходов					
	ДРС		ДСК		ДМА	
	T_1	T_2	T_1	T_2	T_1	T_2
ЭД-20/Л 703	-	134		91	-	106
аддукт I /ЭД-20 /Л 703	-	147	-	101	-65	120
аддукт II /ЭД-20 /Л 703	-46	138	-48	95	-50	116
аддукт III /ЭД-20 /Л 703	-39	139	-50	-	-44	116
аддукт IV /ЭД-20 /Л 703	-12	153	-19	97	-12	115

Таким образом, на основании данных, полученным методами ДСК, ДРС, ДМА (таблица 10), можно предположить, что степень фазового разделения в отвержденных ЭК пленках зависит от содержания звеньев АН в эпоксикаучуковых аддуктах и наиболее значительна в случае аддукта на основе бутадиенового каучука, не содержащего звеньев АН. Можно также предположить, что содержание звеньев АН влияет и на характер распределения реакционноспособного разбавителя Л 703 в сетчатой структуре отвержденных Пк. Для подтверждения данных выводов нами была исследована морфология неотвержденных и отвержденных Пк методом цифровой оптической микроскопии (ЦОМ).

3.3 Исследование морфологии эпоксидно-каучуковых покрытий методом цифровой оптической микроскопии

3.3.1 Исследование влияния содержания АН в композициях на морфологию эпоксидно-каучуковых покрытий

Морфология неотвержденных ЭК Пк без ТЭТА, содержащих различное количество АН, приведенная на рисунке 20, находится в полном согласии с данными по их светопропусканию (рисунок 14а).

Неотвержденные пленки из ЭКК с аддуктом I являются гетерогенными: содержат сферические и вытянутые области, различающиеся по оптической плотности, с резкими границами раздела. В случае модификации аддуктами на основе бутадиен-нитрильных каучуков неотвержденные пленки не содержат четко выраженных дисперсных образований с границами раздела, а характеризуются лишь наличием отдельных включений и флуктуаций со слабым варьированием оптических плотностей соседних участков. В ЭКК, содержащих 1,7 и 4,6 масс. % АН (аддукты II и IV), наблюдаются гетерофазные флуктуации. Причем наиболее однородными являются неотвержденные ЭК пленки с 2,3 масс. % АН (аддукт III), показавшие ранее 100% светопропускания (рисунок 14а).

Таким образом, степень неоднородности неотвержденных ЭКК с Л 703, содержащих 0–4,6 масс. % АН, увеличивается в ряду: 0 масс. % АН (аддукт I); 4,6 масс. % АН (аддукт IV); 1,7 масс. % АН (аддукт II); 2,3 масс. % АН (аддукт III).

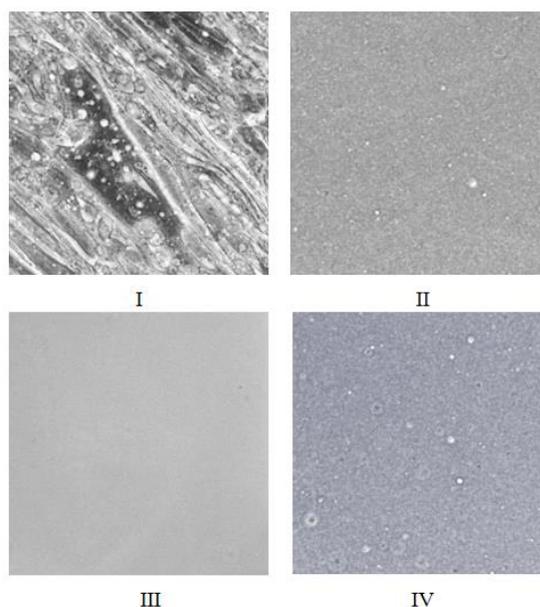


Рисунок 20 – Микрофотографии со сторонами 200 мкм, полученные в режиме фазового контраста, неотвержденных ЭК Пк с аддуктами I–IV, нанесенных на стеклянную подложку

Микроскопические исследования отвержденных ТЭТА пленок трехкомпонентных ЭКК с аддуктами I–IV проведены для трех серий покрытий, полученных на различных подложках, существенно различающихся поверхностной энергией: тефлон – 18 мН/м, стекло – 250–450 мН/м и алюминий – 1910 мН/м [136]. Как видно из микрофотографий ЭК Пк (рисунки 21–23) и таблиц 11 и 12, их морфология определяется как содержанием звеньев АН в ЭКК, так и поверхностной энергией материала подложки, на которой формируется Пк.

Таблица 11 – Размеры дисперсных образований в пленках из трехкомпонентных ЭКК с аддуктами I–IV, отвержденных на различных подложках

Тип подложки	Размеры, мкм			
	Аддукт I	Аддукт II	Аддукт III	Аддукт IV
Тефлон	1 ÷ 358	2 ÷ 48	2 ÷ 16	2 ÷ 96
Стекло	63 ÷ 337	17 ÷ 124	2 ÷ 23	0,4 ÷ 28
Алюминий	9 ÷ 252	7 ÷ 206	11 ÷ 150	7 ÷ 157

Таблица 12 - Доля дисперсных образований (об. %) в отвержденных Пк в зависимости от содержания АН в ЭКК и поверхностной энергии подложки

Содержание АН в ЭКК, масс. %	Материал подложки	
	тефлон	алюминий
0	40,0	52,7
1,7	7,8	4,8
2,3	0,4	6,1
4,6	8,8	6,5

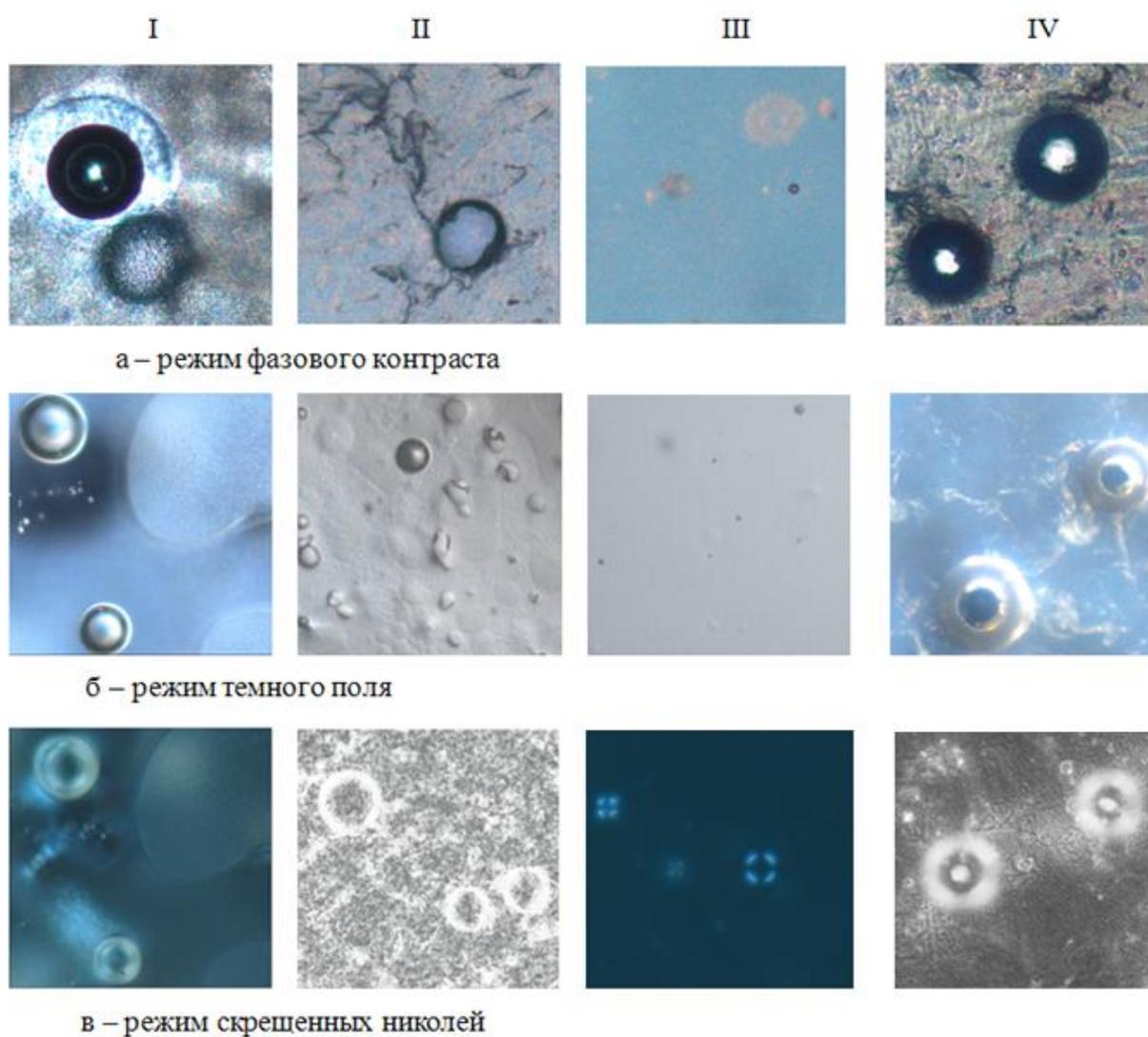


Рисунок 21 – Фрагменты микрофотографий со сторонами 200 мкм ЭК Пк, содержащих аддукты I–IV, отвержденных на фторопластовой подложке

В случае тефлоновой подложки с наименьшей поверхностной энергией прослеживается та же зависимость степени фазового разделения от содержания АН 0–4,6 масс. %, как и для неотвержденных ЭК пленок. Вероятно, влияние тефлоновой подложки на процесс фазового разделения в ЭК пленках при отверждении мало из-за ее низкой поверхностной энергии. Максимальное фазовое разделение по сравнению с ЭК Пк, содержащими АН от 1,7 до 4,6 масс. % (аддукты II–IV) обнаружено для ЭК Пк, не содержащих АН (аддукт I), что связано с термодинамической несовместимостью компонентов. Объемное содержание дисперсных образований (40,0 об. %) существенно превышает массовое содержание Л 703 и аддукта I (20,9 масс. %), что свидетельствует о сложном составе дисперсных образований. Увеличение содержания звеньев АН ведет к резкому сокращению объема дисперсных образований (таблица 12). Наиболее термодинамически совместимая неотвержденная система с 2,3 масс. % АН (ЭД-20/аддукт III/Л 703) при отверждении на фторопластовой подложке образует Пк с минимальным содержанием гетерогенных включений (рисунок 21 III).

При отверждении ЭК Пк на подложках с более высокой поверхностной энергией по сравнению с тефлоном их ориентирующее влияние проявляется более значительно (таблицы 11 и 12, рисунки 22 и 23). Изменение размеров дисперсной фазы отвержденных Пк согласуется с изменениями структуры в неотвержденных пленках: структура Пк с аддуктом III является наиболее однородной. При этом с увеличением энергетики подложки эти изменения проявляются слабее.

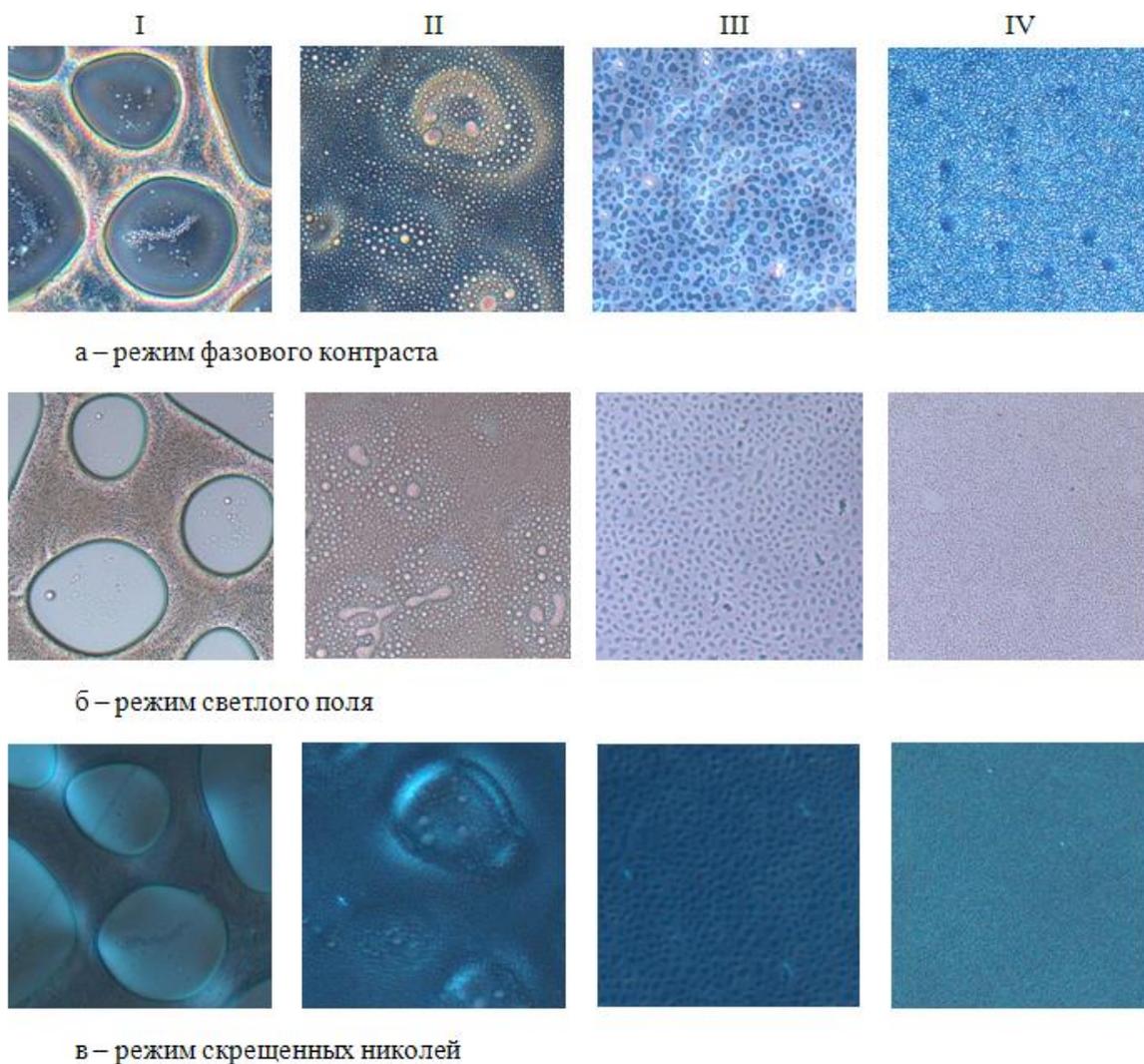


Рисунок 22 – Фрагменты микрофотографий со сторонами 200 мкм ЭК Пк, содержащих аддукты I–IV, отвержденных на стеклянной подложке

Морфологические данные показывают, что ориентирующее действие стеклянной подложки не препятствует взаимодействиям между компонентами ЭКК (рисунок 22). Для ЭК Пк, отвержденных на стеклянных подложках, размер частиц дисперсной фазы уменьшается с увеличением содержания звеньев АН. По мере увеличения полярности аддукта микрофазовое разделение в процессе формирования Пк на стекле последовательно смещается в сторону более глубоких стадий отверждения Пк. Это находится в соответствии с данными по светопропусканию отвержденных на стекле ЭК пленок (рисунок 146).

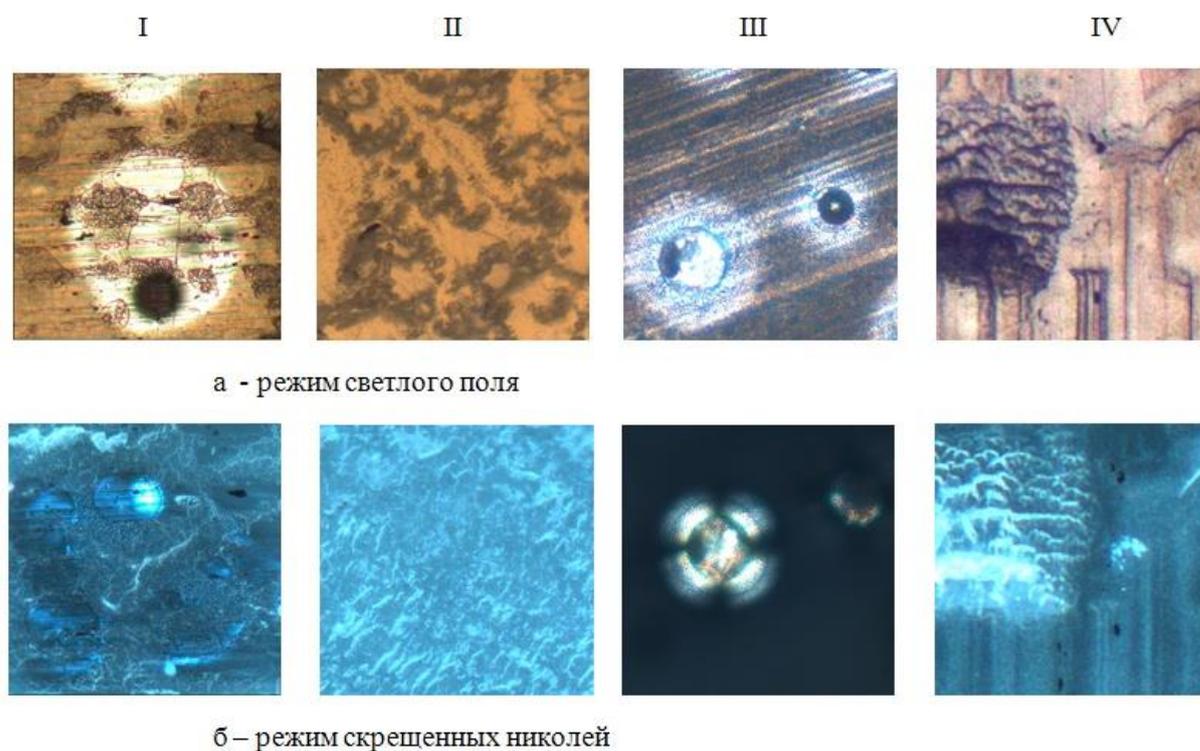
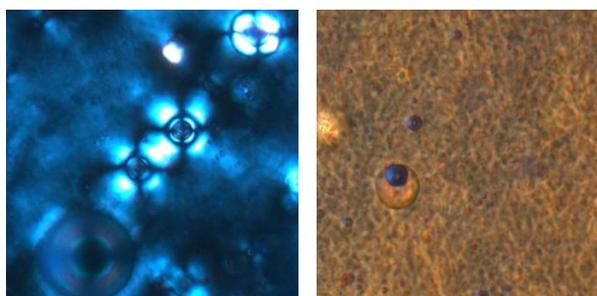


Рисунок 23 – Фрагменты микрофотографий со сторонами 200 мкм ЭК Пк, содержащих 0–4,6 масс.% АН (аддукты I–IV), отвержденных на алюминиевой подложке

В случае ЭК Пк, полученных на алюминиевой подложке, доля дисперсных образований в ЭК Пк без АН (с аддуктом I) (52,7 об. %) (рисунок 23 I) выше, чем в случае Пк на фторопластовой подложке (40,0 об. %) (рисунок 21 I). Дисперсные образования состоят из областей с четкими границами раздела и размерами в десятки и сотни микрон. Как и для Пк на основе ЭКК с 1,7–4,6 масс. % АН, полученных на фторопласте, доля дисперсных образований на порядок ниже (таблица 12, рисунок 21 II–IV). При отверждении на алюминии Пк на основе ЭКК с содержанием АН 1,7 масс. % обнаружены зоны с развитым рельефом модифицированной эпоксидной матрицы (рисунок 23 IIб). В случае Пк на основе ЭКК с содержанием АН 2,3 масс. % выделяются дисперсные образования сложного состава (рисунок 23 III а и б). Пк на основе ЭКК с 4,6 масс. % АН, полученное на алюминии, характеризуется варьированием структуры эпоксидной матрицы, модифицированной аддуктом и Л 703 (рисунки 23 IV а и б).

Содержание звеньев АН в композициях и энергетика подложки влияет на распределение реакционноспособного разбавителя Л 703 в структуре ЭК Пк. Экспериментально обнаружено, что Л 703 обладает низкой оптической плотностью и способностью к двулучепреломлению, что позволяет идентифицировать его местоположение в отвержденных пленках гетерофазной структуры по просветлению зон в режимах светлого поля и скрещенных николей. Для Пк, не содержащего аддукт (рисунок 24), эпоксидная матрица практически однородна и содержит незначительное количество включений, состоящих из реакционноспособного разбавителя и макромолекул эпоксидной смолы (рисунок 24).



а

б

Рисунок 24 – Фрагменты микрофотографий, полученных в режиме скрещенных николей (а) и фазового контраста (б) Пк без аддукта, отвержденных на тефлоне

Л 703 частично встраивается в сетчатую структуру отвержденной эпоксидной матрицы и частично располагается по границам фазово-разделенных каучуковых областей (рисунки 21 Ia, IIв, IVв; 22 I; 23 Ia, IIIа и IIIб), что определяется величиной ориентирующего действия подложек на подвижность и конформацию каждого из компонентов ЭКК. Глубина воздействия подложки на конформацию макромолекул тем больше, чем выше ее поверхностная энергия и ниже гибкость полимерной цепи [137]. С увеличением содержания АН в композициях (1,7–4,6 масс. %) количество Л 703, который во время отверждения встраивается в сетку эпоксидной матрицы, увеличивается (рисунки 23 II–IVб).

Таким образом, на морфологию ЭК Пк большое влияние оказывает как полярность аддуктов бутадиен-нитрильных каучуков, так и ориентирующее влияние подложки на процесс микрофазового разделения при пленкообразовании.

3.3.2 Исследование влияния режима отверждения на морфологию эпоксидно-каучуковых покрытий на основе композиций, содержащих 4,6 масс. % АН

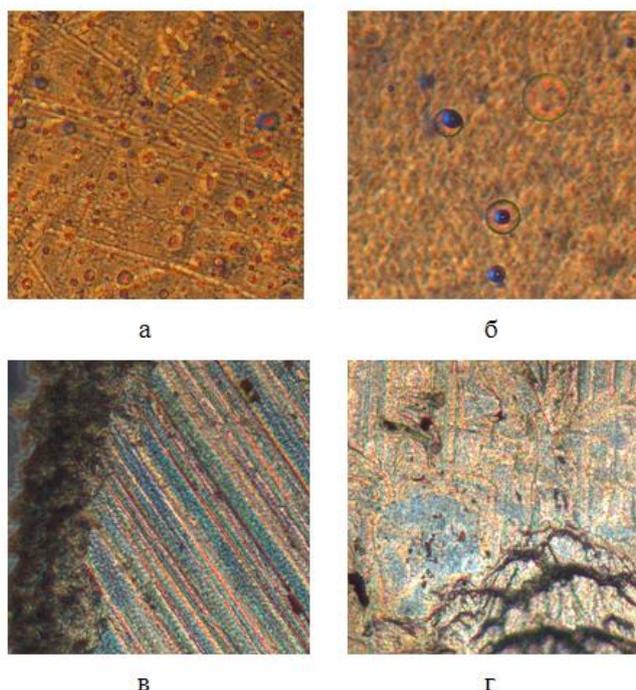
На морфологию и свойства ЭК Пк существенное влияние может оказывать режим отверждения. С целью проверки значимости этого фактора для изучаемых ЭК Пк исследованы физико-механические свойства и морфология Пк на основе ЭКК с 4,6 масс. % АН, содержащих 20,9 масс. % аддукта, отвержденных ТЭТА при двух режимах: при 120 °С в течение 1 часа и при 70 °С в течение 27 часов. Свойства полученных покрытий представлены в таблице 13. Из данных видно, что снижение температуры при увеличении времени отверждения существенно не ухудшает свойства ЭК Пк.

Таблица 13 – Физико-механические свойства ЭК Пк и свободных пленок, отвержденных при двух различных режимах

Свойства	Значение	
	1 час при 120 °С	27 часов при 70 °С
Режим отверждения	1 час при 120 °С	27 часов при 70 °С
Твердость, отн. ед.	0,75±0,04	0,63±0,04
Прочность при изгибе, мм	2	3
Прочность при ударе, см	50	50
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	1	1
Прочность при разрыве, МПа	27±2	20±2

При микроскопических исследованиях установлено, что Пк состава ЭД-20/Л 703, отвержденное на тефлоне, содержит сферическую фазу с ярко выраженными границами раздела и размерами существенно меньшими (от 0,8 до 9,9 мкм), чем в результате отверждения при повышенной температуре (120 °С) (от 1,4 до 34 мкм) (рисунки 25 а, б).

Пк трехкомпонентной ЭКК с аддуктом IV, отвержденное на алюминии при 70 °С в течение 27 часов, не содержит четко выраженных дисперсных образований и характеризуется модифицированной эпоксидной матрицей в форме полос, отражающих рельеф подложки (рисунок 25в). При этом морфологии ЭК Пк, полученных при температуре 70 °С, более однородна, чем в случае Пк, полученных при 120 °С (рисунки 25 в, г).



Составы: а, б – Пк без аддукта, отвержденное на тефлоновой подложке
 в, г – ЭК Пк на основе ЭКК с аддуктом IV, отвержденное на алюминии
 Режимы отверждения: 27 часов при 70 °С (а, в) или 1 час при 120 °С (б, г)
 Рисунок 25 – Микрофотографии со сторонами 200 мкм, полученных в режиме
 фазового контраста

Таким образом, по данным морфологических исследований можно заключить, что режим отверждения, влияющий на изменение соотношения скоростей процессов фазового разделения и формирования сетчатой структуры Пк, хотя и оказывает влияние на однородность, но принципиально не сказывается на характере морфологии отвержденных ЭК Пк.

3.4 Оценка совместимости компонентов ЭКК с помощью параметров растворимости Хансена

Из литературных данных известно, что фазовая структура Пк связана с термодинамической совместимостью компонентов. Для оценки термодинамической совместимости компонентов ЭКК использовали парциальные значения параметров растворимости, рассчитанные по методу Хансена и учитывающие три типа взаимодействия: дисперсионное (δ_D , $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$), полярное (δ_P , $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$) и водородное (δ_H , $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$) [138]. Параметры были рассчитаны методом аддитивности по теории групповых вкладов (таблица 14). Дисперсионный параметр растворимости рассчитывали по формуле:

$$\delta_D = \sqrt{\frac{(\sum \Delta V_D)^2 \cdot 4,18 \cdot 10^{-6}}{\sum \Delta V \cdot 10^{-6}}}, \quad (7)$$

где $\sum \Delta V_D$ – сумма групповых вкладов в дисперсионный параметр растворимости, кал/моль;

$\sum \Delta V$ – сумма групповых вкладов в молярный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$ (табличные значения из справочника [138])

Полярный параметр растворимости рассчитывали по формуле:

$$\delta_P = \sqrt{\frac{(\sum \Delta V_P)^2 \cdot 4,18 \cdot 10^{-6}}{\sum \Delta V \cdot 10^{-6}}}, \quad (8)$$

где $\sum \Delta V_P$ – сумма групповых вкладов в полярный параметр растворимости, $\text{см}^3/\text{моль}$;

$\sum \Delta V$ – сумма групповых вкладов в молярный объем, кал/ моль.

Водородный параметр растворимости рассчитывали по формуле:

$$\delta_{\text{H}} = \sqrt{\frac{(\sum \Delta V_{\text{H}})^2 \cdot 4,18 \cdot 10^{-6}}{\sum \Delta V \cdot 10^{-6}}}, \quad (9)$$

где $\sum \Delta V_{\text{H}}$ – сумма групповых вкладов в водородный параметр растворимости кал/ моль;

$\sum \Delta V$ – сумма групповых вкладов в молярный объем, см³/ моль

Таблица 14 – Значения групповых вкладов в парциальные параметры растворимости и молярный объем [138]

Функциональная группа	n	ΔV , см ³ / моль	$\Delta V\delta_{\text{D}}$, кал/ моль	$\Delta V\delta_{\text{P}}$, кал/ моль	$\Delta V\delta_{\text{H}}$, кал/ моль
Эпоксидная смола ЭД-20:					
-O-	4,24	3,8	0	500	450
-CH ₂ -	4,24	16,1	1180	0	0
-CH ₃	2,24	33,5	1125	0	0
>CH-	2,12	-1,0	820	0	0
Бензольное кольцо	2,24	16	250	0	0
>C<	1,12	-19,2	350	0	0
-OH	0,12	10,0	1770	700	4650
Сумма значений		172,8	10426	2204	2466
Реакционноспособный разбавитель Л 703:					
-O-	14	3,8	0	500	450
-CH ₂ -	16	16,1	1180	0	0
-CH ₃	8	33,5	1125	0	0
>CH-	12	-1,0	820	0	0
Сумма значений		572,0	38032,5	7050	6345
Аддукт I (на основе каучука СКД-КТР)					
-CH=	100	13,5	875	18	180

Продолжение таблицы 14

Функциональная группа	n	ΔV , см ³ /моль	$\Delta V\delta_D$, кал/моль	$\Delta V\delta_P$, кал/моль	$\Delta V\delta_H$, кал/моль
-CH ₂ -	108,48	16,1	1180	0	0
-COO-	2	18,0	1130	600	1250
-O-	6,48	3,8	0	500	450
-CH ₃	4,48	33,5	1125	0	0
>CH-	4,24	-1,0	820	0	0
Бензольное кольцо	4,48	16	250	0	0
>C<	2,24	-19,2	350	0	0
-OH	2,24	10,0	1770	700	4650
Сумма значений		3354,1	232152	7808	33832
Аддукт II (на основе каучука СКН-10КТР)					
-CH=	96	13,5	875	18	180
-CH ₂ -	110,48	16,1	1180	0	0
-COO-	2	18,0	1130	600	1250
-CN	6	24,0	1600	4000	500
>CH-	10,24	-1,0	820	0	0
-O-	6,48	3,8	0	500	450
-CH ₃	4,48	33,5	1125	0	0
Бензольное кольцо	4,48	16	250	0	0
>C<	2,24	-19,2	350	0	0
-OH	2,24	10,0	1770	700	4650
Сумма значений		3470,3	245532	31736	36112
Аддукт III (на основе каучука СКН-14КТР)					
-O-	6,48	3,8	0	500	450
-CH ₂ -	101,48	16,1	1180	0	0
-CH ₃	4,48	33,5	1125	0	0

Продолжение таблицы 14

Функциональная группа	n	ΔV , см ³ /моль	$\Delta V\delta_D$, кал/моль	$\Delta V\delta_P$, кал/моль	$\Delta V\delta_H$, кал/моль
>CH-	11,24	-1,0	820	0	0
Бензольное кольцо	4,48	16	250	0	0
>C<	2,24	-19,2	350	0	0
-OH	2,24	10,0	1770	700	4650
-CH=	86	13,5	875	18	180
-COO-	2	18,0	1130	600	1250
-CN	7	24,0	1600	4000	500
Сумма значений		3213,4	228582	35556	34812
Аддукт IV (на основе каучука СКН-30КТР)					
-O-	6,48	3,8	0	500	450
-CH ₂ -	106,48	16,1	1180	0	0
-CH ₃	4,48	33,5	1125	0	0
>CH-	20,24	-1,0	820	0	0
Бензольное кольцо	4,48	16	250	0	0
>C<	2,24	-19,2	350	0	0
-OH	2,24	10,0	1770	700	4650
-CH=	82	13,5	875	18	180
-COO-	2	18,0	1130	600	1250
-CN	16	24,0	1600	4000	500
Сумма значений		3446,9	252762	71484	38592

В таблице 15 приведены рассчитанные по формулам (7)–(9) парциальные значения параметров растворимости и параметры растворимости Хансена (δ_{HSP} , $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$), рассчитанные по формуле:

$$\delta_{\text{HSP}} = \sqrt{(\delta_{\text{D}})^2 + (\delta_{\text{P}})^2 + (\delta_{\text{H}})^2} \quad (10)$$

Из данных рисунка 26 и таблицы 15 видно, что различия в значениях полярных составляющих параметра растворимости Хансена (δ_{HSP}) значительно больше, чем у смолы ЭД-20 и аддуктов II–IV, несмотря на близкие скалярные значения параметра Хансена, что указывает на меньшую совместимость аддукта I в композиции. В случае ЭКК с аддуктом III различия в значениях полярной составляющей аддукта III с Л 703 сравнительно меньше по сравнению с аддуктами II и IV.

Таблица 15 – Параметры растворимости компонентов композиций

Компонент	δ_{D} , $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$	δ_{P} , $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$	δ_{H} , $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$	δ_{HSP} , $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$
ЭД-20	15,9	7,3	7,7	19,1
Л 703	16,7	7,2	6,8	19,4
аддукт I (0)*	17,0	3,1	6,5	18,5
аддукт II (8,4)	17,2	6,2	6,6	19,4
аддукт III (10,3)	17,2	6,8	6,7	19,7
аддукт IV (21,7)	17,5	9,3	6,8	20,9

* в скобках указано содержание АН в аддуктах, масс. %

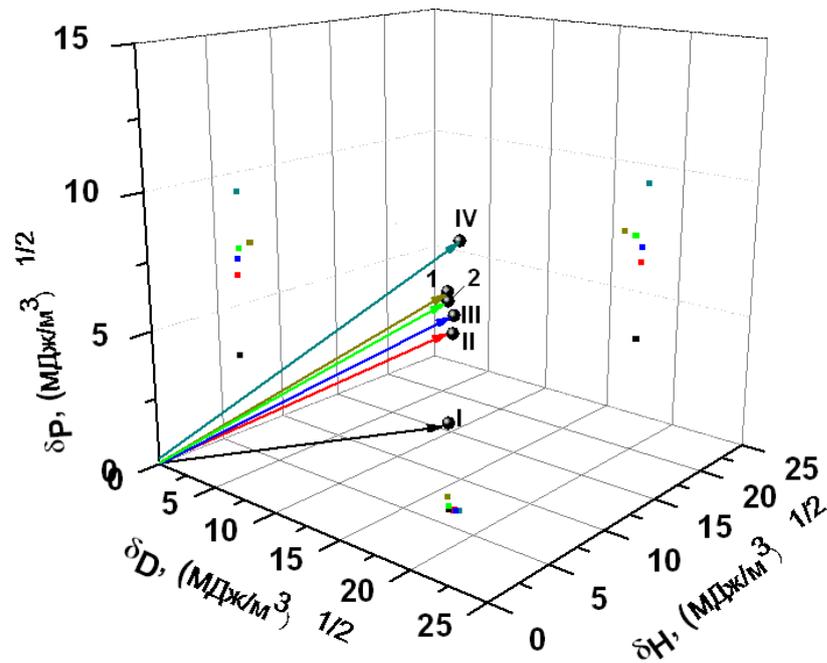


Рисунок 26 – Параметры растворимости компонентов исследуемых композиций: смолы ЭД-20 (1), Л 703 (2), аддуктов I–IV

Разность между ПР по Хансену ($\Delta\delta$, $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$) рассчитывали по формуле

$$\Delta\delta = \sqrt{(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2} \quad (11)$$

Из данных таблицы 16 можно заключить, что значительная гетерогенность ЭКК с аддуктом I и Пк на их основе (рисунок 5а I), вероятно, обусловлена существенными различиями между ПР по Хансену для аддукта I с ЭД-20 (4,5) и Л 703 (4,9). В случае ЭКК с аддуктом III разница между векторами ПР для аддукта III с ЭД-20 (1,7) и Л 703 (0,7) сравнительно минимальна, что объясняет ее однородность и Пк на ее основе. Вероятно, это и обуславливает флуктуации концентраций в неотвержденных ЭК Пк (рисунки 23 II, IV) и значительную гетерогенность неотвержденного ЭК Пк, содержащего аддукт I (рисунок 23 I).

Таблица 16 – Разность между параметрами растворимости аддуктов I–IV с ЭД-20 и Л703*

Аддукт	$\Delta\delta, (\text{МДж/м}^3)^{1/2}$	
	Аддукт/ЭД-20	Аддукт/Л 703
I	4,5	4,1
II	2,0	1,1
III	1,7	0,7
IV	2,7	2,2

* разность между параметрами растворимости ЭД-20 и Л 703 равна 1,2 $(\text{МДж/м}^3)^{1/2}$

3.5 Разработка пигментированной эпоксидно-каучуковой композиции для защиты от коррозии изделий, эксплуатирующихся в морской среде

3.5.1 Влияние содержания эпоксикаучуковых аддуктов и звеньев АН в ЭК покрытиях на их физико-механические свойства

С целью определения оптимального соотношения компонентов в работе исследовано влияние состава исходных композиций на физико-механические свойства лаковых Пк (таблица 17 и рисунки 27–29).

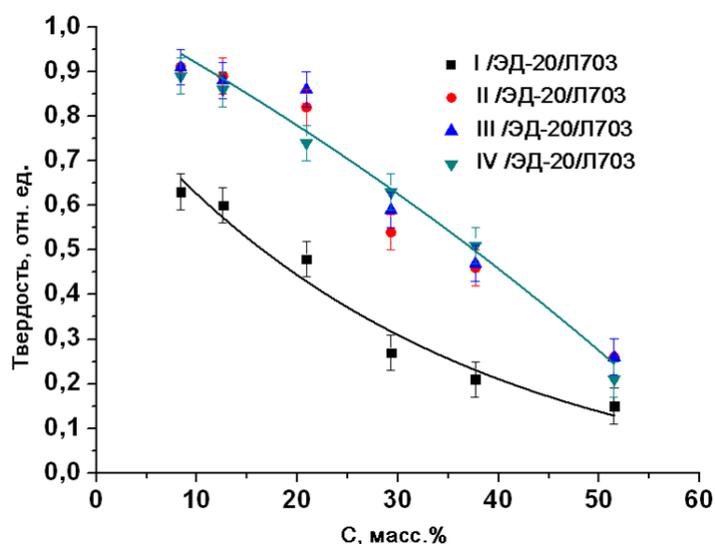


Рисунок 27 – Влияние содержания эпоксикаучуковых аддуктов в композициях на твердость ЭК Пк

На рисунке 27 представлена зависимость твердости ЭК Пк от содержания аддуктов. С уменьшением содержания аддуктов II–IV в композициях 1–6 с 51,5 до 8,4 масс. % увеличивается твердость Пк от 0,2 до 0,9 отн. ед. В случае ЭК Пк, содержащих аддукт I без АН, независимо от его содержания в Пк, твердость ниже, чем для ЭК Пк, содержащих АН.

Данные на рисунке 28 показывают влияние содержания звеньев АН в ЭКК на твердость покрытий на их основе. При содержании аддукта в ЭКК 37,7–29,3 масс. % наблюдается некоторое увеличение твердости с ростом концентрации звеньев АН в Пк. При дальнейшем уменьшении содержания аддуктов I–IV в композициях (20,9–8,4 масс. %) видна немонотонная зависимость твердости от концентрации звеньев АН: вначале резкое увеличение твердости с ростом концентрации АН в Пк, а затем ее постепенное уменьшение.

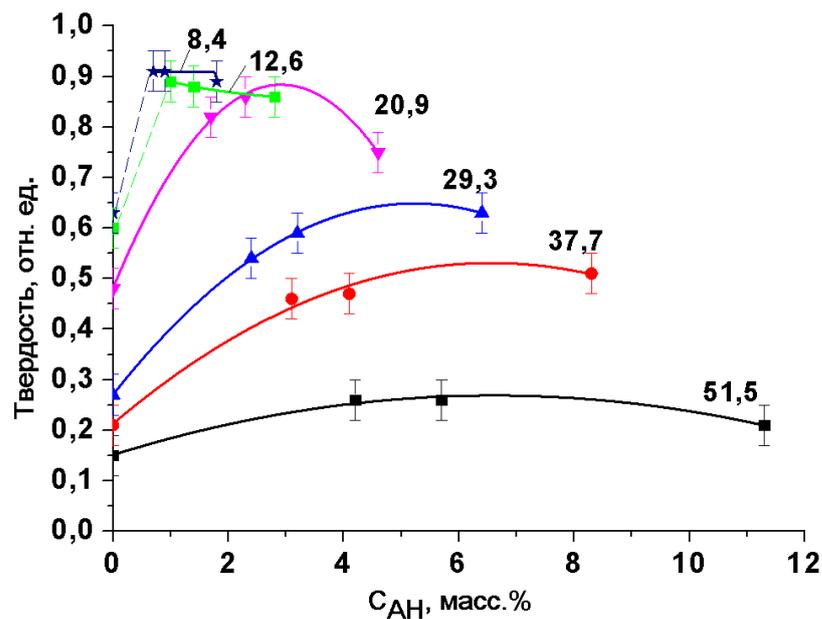


Рисунок 28 – Влияние содержания эпоксикаучуковых аддуктов в композициях на твердость ЭК Пк (рядом с кривыми указано содержание аддуктов в ЭКК, масс. %)

Вероятно, твердость Пк зависит от размера частиц дисперсной фазы: с уменьшением размера частиц твердость увеличивается до определенного предела. В случае ЭК Пк без АН твердость составляет 0,6 отн. ед. при размере частиц в Пк 63,0–336,7 мкм. С увеличением содержания АН в ЭКК (2,3 масс. % АН) твердость

Пк существенно увеличивается до 0,9 отн. ед. При этом размер частиц уменьшается: для Пк на основе ЭКК с 1,7 масс. % АН (аддукт II) – до 17,0–124,0 мкм, для Пк на основе ЭКК с 2,3 масс. % АН (аддукт III) – до 1,6–22,5 мкм. При дальнейшем увеличении содержания АН в ЭКК до 4,6 масс. % твердость Пк уменьшается до 0,7 отн. ед., а размер частиц до 0,4–28,0 мкм.

Как видно из таблицы 17, при содержании аддуктов II–IV в Пк в пределах от 8,2 до 20,9 масс. %, сохраняется высокая прочность Пк при ударе, которая выше, чем прочность при ударе Пк, содержащих аддукт I без звеньев АН. Повышение концентрации аддуктов I–IV свыше 20,9 масс. % приводит к ухудшению ударопрочности в 2,5–3 раза, что, вероятно, связано с различной морфологией отвержденных Пк.

Независимо от содержания звеньев АН в аддуктах II–IV, при содержании их в ЭКК в пределах от 51,5 до 20,9 масс. % адгезионная прочность и прочность при изгибе сохраняются на высоком уровне. Для Пк, содержащих аддукт I в пределах от 51,5 до 20,9 масс. %, адгезионная прочность также высока, при этом прочность при изгибе хуже в 1,5 раза по сравнению с Пк, содержащими аддукты II–IV. При меньшей концентрации аддуктов I–IV (8,4–12,6 масс. %) наблюдается существенное ухудшение прочности при изгибе и адгезии в 1,5–2 раза, что, вероятно, может быть обусловлено образованием более густосетчатой структуры отвержденного Пк при увеличении содержания эпоксидной смолы в композициях.

Таблица 17 – Влияние содержания эпоксикаучуковых аддуктов и звеньев АН в ЭКК на прочность лаковых Пк при ударе и изгибе и адгезии к стали марки 12Х18Н10Т

№ ЭКК	Прочность при ударе, см / Аддукт				Прочность при изгибе, мм / Аддукт				Адгезия, балл / Аддукт			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
1	15	15	15	20	2	2	2	2	1	1	1	1
2	20	15	15	40	2	2	2	2	1	1	1	1
3	20	30	20	50	3	2	2	2	1	1	1	1
4	30	50	50	50	3	2	2	2	1	1	1	1
5	40	50	50	50	4	3	3	3	3	3	3	3
6	40	50	50	50	4	4	4	4	3	3	3	3

На рисунке 29 представлены данные о влиянии содержания аддуктов I, III и IV на прочностные характеристики отвержденных свободных ЭК пленок. Видно, что при увеличении содержания аддуктов I, III и IV в свободных пленках до 51,5 масс. % их прочность при разрыве уменьшается, а относительное удлинение существенно возрастает. Обращает внимание тот факт, что значительное влияние на физико-механические свойства свободных ЭК пленок оказывает присутствие звеньев АН. Независимо от содержания аддукта, прочность при разрыве ЭК свободных пленок, содержащих аддукт III и IV, существенно выше, чем в ЭК пленках без звеньев АН.

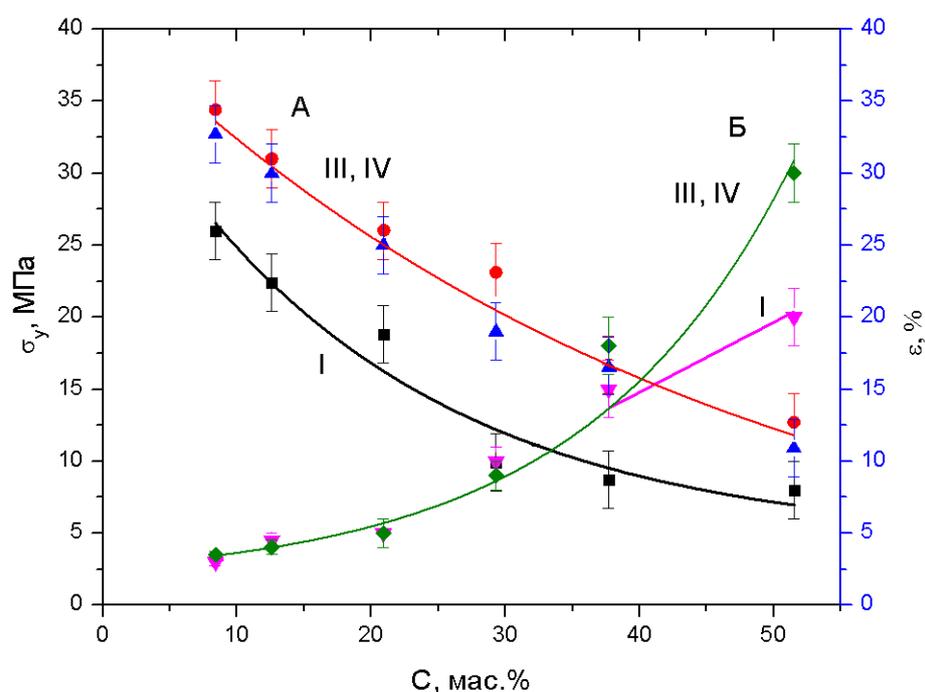


Рисунок 29 – Зависимость прочности при растяжении σ_y (А) и относительного удлинения ε (Б) при разрыве свободных ЭК пленок от содержания аддуктов I, III и IV

Из данных таблицы 17 и рисунков 27–29 можно заключить, что отвержденные Пк на основе ЭКК № 4 обладают наилучшим сочетанием прочности, твердости и эластичности. При этом свойства Пк, содержащих аддукты II–IV, выше, чем у Пк с менее совместимым аддуктом I.

Пигментированные композиции разрабатывали на основе трехкомпонентной ЭКК, содержащей 20,9 масс. % аддукта IV. Выбор аддукта обусловлен тем, что адгезия Пк, содержащих аддукт IV (500 Н/м), определенная более чувствительным методом отслаивания, больше, чем у Пк с аддуктами II и III (100–300 Н/м).

3.5.2 Определение оптимального объемного содержания пигментов и наполнителей в пигментированной эпоксидно-каучуковой композиции

Как известно, в ЛКМ для защиты от коррозии широко применяются пигменты и наполнители, повышающие антикоррозионные свойства покрытий на их основе, а также придают покрытиям определенный цвет, повышают прочность материалов и их адгезию к материалу подложки.

Вместе с тем пленкообразователь может под действием сил межмолекулярного притяжения адсорбироваться на поверхности пигментов и наполнителей, а также химически с ней взаимодействовать, что может привести к уменьшению подвижности сегментов макромолекул. Для разработки рецептуры пигментированного ЛКМ важно определить оптимальное ОСП для достижения высоких защитных, электроизоляционных и прочностных свойств Пк.

На рисунке 30 представлены данные по физико-механическим свойствам пигментированных ЭК Пк и пленок, состав которых указан в таблице 18. Из этих данных можно заключить, что оптимальным ОСП в данном случае является 10 об. %, так как при этом содержании достигается оптимальный баланс прочности, твердости и эластичности. Выше этого ОСП показатели Пк начинают ухудшаться.

Таблица 18 – Состав пигментированных ЭКК, содержащих 20,9 масс. % аддукта IV

Компонент	ОСП, об. %					
	5	10	15	20	25	30
Пленкообразователь	86,4	76,1	67,2	58,6	51,5	45,2
Оксид хрома (III)	2,1	3,7	5,0	6,4	7,4	8,4
Тальк	2,3	4,0	5,5	7,0	8,1	9,2
Фосфат цинка	4,4	7,7	10,6	13,3	15,7	17,7
Кварцевая мука	2,6	4,6	6,3	8,0	9,4	10,6
Оксид железа	2,2	3,9	5,3	6,7	7,9	8,9
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

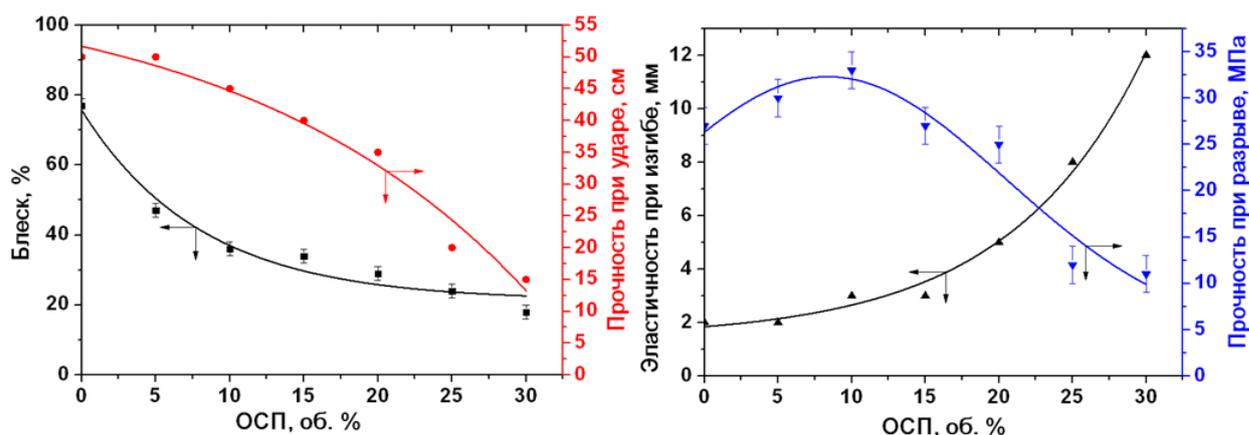


Рисунок 30 – Зависимость блеска и физико-механических свойств пигментированных Пк, содержащих аддукт IV, от объемного содержания пигментов и наполнителей (ОСП, об. %)

На рисунке 31 представлены данные, характеризующие влияние пигментов и наполнителей при их ОСП = 10 об. % на терморелаксационные свойства эпоксидно-каучукового пленкообразователя. Видно, что введение пигментов и наполнителей в ЭКК приводит к смещению температурного положения α -перехода эпоксидной матрицы в сторону более высоких температур по сравнению с непигментированной ЭКК.

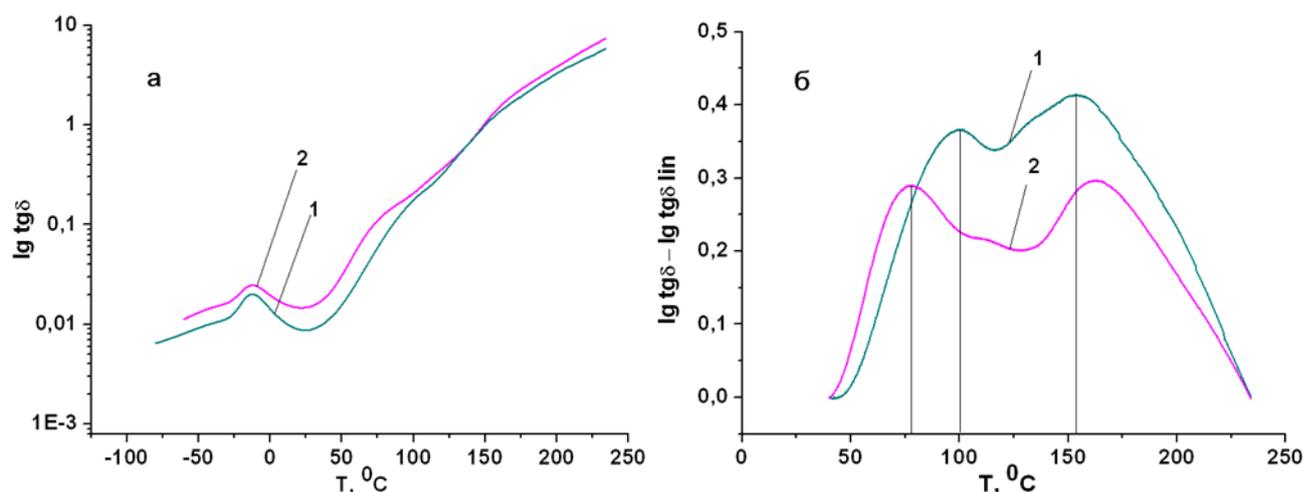


Рисунок 31 – Зависимость логарифма тангенса угла диэлектрических потерь (а) и тангенса угла потерь за счет дипольной поляризации (б) от температуры (Т, °С) для лаковых (1) и пигментированных (2) ЭК Пк, содержащих аддукт IV

Вероятно, повышение температуры α -перехода эпоксидной матрицы связано с уменьшением сегментальной подвижности эпоксидной матрицы вследствие взаимодействия с частицами пигментов и наполнителей. Эти результаты согласуются с известными данными по терморелаксационным свойствам пигментированной ЭКК, содержащей оксид хрома и диоксид титана [139]. Возможно, этим обусловлено некоторое ухудшение физико-механических свойств пигментированных Пк, особенно при превышении критического ОСП (КОСП).

Лаковые ЭК Пк с содержанием АН 4,6 масс. % и пигментированные Пк были испытаны на коррозионную стойкость при воздействии искусственной морской воды (3%-ный раствор хлорида натрия) на стали 3 в течение 90 суток и на стали 12Х18Н10Т в течение 360 суток.

После окончания испытаний внешний вид Пк практически без изменений: блеск визуально не изменился, побеления, отслаивания и появления пузырей не наблюдается. Состояние металлической подложки стали 3 под пигментированным Пк практически не изменилось (рисунок 32а) по сравнению с неокрашенной и неиспытанной пластиной (рисунок 32б). Незащищенная пластина из стали 3

покрылась практически равномерным слоем ржавчины уже за 2 суток испытаний (рисунок 32в).

а б в г



а – образец с пигментированным Пк, после испытаний в течение 90 суток; б – исходный образец без Пк до испытаний; в – образец без Пк после испытаний в течение 2 суток

Рисунок 32 – Фотографии поверхности стали 3

Защитное Пк на основе разработанной пигментированной ЭКК испытано на электроизоляционную стойкость, устойчивость к гидростатическому давлению и воздействию климатических условий (приложение А, образец № XVI).

Антикоррозионные Пк, успешно выдержавшие предварительные физико-механические, механо-климатические и электрические испытания, были нанесены на металлические пластины, покрыты сверху антиобрастающим составом и подвергнуты натурным испытаниям в Белом и Черном морях (приложение, образцы № XVI, XVIIА).

Пк на основе разработанной пигментированной ЭКК с ОСП 10 об. % обладают высоким уровнем изоляционных свойств, а также стойкостью к морской воде, высокому гидростатическому давлению и перепаду температур (таблица 20). Для сравнения в таблице представлены свойства Пк на основе антикоррозионного ЭК материала по патенту РФ № 2228346, содержащего летучие растворители. Установлено, что разработанные материалы не уступают по свойствам аналогу и превосходят его по своим электроизоляционным свойствам и разрывной прочности.

Таблица 20 – Физико-механические, электрические и климатические свойства пигментированных Пк на основе ЭКК с 4,6 масс. % АН

Показатели	Разработанный материал	ЛКМ по патенту РФ № 2228346
Твердость, отн. ед.	0,57±0,04	0,41±0,04
Прочность при изгибе, мм	3	3
Прочность при ударе, см сталь 12Х18Н10Т	45	40
алюминий	50	-
Адгезия, балл	1	1
Прочность при разрыве, МПа	33,0	13,0
Относительное удлинение, %	10	20
Электрическое сопротивление (не менее 40 МОм)	выдержало	не выдержало
Электрический пробой (~1,5 кВ)	выдержало	не выдержало
Гидростатическое давление (90 атм –15 мин, 60 атм –24 ч)	выдержало	выдержало
Воздействие климатических условий: (Т °С: -50 ÷ +100 °С)	выдержало	выдержало
Стойкость к воздействию морской воды для покрытий, сут., не менее на стали 12Х18Н10Т на стали 3	360 90	не испытывался

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны новые эпоксидно-каучуковые композиции для защиты металлических изделий от коррозии в морской воде, для чего были синтезированы аддукты с концевыми эпоксидными группами и различным содержанием звеньев АН путем взаимодействия карбоксилсодержащих бутадиенового и бутадиен-нитрильных каучуков с эпоксидиановым олигомером ЭД-20.

2. На основе эпоксидно-каучуковых композиций ЭД-20/аддукт/разбавитель Л 703, не содержащих летучих инертных растворителей, получены защитные покрытия, характеризующиеся следующими улучшенными свойствами: эластичностью, ударопрочностью, стойкостью к истиранию, электроизоляционными свойствами.

3. Изучено влияние состава композиций на физико-механические и эксплуатационные характеристики покрытий, их терморелаксационные свойства и морфологию.

Установлено, что оптимальный баланс твердости, эластичности, ударо- и разрывной прочности достигается при соотношении компонентов (масс. %): аддукт – 20,9, ЭД-20 – 70,5, Л 703 – 8,6. При этом полярность аддуктов существенно влияет на физико-механические свойства Пк. Модификация смолы ЭД-20 аддуктами на основе бутадиен-нитрильных каучуков позволяет повысить прочность Пк при ударе Пк в 1,7 раз, гибкость в 3 раза и прочность при разрыве в 1,6 раз. При этом с аддуктом IV адгезия к металлам возрастает практически в 5 раз.

4. Методами ДМА, ДСК и ДРС установлено, что структура отвержденных Пк является гетерофазной, содержание звеньев АН, а также содержание Л 703 в композициях влияет на температурное положение α -релаксационных переходов каучуковой фазы и эпоксидной матрицы в Пк. Присутствие аддукта на основе бутадиенового каучука приводит к повышению температуры α -перехода эпоксидной матрицы, а в случае аддуктов, содержащих звенья АН – к ее

уменьшению. Методом ДРС показано, что увеличение содержания звеньев АН в Пк от 0 до 4,6 масс. % приводит к росту смешанной фазы, включающей смолу ЭД-20, аддукт и Л 703.

5. В результате исследований Пк методами цифровой оптической микроскопии и фотоколориметрии доказано, что неотвержденные пленки с аддуктом на основе бутадиенового каучука при 20 °С имеют гетерогенную структуру, при этом в случае бутадиен-нитрильных каучуков структура композиций является более однородной. Степень фазового разделения возрастает при отверждении Пк. При этом в случае ЭК Пк с аддуктом бутадиенового каучука доля дисперсной фазы максимальна (40,0 об. %) и состоит из частиц каучука и Л 703 с четко выраженными границами раздела. Для аддуктов, содержащих звенья АН объем дисперсной фазы резко сокращается (7,8–8,8 об. %), а ее границы при этом менее выражены. Аддукты с содержанием звеньев АН 10,3 и 21,7 масс. % вызывают более равномерное распределение Л 703 в структуре композиций.

6. С помощью данных парциальных значений параметра растворимости (ПР) Хансена объяснено влияние химической природы аддуктов и присутствия Л 703 на структуру пленок из трехкомпонентных ЭКК. Показано, что чем сильнее различия между парциальными значениями ПР между аддуктом, ЭД-20 и Л 703, тем более неоднородная структура композиции и, соответственно, Пк на ее основе.

7. На основании исследования физико-механических свойств пигментированных Пк установлено оптимальное объемное содержание пигментов 10 об. %, обеспечивающее получение Пк с высокими характеристиками. Разработаны более экологичные, в отличие от известных промышленных аналогов, ЭК материалы без растворителей, позволяющие получать электроизоляционные Пк с высокими физико-механическими свойствами, стойкие в морской воде, стабильные при термоциклических испытаниях в диапазоне температур от минус 50 до плюс 100 °С, что подтверждено протоколами испытаний опытных партий в ЗАО «Гранит-7» и Южном отделении

института океанологии Российской академии наук имени П.П. Ширшова (г. Геленджик).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смахов, Ю.В. Жердев – М. : Химия, 1982. – 232 с.
- 2 Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. – М. : Энергия, 1973. – 415 с.
- 3 Абрамович, В.Р. Справочник по современным судостроительным материалам / В.Р. Абрамович, Д.В. Алешин, И.М. Альшиц и др. – Л. : Судостроение, 1979. – 584 с.
- 4 Емельянов, Ю.В. Электрическое исследование защитных свойств модифицированных эпоксидных покрытий / Ю.В. Емельянов, Л.С. Каневский и др. // Защита металлов. – 1986. – Т. 22, № 2. – С. 299–301
- 5 Barcia, F.L. Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene / F.L. Barcia, T.P. Amaral, B.G. Soares // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – P. 5811–5819
- 6 Thomas, R. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber / R. Thomas, D. Yumei, H. Yuelong, Y. Le et all // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P. 278–294
- 7 Ramos, V.D. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer / V.D. Ramos, H.M. Costa, V.L.P. Soares et all // Polymer Testing. – 2005. – Vol. 24. – P. 387–394
- 8 Devi, A. Studies on the blends of cardanol-based epoxidized novolac resin and СТПВ / A. Devi, D. Srivastava // European Polymer Journal. – 2007. – Vol. 43. – P. 2422–2432
- 9 Zhou, W. Mechanical and dielectric properties of epoxy resin modified using reactive liquid rubber (HTPB) / W. Zhou, J. Cai // Journal of applied polymer science. – 2012. – Vol. 124. – P. 4346–4351

- 10 Tiwari, A.K. Preparation of blends of epoxidised novolac resin and carboxylic terminated polybutadiene (CTPB) liquid rubber and evaluation of their physic-chemical characteristics / A.K. Tiwari, H. Kumar, R. Bajpai, S.K. Tripathi // J. Chem. Pharm. Res. – 2010. – № 2(3). – P. 172–178
- 11 Tripathi, A.G. Effect of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidil ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin / A.G. Tripathi, D. Srivastava // Material science and Engineering A. – 2007. – Vol. 443. – P. 262–269
- 12 Tripathi, A.G. Studies on the physico-mechanical and thermal characteristics of blends of DGEBA epoxy, 3,4 epoxy cyclohexylmethyl, 3',4'-epoxycyclohexane carboxylate and carboxyl terminated butadiene co-acrylonitrile (CTBN) / A.G. Tripathi, D. Srivastava // Material science and Engineering. – 2008. – Vol. 496. – P. 483–493
- 13 Снопков, А.Ю. Покрытия на основе эпоксидных смол, модифицированных жидкими каучуками [Обзор литературы] / А.Ю. Снопков, А.Е. Глазер, А.Д. Яковлев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1989. – № 3. – С. 66–71
- 14 Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители / Л. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1998. – 370 с.
- 15 Справочник по пластическим массам / под ред. М.И. Гарбара, М.С. Акутина, Н.М. Егорова. – М. : Химия, 1967. – 462 с.
- 16 Мийченко, И.П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов / И.П. Мийченко. – М. : Профессия, 2012. – 374 с.
- 17 Еселев, А.Д. Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов / А.Д. Еселев, В.А. Бобылев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 10. – С. 16–27
- 18 Кочнова, З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З.А. Кочнова. – М. : Пэйнт-Медиа, 2006. – 198 с.
- 19 Межиковский, С.М. Химическая физика отверждения олигомеров / С.М. Межиковский, В.И. Иржак. – М. : Наука, 2008. – 269 с.
- 20 Иржак, В.И. Сетчатые полимеры. Синтез. Структура. Свойства / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян – М. : Наука, 1979. – 248 с.

- 21 Аскадский, А.А. Расчетные способы определения физических характеристик полимеров / А.А. Аскадский // Успехи химии. – 1977. – Т. XLVI, № 6. – С. 1122–1151
- 22 Ван Кревелен, Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен; пер. с англ. Ф.Ф. Ходжеванов; под ред. А.Я. Малкина. – М. : Химия, 1976. – 416 с.
- 23 Бобылев, В.А. Отвердители эпоксидных смол / В.А. Бобылев // Композитный мир. – 2006. – № 4. – С. 20–24
- 24 Обзорная информация «Отвердители для эпоксидных смол» / Хим. промышленность: обзор, информ. – М.: НИИТЭХИМ. – 1983. – 38 с.
- 25 Пат. 2207349 Российская Федерация, МПК С 08 G 59/56, С 08 L 63/00. Способ получения отвердителей эпоксидных смол холодного отверждения / Лапицкая Т.В.; заявитель и патентообладатель Лапицкая Т.В. – № 2001100283/04; заявл. 05.01.2001; опубл. 27.06.2003
- 26 Мошинский, Л.Я. Имидазолиновые отвердители для новых эпоксидных материалов / Л.Я. Мошинский, М.Н. Приз, З.А. Зубкова и др. // Пластические массы. – 1984. – № 5. – С. 56–58
- 27 Пат. 2230088 Российская Федерация, МПК С 09 D 175/04, С 09 D 163/00, С 09 D 5/08 Эпоксипуретановый лак / Гарипов Р.М. ; заявитель и патентообладатель Гарипов Р.М. – № 2002131594/042002131594/04; заявл. 25.11.2002; опубл. 10.06.2004
- 28 Пат. 2230081 Российская Федерация, МПК С 08 L 63/02, С 08 L 81/04, С 08 GD 163/02, С 09 K 3/10 Эпоксидная композиция / Гарипов Р.М. ; заявитель и патентообладатель Гарипов Р.М. – № 2002131592/042002131592/04; заявл. 25.11.2002; опубл. 10.06.2004
- 29 Кузовлева, Л.В. Жизнеспособные связующие на основе эпоксидных смол и солей третичных аминов / Л.В. Кузовлева, В.А. Фирсов, Ю.С. Зайцев // Пластические массы. – 1984. – № 5. – С. 23–24

- 30 Обзорная информация «Эпоксидные композиции с длительной жизнеспособностью» / Хим. промышленность: обзор, информ. М.: НИИТЭХИМ. – 1983. – 27 с.
- 31 Хозин, В.Г. Структурные аспекты модификации эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин // сб. «Полимерные строительные материалы». – 1978. – С. 37–38
- 32 Кочнев, А.М. Модификация полимеров: Монография / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев. – Казань : КГТУ, 2008. – 533 с.
- 33 Лаврентьев, В.А. Влияние СВЧ электромагнитного поля на физико-механические свойства эпоксидного компаунда: автореф. ... дис. канд. тех. наук : 05.09.10 / Лаврентьев Владимир Александрович. – Саратов, 2009. – 19 с.
- 34 Мурадов, А.Б. Технология модификации ультрафиолетовым излучением армированных реактопластов: автореф. ... дис. канд. тех. наук : 05.17.06 / Мурадов Арамаис Багратович. – Саратов, 2007. – 18 с.
- 35 Шодэ, Л.Г. Лаковые эпоксидные композиции без растворителей / Л.Г. Шодэ, М.Ф. Сорокин, Л.С. Бойцова, Л.А. Добровинский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1973. – № 1. – С. 65–66
- 36 Хоанг, Т.В. Разработка композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с улучшенными свойствами: автореф. ... дис. канд. тех. наук : 05.17.06 / Хоанг Тхе Ву. – М., 2009. – 18 с.
- 37 Еселев, А.Д. Эпоксидные пленкообразователи для полимерных покрытий полов / Еселев А.Д., Гаричева О.Н., Бобылев В.А. // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – № 10 – С.12–15
- 38 Потапочкина, И.И. Научно-производственное предприятие «Макромер» / И.И. Потапочкина // «Лакокрасочные материалы 2002/2003» – приложение к еженедельнику «Снабженец». – 2003. – С. 670–674
- 39 Загидуллин, А.И. Влияние типа функциональных групп модификаторов на свойства эпоксидных композиций: автореф. ... дис. канд. тех. наук : 05.17.06 / Загидуллин Артур Ильдусович. – Казань, 2005. – 20 с.

- 40 Туисов, А.Г. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем Лапроксид 301Г и Лапроксид 603 / А.Г. Туисов, А.М. Белоусов, О.В. Быстрова // Пластические массы. – 2008. – № 6. – С. 29–31
- 41 Головков, П.В. Влияние типа активного разбавителя на защитные свойства эпоксидных покрытий / П.В. Головков, Н.П. Короткова, И.И. Потапочкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 6. – С. 18–21
- 42 Энциклопедия полимеров. В 3 т. / под ред. глав. редактора В.А. Кабанова [и др.] – М. : Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – 1032 с.
- 43 Еселев, А.Д. Эпоксидные пленкообразователи для полимерных покрытий полов / А.Д. Еселев, О.Н. Гаричева, В.А. Бобылев // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – № 10. – С. 8–14
- 44 Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В. Калинская. – СПб. : ООО «НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП», 2006. – 168 с.
- 45 Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
- 46 Кочнев, А.М. Модификация полимеров: Монография / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев. – Казань: КГТУ, 2008. – 533 с.
- 47 Индейкин, Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин. – Л. : Химия, 1986. – 160 с.
- 48 Соколова, Ю.А. Физико-химические основы модификации полимерных строительных материалов. – В кн. : Полимерные строительные материалы / Ю.А. Соколова, В.А. Воскресенский. – Казань. – 1978. – Вып.1. – С. 3–5
- 49 Воронков, А.Г. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие / А.Г. Воронков, В.П. Ярцев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 92 с.
- 50 Софьина, С.Ю. Влияние типа модификатора на свойства эпоксиаминных композиций: автореф. ... дис. канд. тех наук : 05.17.06 / Софьина Светлана Юрьевна. – Казань, 2004. – 18 с.

- 51 Пишнамазаде Б.Ф. Новые пластификаторы эпоксидных смол / Б.Ф. Пишнамазаде, А.Х. Мамишов, Х.Д. Халилов // Пластические массы. – 1978. – № 3. – С. 42–43
- 52 Синтетический каучук / под ред. И.В. Гармонова. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1983. – 560 с.
- 53 Новые антикоррозионные материалы на основе жидких каучуков и латексов / под ред. А.Л. Лабутина, Г.Н. Петрова. – Л. : Серия «Пластмассы и их применение в промышленности». Ленинградская организация общества «Знание», 1975. – 20 с.
- 54 Крашенинников, А.И. Жидкие каучуки / А.И. Крашенинников, В.П. Шаболдин. – М. : Знание, 1987. – 31 с.
- 55 Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 1 Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко и Ю.Л. Морозова – М. : ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
- 56 Ratna, D. Rubber toughened epoxy / D. Ratna // Macromolecular Research. – 2004. – Vol. 12, № 1. – P. 11–21
- 57 Prasoetsopha, N. Studies of modified natural rubber/epoxy resin blend. – Nakhon Ratchasim, 2009. – 124 p.
- 58 Dinesh Kumar, K. Modification of (DGEBA) epoxy resin with maleated depolymerised natural rubber / K. Dinesh Kumar, B. Kothandaram // eXPRESS Polymer Letters. – 2008. – Vol. 2, № 4. – P. 302–311
- 59 Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики / К. Б. Бакнелл. — Л. : Химия, 1981. — 328 с.
- 60 Полимерные смеси. В 2 т. Т. 2 Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла, пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб. : Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.
- 61 Pearson, R.A. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. / R.A. Pearson, A.F. Yee // Journal of material science. – 1986. – Vol. 21, № 7. – P. 2462–2474

- 62 Arends, C.B. *Polymer Toughening* / C. B. Arends. – New York : Marcel Dekker Inc, 1996. – 432 p.
- 63 Полимерные смеси / под. ред. Д. Пол, С. Ньюмен ; пер. с англ.. Ю.К. Годовского и В.С. Папкова, том 2. – М. : Мир, 1981. – 549 с.
- 64 Pearson, R.A. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies / R.A. Pearson, A.F. Yee // *Journal of material science*. – 1986. – Vol. 21, № 7. – P. 2462–2474
- 65 Kunz-Douglass, S.A. Model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites / S. Kunz-Douglass, P.W.R. Beaumont, M.F. Ashby // *Journal of Materials Science*. – 1980. – Vol. 15, № 5. – P. 1109–1123
- 66 Kinloch, A. J. Toughening Epoxy Adhesives to Meet Today's Challenges /A. J. Kinloch // *MRS Bulletin*. – 2003. – Vol. 28, № 6. – P. 445–448
- 67 Ben Saleh, A.B. Compatibility, mechanical, thermal and morphological properties of epoxy resin modified with Carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer liquid rubber /A.B. Ben Saleh, Z.A. Mohd Ishak, A.S. Hashim et all // *Journal of physical science*. – 2009. – Vol. 20, № 1. – P. 1–12
- 68 Varley, R.J. Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives / R.J. Varley // *Polymer International*. – 2004. – Vol. 53. – P. 78–84
- 69 Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров / В.Н. Кулезнев. – М. : Химия, 1980. – 304 с.
- 70 Межиковский, С.М. Физикохимия реакционно-способных олигомеров. Термодинамика. Кинетика. Структура / С.М. Межиковский. – М. : Наука, 1998. – 232 с.
- 71 Unnikrishnan, K.P. *Studies of the toughening of epoxy resins*. – Kochi: Departament of polymer science and rubber technology, 2006. – 271 p.
- 72 Кочергин Ю.С. Модификация эпоксидных полимеров эпоксифицированным производным бензимидазолона-2 / Ю.С. Кочергин, Т.И. Григоренко, М.А. Григоренко, Д.П. Лойко // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2009. – № 9 . – С. 31–35

- 73 Розенберг, Б.А. Проблемы фазообразования в олигомер-олигомерных системах / Б.А. Розенберг. – Черногоровка: ОИФХ АН СССР, 1986. – 62 с.
- 74 Bartlet, P. Relationships between structure and mechanical properties of rubber-modified epoxy networks cure with dicyanodiamide hardener / P. Bartlet, J.-P. Pascault, H. Sautereau // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1985. – Vol. 30. – P. 2955–2966
- 75 Ведякин, С.В. Влияние фазового разделения в некоторых эпоксидных системах на их адгезию к металлическому субстрату / С.В. Ведякин, Л.Г. Шодэ, А.И. Кузьмин, Г.М. Цейтлин // *Защита металлов*. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 325–328
- 76 Липсон, Г.А. Коллоидно-химические свойства гетерогенных систем на основе эпоксидного олигомера и реакционно-способных модификаторов : автореферат дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.1 / Липсон Галина Александровна. – М., 1985. – 170 с.
- 77 Баранец, И.В. Закономерности формирования фазовой структуры эпоксикаучуковых композиций / И. В. Баранец, В. Н. Береснев, Г. Д. Гармашова // *Каучук и резина*. – 1991. – №.1. – С. 20–23
- 78 Кочергин, Ю.С. Влияние полярности эластомерных модификаторов на свойства эпоксидных композиций / Ю. С. Кочергин, Т. А. Кулик и др. // *Пластические массы*. – 1984. – № 5. – С. 37–38
- 79 Береснев, В.В. Влияние олигоизобутилена на свойства покрытий из эпоксидных смол / В.В. Береснев, Е.А. Степанов, П.А. Кирпичников и др. // *Пластические массы*. – 1984. – № 12. – С. 10–11
- 80 Kishi, H. Carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile rubber/epoxy polymer alloys as damping adhesives and energy absorbable resins / H. Kishi, A. Nagao, Y. Kobayashi et al // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 105. – P. 1817–1824
- 81 Усенко, В.В. Разработка технологий приготовления композиций на основе олигомерных карбоксилатных или силоксановых каучуков с эпоксидными смолами: дис. ... канд. тех. наук : 05.17.12 / Усенко Вера Викторовна. – Л., 1991. – 164 с.

- 82 Белов, И.Б. Кинетика и механизм структурирования карбоцепных жидких каучуков / Белов И.Б. // Каучук и резина. – 1981. – № 1. – С. 36–39
- 83 Пат. 69121926Т2 Германия, МПК C09D5/03. Hartgummi-Beschichtungen für den Korrosionsschutz / E. J. Marx; Shell Internationale Research. – № 1991621926; заявл. 25.01.91; опубл. 11.09.96
- 84 Пат. 20040204551 США, МПК C08G59/42, C08G59/18. Epoxy/elastomer adduct, method of forming same and materials and articles formed therewith / M. Czaplicki, C. Hable, D. Carlson, C. Chmielewski; Dobrusin & Thennisch. – № 10/783,326; заявл. 20.02.2004; опубл. 14.10.2004
- 85 Пат. 93038463 Российская Федерация, МПК C 08 G 59/14 Способ получения модифицированных эпоксидных смол / Н.А. Кривошеев, А.В. Марченко, Н.Н. Парфенов и др. заявитель и патентообладатель Люберецкое научно-производственное объединение «Союз». – № 93038463/04; заявл. 27.07.1993; опубл. 10.01.1997
- 86 Paul, N.C. An aliphatic amine cured rubber modified epoxide adhesive: 1. Preparation and preliminary evaluation using a room temperature cure / N.C. Paul, D.H. Richards, D. Thompson // Polymer. – 1977. – Vol. 18. – P. 945–950
- 87 Жаворонок Е.С. Реакционноспособные каучук-эпоксидные композиции: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Жаворонок Елена Сергеевна. – М., 2001. – 17 с.
- 88 Чалых, А.Е. Взаимодействие карбоксилсодержащего нитрильного каучука и эпоксидного олигомера / А.Е. Чалых, Е.С. Жаворонок, З.А. Кочнова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2010. – Т. 52, № 5. – С. 880–887
- 89 Полимерные смеси / под. ред. Д. Пол, С. Ньюмен ; пер. с англ. Ю.К. Годовского и В.С. Папкина, том 1. – М. : Мир, 1981. – 549 с.
- 90 Maistros, G.M. Dielectric monitoring of phase separation during cure of blends of epoxy resin with carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) / G.M. Maistros, H. Block, C.V. Bucknall et al // Polymer. – 1992. – Vol. 33. – P. 4470–4478
- 91 Daly, J. Rubber-modified epoxy resins: 1. Equilibrium physical properties / J. Daly, R.A. Pethrick // Polymer. – 1981. – Vol. 22. – P. 32–36

- 92 Kunz, S.C. Morphology and toughness characterization of epoxy resins modified with amine and carboxyl terminated rubbers / S.C. Kunz, J.A. Sayre, R.A. Assink // *Polymer*. – 1982. – Vol. 23. – P. 1897–1906
- 93 Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 254 с.
- 94 Сутягин, В.М. Физико-химические методы исследований / А.А. Ляпков, В.М. Сутягин. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2010. – 130 с.
- 95 Луцейкин, Г.А. Методы исследований электрических свойств / Г.А. Луцейкин. – М. : Химия, 1988. – 157 с.
- 96 Блайт, Э.Р. Электрические свойства полимеров / Э.Р. Блайт, Д. Блур; пер. с англ. под ред. В. Г. Шевченко. – М. : Физматлит, 2008. – 376 с.
- 97 Wang, M. Relaxation in thermosets: 15. Curing kinetics and dielectric behavior of butadiene-acrylonitrile-containing epoxide thermosets / M. Wang, G.P. Johari // *Polymer*. – 1992. – Vol. 33. – P. 4747–4755
- 98 Delises, C.G. Real time dielectric investigations of phase separation and cure in rubber modified epoxy resin systems / C.G. Delises, D. Hayward, R.A. Pethrick et al // *European Polymer Journal*. – 1992. – Vol. 28. – P. 505–512
- 99 Daly, J. Rubber-modified epoxy resins: 2. Dielectric and ultrasonic relaxation studies / J. Daly, R.A. Pethrick // *Polymer*. – 1981. – Vol. 22. – P. 37–42
- 100 Jingcheng, L. Preparation and characterization of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)-epoxy resin prepolymers for fusion-bonded-epoxy powder coating / L. Jingcheng, J. Xiuli, Z. Shengwen et al // *Journal of Wuhan University of technology-Mater. Sci. Ed.* – 2012. – Vol. 27, № 4. – P. 694–701
- 101 Кочергин, Ю.С. Влияние жидких реакционноспособных каучуков на износостойкость эпоксидных клеевых композиций / Ю.С. Кочергин, Т.И. Григоренко // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2013. – № 11. – С. 22–28
- 102 Wise, C.W. CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins / C.W. Wise, W.D. Cook, A.A. Goodwin // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – P. 4625–4633

- 103 Kalfoglou, N.K. Dynamic mechanical properties of epoxy-rubber polyblends / N.K. Kalfoglou, H.L. Williams // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1973. – Vol. 17. – P. 1377–1386
- 104 Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.
- 105 Park, J.S. Characterization in the Toughening process of CTBN Modified epoxy resins induced by electron beam radiation / J.S. Park, P.H. Kang, Y.C. Nho, D.H. Suh // *Journal of macromolecular science. Part A*. – 2003. – Vol. A40, № 6. – P. 641–653
- 106 Lee, J. Micro-mechanical deformation mechanisms in the fracture of hybrid-particulate composites based on glass beads, rubber and epoxies / J. Lee, A.F. Yee // *Polymer engineering and science*. – 2000. – Vol. 40, № 12. – P. 2457–2470
- 107 Pearson, R.A. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Part II. Microscopy studies / R.A. Pearson, A.F. Yee // *Journal of material science*. – 1986. – Vol. 21, № 9. – P. 2475–2488
- 108 Кардаш, Н.С. Жидкие эпоксидные композиции без растворителей / Н.С. Кардаш, Д.Я. Гусакова, А.Д. Еселев // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1978. – № 4. – С. 88–91
- 109 Розенфельд, И.Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн. – М.: Химия. – 1987. – 223 с.
- 110 Еселев, А.Д. Эпоксидные лакокрасочные материалы. Часть 2. / А.Д. Еселев // *Лакокрасочная промышленность*. – 2008. – № 11. – С. 22–26
- 111 Головин, В.А. Инновационные материалы «Рокор» для противокоррозионной защиты емкостного оборудования нефтегазового комплекса в условиях Севера / В.А. Головин, А.Б. Ильин, В.А. Щелков, И.А. Вульфович // *Коррозия Территории НЕФТЕГАЗ*. – 2011. – № 3(20). – С. 40–42
- 112 Евтюков, Н.З. Получение лакокрасочных покрытий со стабильной адгезией в условиях эксплуатации / Н.З. Евтюков, А.Д. Яковлев // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2004. – № 6. – С. 24–29
- 113 Дринберг, А.С. Лакокрасочные материалы для теплосетей / А.С. Дринберг, С.К. Голубков // *Лакокрасочная промышленность*. – 2013. – № 4. – С. 25–28

- 114 Drake, R.S. Elastomer-modified epoxy resins in coatings applications / R.S. Drake, D.R. Egan, W.T. Murphy // ACS Symposium Series. – 1983. – Vol. 221. – P. 1–20
- 115 Пат. 2187524 Российская Федерация, МПК С 09 D 5/12, С 09 D 163/02. Состав грунтовочного покрытия для защиты металлоконструкций от коррозии / В.В. Иванов, Ю.В. Емельянов, В.П. Шаболдин ; заявитель и патентообладатель В.В. Иванов, Ю.В. Емельянов, В.П. Шаболдин – № 2001106728/04; заявл. 11.03.2001; опубл. 20.08.2002
- 116 Пат. 2187523 Российская Федерация, МПК С 09 D 5/08, С 09 D 109/02, С 09 D 109/02, С 09 D 163:02 Антикоррозионная полимерная композиция / И.Г. Саришвили, А.Ф. Кушнарев, З.М. Фролова, Г.С. Безносков, Л.Ю. Королева, Е.А. Чернышев ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений». – № 2000122204/04; заявл. 21.08.2000; опубл. 20.08.2002
- 117 Пат. 2290421 Российская Федерация, МПК С 09 D 5/08, С 09 D 163/02, С 09 D 109/02, С 09 D 175/04 Состав для защитного покрытия / В.А. Кузнецова, Г.В. Кузнецов, Э.К. Кондрашов и др. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ») – № 2005124341/04; заявл. 01.08.2005; опубл. 27.12.2006
- 118 Пат. 2228346 Российская Федерация, МПК С 09 D 163/02, С 09 D 5/28 Полимерная композиция для защитно-декоративных покрытий / А.В. Черняков, О.В. Богомолова, В.Н. Варыгин, В.А. Демин, Н.А. Сидоренко ; заявитель и патентообладатель – № 2003106160/042003106160/04; заявл. 05.03.2003; опубл. 10.05.2004
- 119 Пат. 2312118 Российская Федерация, МПК С 09 D 5/02, С 09 D 5/14, С 09 D 163/02, С 09 D 163/10 Водно-дисперсионная композиция / А.В. Черняков, О.В. Богомолова; заявитель и патентообладатель ООО «Научно-производственное объединение «Космос»» – № 2006131414/04; заявл. 01.09.2006; опубл. 10.12.2007

- 120 Гарбар, М.И. Справочник по пластическим массам / М.И. Гарбар, В.М. Катаев, М.С. Акутин. – М. : Химия, 1969. – 517 с.
- 121 Кулик, Т.А. Адгезионные свойства эпоксикаучуковых клеевых композиций / Т.А. Кулик, Ю.С. Кочергин, Ю.С. Зайцев и др. // Пластические массы. – 1984. – № 12. – С. 8–10
- 122 Кузнецов, Е.В. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В. Кузнецов, С.М. Дивгун, Л.А. Бударина и др. – М. : Химия, 1977. – 256 с.
- 123 Кононов, И.С. Исследование реологических свойств растворов полимеров и полимерных композиций на ротационном вискозиметре «Реотест-2» / И.С. Кононов, Е.А. Кукарина. – Бийск : БТИ АлтГТУ, 2011. – 18 с.
- 124 Бартенева, Г.М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартенева, Ю.В. Зеленев. – М. : Высш. школа, 1983. – 391 с.
- 125 Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнзбери; пер. с англ. А.А. Кирюшкина. – М. : Мир, 1992. – 300 с.
- 126 Смит, А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия / А.Л. Смит; пер. с англ. Б.Н. Тарасевич; под. ред. А. А. Мальцева. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
- 127 Зильберман, Е.Н. Реакции нитрилов / Е.Н. Зильберман. – М.: Химия, 1972. – 448 с.
- 128 Калинина, Л.С. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
- 129 Schaumburg, G. Novocontrol cryosystem for dielectric applications improved by the new Quatro 4.0 controller / G. Schaumburg // Dielectric Newsletter. – 1995. – № 3. – P. 9–12
- 130 Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Загорск: ЗОМЗ, 1988. – 36 с.
- 131 Пантелеев, В.Г. Компьютерная микроскопия / В.Г. Пантелеев, О.В. Егорова, Е.И. Клыкова. – М.: Техносфера, 2005. – 304 с.
- 132 Крыжановский, В.К. Тонкослойные стеклопластики на модифицированном эпоксидном связующем с регулируемыми термоинверсионными свойствами / В.К. Крыжановский, А.Д. Семенова, Ю.В. Жорова, Н.С. Виноградова // Известия

Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – № 16(42). – С. 36–39

133 Mangion, M.B.M. Relaxations of thermosets. III. Sub- T_g dielectric relaxations of bisphenol A based epoxide cured with different cross-linking agents / M.B.M. Mangion, G.P. Johari // *J. of Appl. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*. – 1990. – Vol. 28. – P. 71–83

134 Brewis, D.M. An aliphatic amine cured rubber modified epoxide adhesive: 2 Further evaluation // D.M. Brewis, J. Comyn, J.R. Fowler // *Polymer*. – 1977. – Vol. 18. – P. 951–954

135 Xiao, K. Effects of rubber-rich domains and the rubber-plasticized matrix on the fracture behavior of liquid rubber-modified araldite-F epoxies / K. Xiao, L. Ye // *Polymer engineering and science*. – 2000. – Vol. 40, № 11. – P. 2288–2298

136 Гуль, В.Е. Физико-химические основы производства полимерных пленок / В.Е. Гуль, В.П. Дьяконова. – М.: Высшая школа, 1978. – 280 с.

137 Баранец, И.В. Влияние структурных факторов на термоокисление карбоцепных каучуков / И.В. Баранец, В.В. Пчелинцев, Г.Е. Новикова, Л.Н. Трунова // *ЖПХ*. – 1983. – №.10. – С. 2306–2308

138 Hansen, C.M. Hansen solubility parameters: a user's handbook / C. M. Hansen. – 2nd ed. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 519 p.

139 Кочергин, Ю.С. Влияние дисперсных наполнителей на износостойкость эпоксидных полимеров, модифицированных жидкими реакционноспособными каучуками / Ю.С. Кочергин, Т.И. Григоренко // *Клеи. Герметики. Технологии*. – № 12. – 2013. – С. 18–22

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А



Протокол электрических и механо-климатических испытаний опытных партий антиобрастающих и защитных покрытий

1. Объект испытаний.

Опытные партии антиобрастающих и защитных покрытий, нанесенных на металлические пластины из нержавеющей стали и титанового сплава в количестве 7 шт., маркировка образцов XVI-XXII (общее количество пластин – 14 шт.).

2. Цель испытаний.

Испытания проводятся с целью оценки способности опытных партий покрытий сохранять внешний вид, механическую прочность и электрические свойства после воздействий механических и климатических факторов в соответствии с требованиями ГОСТ РВ.20.39.304-98. (п. 3.5 технического задания).

3. Дата начала испытаний: 01.02.2013 г.

4. Дата окончания испытаний: 26.02.2013 г.

5. Место проведения испытаний: ЗАО «Гранит-7»

6. Результаты испытаний:

Результаты испытаний опытных партий антиобрастающих и защитных покрытий представлены в табличной форме (таблица 1)

Таблица 1

Обозначение пластины	Вид испытаний			
	Электрическое сопротивление (не менее 40 МОм)	Электрический пробой (~1,5 кВ)	Гидростатическое давление (90 атм-15 мин; 60 атм-24 час)	Воздействие климатических условий
IV	выдержал	выдержал	выдержал	выдержал
IV – XVII	выдержал	выдержал	выдержал	выдержал
XVI	выдержал	выдержал	выдержал	выдержал
XVIA	выдержал	выдержал	выдержал	выдержал
XVII	выдержал	выдержал	выдержал	выдержал
XVIII	выдержал	выдержал	выдержал	выдержал
XXII	выдержал	выдержал	выдержал	выдержал

7. Замечания и рекомендации. Нет

8. Выводы. Опытные партии покрытий №№ IV, IV – XVII, XVI, XVII, XVIA, XVIII, XXII полностью выдержали указанные испытания.

Начальник отдела 140



В.Б. Колосов

26.02.2013г.

Приложение Б

СОГЛАСОВАНО

Заступитель директора по
производству
ЗАО «Гранит-7»
В.Е. Николаев
15.04.2013



УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГУП «НИИСК»
Г.В. Григорян
15.04.2013



Протокол натуральных испытаний антиобрастающих и защитных покрытий

1. Объект испытаний.

Объектом натуральных испытаний являются 6 опытных образцов антиобрастающих и защитных покрытий, нанесенных на 40 пластин. Маркировка образцов – IV, IV-XVII, XVI, XVII, XVIII, XXII.

2. Цель испытаний.

Испытания проводятся для оценки антиобрастающих свойств опытных образцов антиобрастающих и защитных покрытий и прогнозирования сроков защитного действия антиобрастающих и защитных покрытий.

3. Дата начала испытаний: 18.04.2013 г.

4. Дата окончания испытаний: 25.09.2013 г.

5. Место проведения испытаний:

- Южное отделение института океанологии Российской академии наук имени П. П. Ширшова, г. Геленджик, пирс, 50 м от берега;
- губа Чупа Кандалакшского залива Белого моря.

6. Результаты испытаний.

Основные экспериментальные результаты в обобщенном виде представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1 – Защитное действие образцов антиобрастающих и защитных покрытий после двухмесячных испытаний в Черном море

с апреля по июнь 2013 г.

(в скобках – процент защитного действия)

Номер образца	Гидроидные полипы <i>Obelia loveni</i>				Мшанки		Водоросли		Средний вес, г/м ²	
	Численность, экз/м ²		Смертность, %		Численность, экз/м ²		Численность, экз/м ²		Верх	Низ
	Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ
IV	135000 (20%)	38300 (85%)	71	72	-	70 (100%)	1670 (90%)	-	88,0	13,0
IV- XVII	58300 (60%)	91700 (70%)	61	68	-	4300 (60%)	X* (100%)	-	9,5	17,9
XVI	175000 (0%)	80700 (70%)	40	33	1900 (0%)	14200 (0%)	35800 (0%)	1700 (0%)	19,7	21,3
XVII	128300 (20%)	244200 (10%)	89	97	5800 (0%)	8300 (30%)	12500 (10%)	8300 (0%)	4,6	18,8
XVIII	165800 (25%)	201700 (25%)	42	33	1700 (0%)	16700 (0%)	7500 (50%)	-	68,7	74,8
XXII	131700 (20%)	128000 (50%)	95	99	4200 (0%)	7500 (40%)	11700 (20%)	3300 (0%)	12,2	11,2

Примечание. *X – значение показателя близко к нулю.

Таблица 2 – Защитное действие образцов антиобрастающих и защитных покрытий после четырехмесячных испытаний на Черном море с апреля по август 2013 г
(в скобках – процент защитного действия).

Образец номер	Мшанки		Водоросли		Мидии		Баланусы	
	Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ	Верх	Низ
IV	15000 (0%)	23300 (10%)	80000 (40%)	8300 (60%)	14170 (69%)	28300 (0%)	2500 (0%)	5000 (70%)
IV-XVII	12500 (5%)	Сплош- ной слой (0%)	47500 (65%)	42500 (0%)	30000 (76%)	0 (0%)	2500 (0%)	10000 (40%)
XVI	21700 (0%)	Сплош- ной слой (0%)	105800 (20%)	17500 (10%)	39200 (69%)	14200 (18%)	-	3300 (80%)
XVII	7500 (40%)	22500 (5%)	47500 (65%)	57500 (0%)	2500 (98%)	37500 (0%)	-	7500 (50%)
XVIII	12500 (0%)	Сплош- ной слой (0%)	110000 (30%)	85000 (20%)	55000 (56%)	15000 (14%)	2500 (0%)	20000 (0%)
XXII	21700 (0%)	Сплош- ной слой (0%)	57500 (60%)	7500 (60%)	97500 (22%)	30000 (0%)	1500 (0%)	20000 (0%)

7. Выводы.

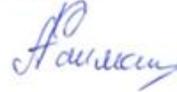
7.1. Используемые методики показали свою адекватность и пригодность для целей испытаний образцов антиобрастающих и защитных покрытий и экспресс-оценок их результатов.

8.2. По результатам лабораторных (предварительных) и натурных испытаний выявлены наиболее эффективные образцы антиобрастающих покрытий. К ним относятся: IV, IV-XVII, XVI, XXII.

Ответственные за проведение испытаний

Вед. научн. сотр. отдела 051 ЗАО «Гранит-7»

д-р.биол.наук, профессор



А.И. Раилкин

Ст. научн. сотр. лаб. № 11 «ФГУП НИИСК»

канд. хим. наук



С.И. Коротков