

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КОЛЛОИДНЫХ СВОЙСТВ
АНТИКОРРОЗИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ**

Абсоатов Юсуф Кадилович
PhD, Ташкентский государственный технический
университет имени Ислама Каримова

Аннотация

Исследованы методы синтеза эпоксиуретановых и кремний-эпоксиуретановых полимерных покрытий, реагентов с высокими вязкостными и антикоррозионными характеристиками, установлением оптимального состава олигомерной матрицы и механизма её взаимодействия с наполнителем, которые послужат базой для целенаправленного проведения процесса создания антикоррозионных покрытий для защиты трубопроводов и др. металлических поверхностей.

Разработаны методические основы синтеза уретанового и кремнийдиуретанового модификаторов эпоксидного олигомера, способствующие получению антикоррозионных покрытий с высоким адгезионным характером

Изучены методы синтеза модификаторов эпоксидной смолы и методы её модификации, а также физико-механические и коллоидно-химические характеристики антикоррозионных покрытий и механизмы их взаимодействия с наполнителем и поверхностью металлической подложки.

Ключевые слова: модификатор, эпоксидная смола, коррозия, адгезия, уретан.

Introduction

Введение. На сегодняшний день в мире существует проблема разрушения металлических, бетонных и др. конструкций в результате взаимодействия с окружающей агрессивной средой, что приводит к существенным экономическим затратам для каждой страны. В связи с этим актуальными являются создание новых полимерных реагентов и их композиций, устойчивых к высоким температурам и физико-химическим воздействиям, определение их физико-механических, химических, технологических и защитных свойств.

Промышленное получение антикоррозионных покрытий на основе местного сырья или промышленных отходов является интересным с экономической точки зрения.

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

На протяжении последнего столетия сильно возрос интерес и потребность в органических и неорганических защитных покрытиях. Антикоррозионные защитные

покрытия на основе эпоксидных смол (эпоксипропановые, эпоксисилановые, фосфорсодержащие эпоксиды и др.) находят широкое применение ввиду обладания повышенного влаго-, химической и термической стойкости, морозостойкости, устойчивости к различным механическим воздействиям. Лаковые покрытия незаменимы антиразрушительные агенты начиная с пищевой до строительной индустрии, в нефтехимическом производстве и фармацевтической промышленности, в отраслях легкой промышленности, машино- и судостроении, радиоэлектронной промышленности. Широко известны способы получения искусственного янтаря смешиванием в определенных соотношениях эпоксидной смолы, канифоля и шеллака. Дизайнеры не перестают удивлять созданием новых материалов начиная от обычных бутылок до ювелирных украшений на основе эпоксидных смол и сочетанием природных или синтетических добавок.

Методы исследования.

Защита металлических поверхностей от разрушения при эксплуатации является глобальной проблемой современной практики, в том числе металлоперерабатывающей и нефтегазовой промышленности. Анализ литературных источников показал возможность использования различных способов – защитных покрытий для предотвращения разрушения. В качестве композиционных полимерных покрытий широко распространены эпоксидные смолы ввиду их превосходных антикоррозионной, химической и термической стойкости, а также механических характеристик.

Перспективным альтернативным способом синтеза является проведение процесса с использованием циклических карбонатов и аминов. Уретановые соединения, полученные такими способами, характеризуются не меньшими антикоррозионными и адгезионными характеристиками, химической и термической стойкостью и стойкостью при истирании, а также механическими характеристиками.

Объекты исследований

В качестве эпоксидной смолы был выбран широко применяемый эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), который имеет следующую структуру (рис. 1).

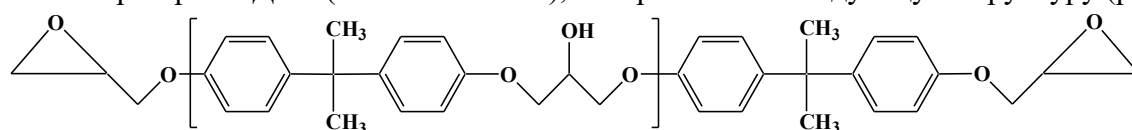


Рис. 1. Структурная формула эпоксидного олигомера.

Для синтеза мономера гидроксиуретана использовались 1,2-пропиленкарбоната (ПК) и 1,3-пропилендиамин (ПДА) (рис. 1). Основное вещество в ПК составляет не менее 99,5%. Имеет следующие технологические показатели: температуры кипения и плавления: 240 и -54°C. Температура возгорания составляет 454°C. Бесцветная жидкость с легким эфирным запахом. Растворяется в ацетоне.

Результаты полученных экспериментальных исследований.

Синтез эпоксидно-уретансилового покрытия производился с использованием тетраалкоксисилана (тетраэтоксисилан, тетрапропилоксисилан, тетраилоксисилан). Используемые тетраалкоксисиланы – бесцветные прозрачные жидкости. Основное вещество составляет более 99,5%. pH водной вытяжки около 6,1±0,1. Кроме основного

вещества имеются катионы металлов (Al, Fe, Ca и др.) в общем количестве не более 0,0001%.

Методы исследования

Синтезированный продукт и композиционные материалы на их основе идентифицировались методами ^1H , ^{13}C -ЯМР и ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, термического и рентгеновского анализов.

ИК-спектры синтезированных материалов снимались на спектрометре Avatar 360 FT-IR Nicolet iS50 Thermo Fisher Scientific с Фурье преобразованием в области частот 400-4000 см^{-1} .

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе марки Q-1500 D в интервале 20-500°C в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5°/мин.

Спектры ЯМР регистрировались на спектрометре JNM-ECZ600R (Jeol, Япония) при рабочей частоте 600 МГц. В качестве внутреннего стандарта в спектрах ^1H ЯМР использовался сигнал воды (4.80 м.д.). В спектрах ЯМР ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использовался химический сдвиг добавленного в раствор ацетона (30.89 м.д. относительно TMS).

Получение свободных пленок на основе исследуемых образцов проводилось согласно ГОСТу 14246-78. Разрушающее напряжение при сжатии определялось согласно требованиям ГОСТа 4651-2014. Для определения механических характеристик: относительное удлинение и предел прочности использовалась разрывная машина марки ИР 5057-50. Для испытания устойчивости покрытий к истиранию и износу использовался абразиметр Табера модели 1700.

Поэтому для синтеза гидроксилуратеновых соединений (ГУС) были взяты как было уже отмечено во II главе диссертационной работы 1,2-пропиленкарбоната (ПК) и 1,3-пропилендиамин (ПДА). Известно, что 1,2-пропиленкарбонат с аминами, аммиаком и производными аммиака дает пропиленгликолькарбаматы без выделения карбоната ангидрида.

Модифицирование эпоксидной смолы с гидроксилуретаном и кремнийдиуретаном

Были исследованы влияния на выход продукта молярных соотношений исходных компонентов, температуры и продолжительности процесса.

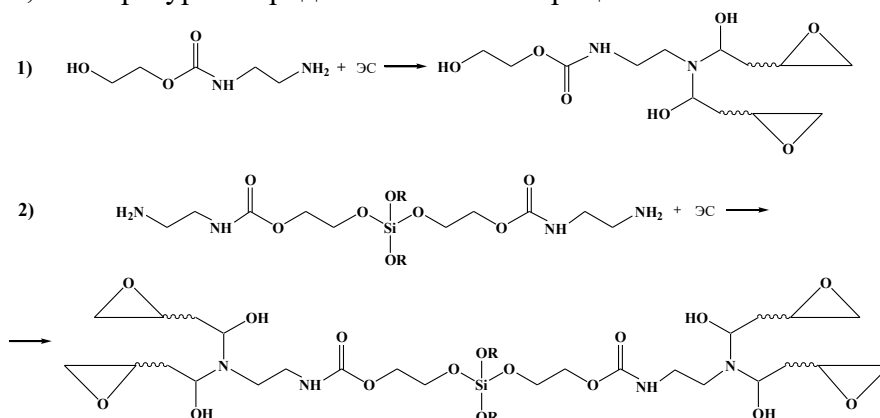


Рис. 2. Схема реакции эпоксидной смолы с: 1) ГУС; 2) КУС.

Модификация ЭД-20 со синтезированными модификаторами осуществлялась при нагревании. Температура процесса составила 60-70°C, что было известно из литературных данных. Изучено влияние продолжительности модифицирования на физико-химические характеристики покрытий, на их адгезионную прочность, химическую устойчивость.

Полученный однородный раствор на основе эпоксидной смолы и ГУС (ЭУС) представлял из себя светло-жёлтую вязкую жидкость, в то время как раствор продукта ЭС и кремнийдиуретана (SiЭУС) имел более темную окраску.

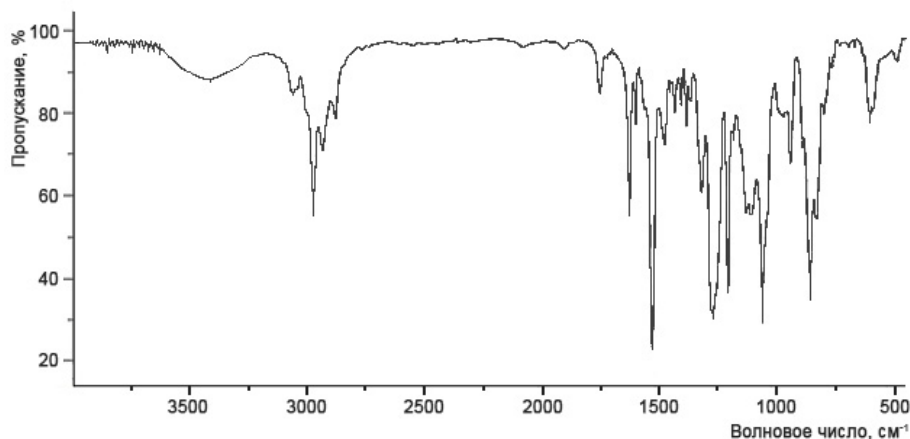


Рис. 3. ИК-спектр SiЭУС.

В ИК-спектрах кремний содержащих образцов вместе с вышеотмеченными пиками можно увидеть пики, при 1100-1000 и 600-500 cm^{-1} , характерные для Si-O. Наблюдаемые пики тем интенсивнее, чем больше количества введенных модифицирующих добавок. Вместе с тем наблюдается заметное снижение пика при 908 cm^{-1} и повышение интенсивности пиков при 3341 cm^{-1} , что связано с реакцией разрушения оксирановой группы образуя гидроксильную. Вероятно, повышение интенсивности пиков в области 2800-2900 cm^{-1} , связано не только с СН- связями, а образованием новых связей – Si-OC₂H₅.

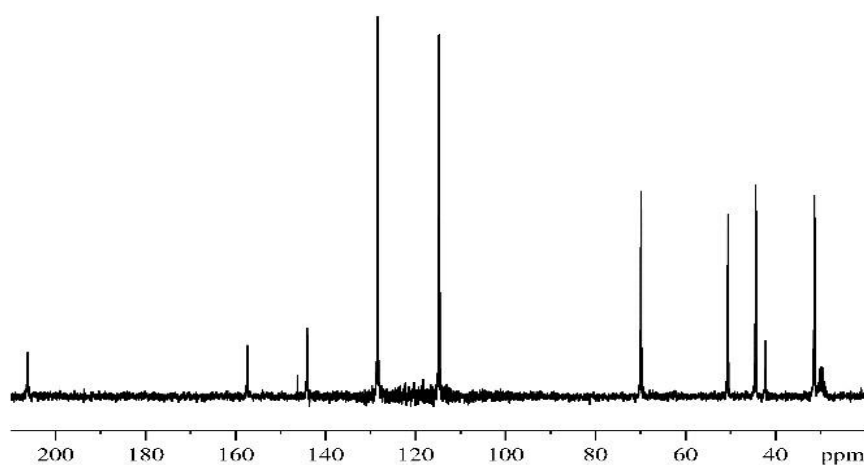


Рис. 4. ¹³C ЯМР спектр SiЭУС.

Как можно увидеть из рисунка химический сдвиг при 145,7 м.д. показывает наличие группы N-C(O)- в составе модифицированной эпоксидной смолы, а 65,9 м.д. наличие СН-ОН группы. Имеются химические сдвиги, характерные для исходной ЭД-20, которые остаются практически в неизменном виде (сдвиги при 42,7-48,6 м.д. оксирановой группы, 68-70 м.д СН₂- группы и др.).

Таким образом, установлены составы модифицированной с ГУС и КУС эпоксидной смолы. Результаты ИК- и ЯМР- спектроскопии подтверждают образование новых уретановых связей и кремниевой эпоксиуретановой смолы.

Исследование влияния состава композиционных олигомеров на адгезионную прочность покрытий

Были изучены влияния температуры и продолжительности отверждения на адгезионную прочность гибридных покрытий.

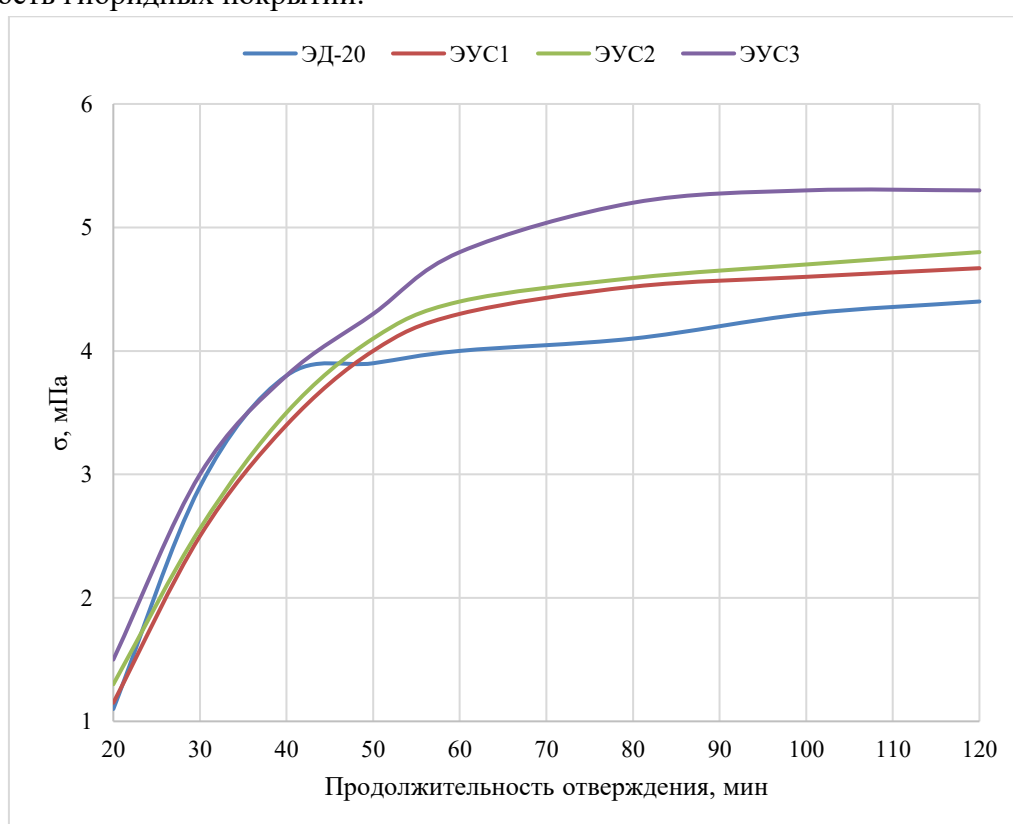


Рис. 5. Зависимость адгезионной прочности покрытий (ЭУС) от продолжительности отверждения при температуре 120°C.

Как показывают кривые диаграммы, при наличии ГУС в составе эпоксидного олигомера (ЭУС1) в начальный момент отверждения наблюдается снижение адгезионной прочности по сравнению с ЭД-20.

Прочность образцов SiЭУС во всех температурных интервалах отверждения и продолжительности имеет практически одинаковые значения с образцами ЭУС.

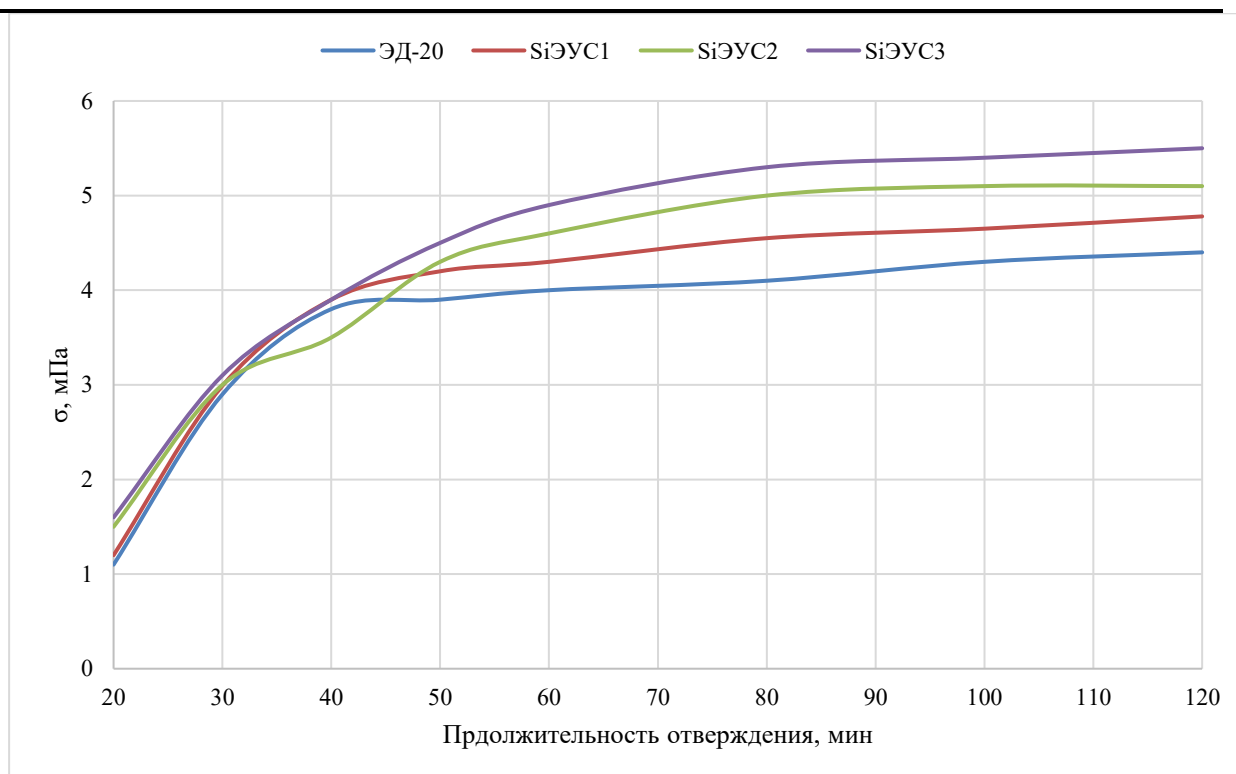


Рис. 6. Зависимость адгезионной прочности покрытий (SiЭУС) от продолжительности отверждения при температуре 120°C.

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

Выводы

Проведены процессы синтеза гидроксилуретана на основе 1,2-пропиленкарбоната и 1,3-пропилендиамин. Установлено, что для синтеза ГУС процесс необходимо провести при исходных соотношениях ПК:ПДА=1:1,2, при температуре около 80°C при продолжительности 5 часов, при этом выход основного продукта составляет не менее 96%. Для дальнейших процессов основной продукт отгонялся от смеси непрореагировавших исходных веществ.

Исследование влияния температуры процесса синтеза кремнийдиуретана на его выход показало, что наиболее предпочтительным является проведение процесса при температуре 65-70°C. При таких температурах выход процесса составляет не менее 95,4% после 1 часа взаимодействия, против 23,3% при температуре 40±1°C. Дальнейшее повышение температуры не вызывает резких изменений в значениях выхода и продолжительности процесса.

Исследование влияния количеств модифицирующей добавки на адгезионную прочность эпоксидной смолы по отношению к поверхности стали показало, что с повышением количеств модификатора увеличивается адгезионная прочность покрытий. Однако,

повышение количеств ГУС более чем 30% заметно снижает прочность, что связано с недостаточностью эпоксидных групп для образования сетчатой структуры при отверждении. Прочность образцов SiЭУС во всех температурных интервалах отверждения и продолжительности имеет практически одинаковые значения адгезионной прочности с образцами ЭУС. Однако повышение концентрации КУС в реакционной системе до 30% не вызывает значительных снижении адгезионной прочности как в случае с ГУС, что связано с участием Si-O связей при формировании сетчатой структуры гибридного покрытия.

Список использованных литератур

1. В.М.Зиновьев, Л.И.Зрайченко, Л.М.Горшкова. Полиуретановые и эпоксиуретановые покрытия для антикоррозионной защиты металлических конструкций / Инновации №6 (188), 2014. – С. 118-120.
2. Зубарев П.А. Защитные износостойкие покрытия на основе модифицированных полиуретнов. 05.23.05. кандит. Тех.наук. 2014. 135 с.
3. Соколова Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве / Ю.А.Соколова, Е.М.Готлиб. – М.: Стройиздат, 1990. – 176
4. Иващенко Ю. Г. Биостойкость модифицированных полимерсиликатных композитов / Ю. Г. Иващенко, И. Л. Павлова, М. П. Кочергина // Техн. регулирование в транспортном стр.ве. – 2015. – № 6 (14). – С. 55-61.
5. Meenakshi K.S., Sudhan E.P.J., Kumar S.A., Umapathy M.J. Development of siloxane based tetraglycidyl epoxy nanocomposites for high performance applications – study of the mechanical, thermal, water absorption and flame retardant behavior // Silicon. 2011. Vol. 3. P.45-52.
6. Hariri K., Delaite C., Moireau P., Riess G. Non-aqueous PVAc dispersions prepared in a reactive, epoxy functionalized PDMS liquid medium // Eur. Polym. J. 2007.Vol. 43. P. 2207-2217.