

УДК 541.64:620.183

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Сухарева Л. А., Иванова С. С., Зубов П. И.

Показано, что растворы эпоксидов представляют собой структурированные системы, состоящие из ассоциированных молекул, изменяющие реологические свойства в процессе хранения в результате агрегации структурных элементов и образования связей между ними. Процессы, происходящие на различных стадиях в растворах эпоксидов в присутствии отвердителя и без него, имеют много общего и определяют структуру покрытий. Процесс кратерообразования при формировании покрытий характерен для эпоксидов с широким молекулярно-весовым распределением. Выдвинуто предположение, что связь ои с возникновением надмолекулярных структур около ассоциированных молекул олигомера, выполняющих роль центров структурообразования.

Было обнаружено, что полимеризация низкомолекулярных полиэпоксидов при формировании покрытий из них проходит в две стадии. Первая стадия связана с возникновением химических связей внутри надмолекулярных структур, вторая — с образованием связей между этими структурами [1]. Упорядоченность структуры повышается с ростом температуры формирования покрытия, увеличением адгезии покрытия к поверхности подложки, при введении активных наполнителей и создании в олигомерных системах тиксотропной структуры с помощью модифицирующих добавок [2, 3].

В данной работе исследовали структурообразование в растворах эпоксидов и влияние его на структуру и свойства покрытий.

Объектом исследования являлись эпоксидные олигомеры с широким молекулярно-весовым распределением (600—20 000) и более высоким средним молекулярным весом (1200) по сравнению с ранее исследованными эпоксидами, отверждаемые полиамидом (ПО-200). Все исследования проводили при 20°. О структурообразовании в растворах эпоксидов в Р-5 и лаков на их основе судили по реологическим данным, которые получали на приборе типа Шведова. Кинетику полимеризации исследовали методом ИК-спектроскопии. Скорость торможения релаксационных процессов оценивали по изменению внутренних напряжений [4]. Структуру покрытий изучали методом электронной микроскопии с применением кислородного травления [5].

Из рис. 1, а видно, что 30%-ный раствор эпоксидного олигомера представляет собой слабо структурированную систему, разрушающуюся при сравнительно небольшом напряжении сдвига (~ 1 дин/ cm^2). Такой характер реологических кривых наблюдался нами ранее [6] для ассоциированных систем с небольшим числом контактов между структурными элементами, обусловленных слабым межмолекулярным взаимодействием.

Через 7 час. структурирования верхний уровень вязкости понижается при незначительном повышении нижнего уровня. Разрушение структурных элементов происходит при меньшем напряжении сдвига (0,5 дин/ cm^2). Это свидетельствует об уменьшении числа контактов между структурными элементами. Однако через сутки оба уровня вязкости повышаются и переход между ними становится более плавным. Увеличивается и предельное

напряжение сдвига, при котором происходит разрушение структурных элементов.

Для выяснения причины существенного изменения характера реологических кривых в зависимости от времени структурирования растворов олигомеров эти кривые сопоставили с реологическими свойствами тех же растворов в присутствии отвердителя, который вводили в раствор олигомера в соотношении 0,5 : 1,0. Из рис. 1, б видно, что в присутствии отвер-

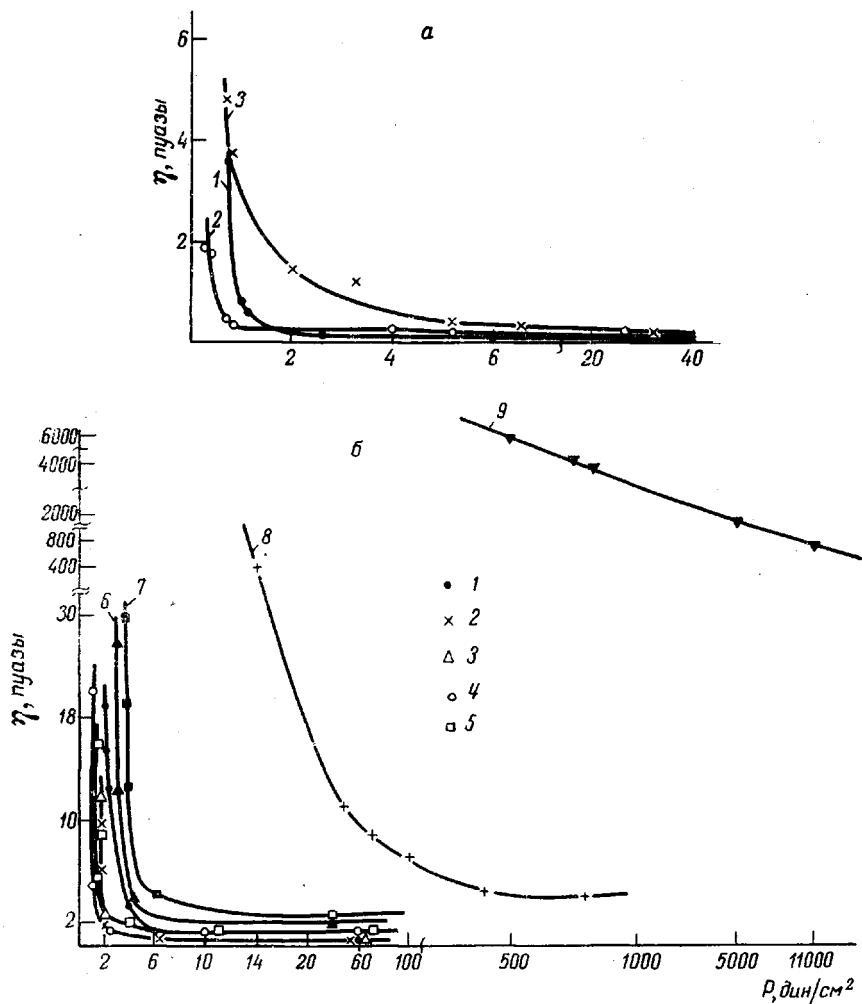


Рис. 1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для раствора эпоксидного олигомера (а) и олигомера с отвердителем (б):

а: 1 — исходный раствор, 2—9 — через 1, 2, 3, 5, 22, 27, 46 и 54 час. соответственно

дителя раствор эпоксидного олигомера представляет собой более структурированную систему, чем без отвердителя, и отличается большей вязкостью и предельным напряжением сдвига. Но характер изменения вязкости остается тот же, хотя уменьшается время структурирования. Через 1 час после начала структурирования верхний уровень вязкости уменьшается в два раза, нижний остается неизменным. Незначительно уменьшается предельное напряжение сдвига, при котором происходит разрушение структурных элементов. В течение второго часа изменений почти не происходит. Минимального значения предельное напряжение сдвига достигает через 3 часа после начала структурирования, при этом нижний

уровень вязкости несколько увеличивается, а верхний достигает исходного значения. Затем начинается медленное нарастание вязкости и предельного напряжения сдвига. Через 27 час. вязкость достигает 30 паз , а предельное напряжение сдвига — 4 $\text{дин}/\text{см}^2$. Для всего этого периода характерен резкий переход от верхнего к нижнему уровню вязкости. В следующее время скорость структурирования резко возрастает: через 46 час. вязкость достигает 400 паз , а предельное напряжение сдвига — 14 $\text{дин}/\text{см}^2$; через 54 часа — 6000 паз и 500 $\text{дин}/\text{см}^2$. Переход между верхним и нижним уровнями вязкости становится все более плавным и через 54 часа кривая превращается в почти прямую линию.

Из этих данных следует, что растворы эпоксидного олигомера с $M=1200$, в отличие от низкомолекулярных эпоксидов, представляют собой структурированные системы. В процессе хранения их в отсутствие отвердителя вначале наблюдается некоторое уменьшение вязкости, обусловленное, очевидно, укрупнением структурных элементов и ослаблением связей между ними. Затем число физических связей между этими элементами увеличивается, возникают химические связи и наблюдается повышение вязкости и предельного напряжения сдвига системы. Эти стадии в изменении реологических свойств наблюдаются также при хранении растворов эпоксида в присутствии отвердителя. Специфика поведения этих растворов состоит в том, что первая стадия проходит быстрее и наряду с большой вязкостью и предельным напряжением сдвига они кроме первых двух стадий обнаруживают третью, проявляющуюся в значительном повышении вязкости и предельного напряжения сдвига, изменении характера реологических кривых, отличающихся плавным переходом от верхнего к нижнему уровню вязкости.

Для выяснения специфики структурообразования в процессе отверждения эпоксидных олигомеров кинетику изменения реологических свойств при полимеризации сопоставляли с глубиной превращения эпоксигрупп и характером изменения ИК-спектров при формировании покрытий.

На рис. 2 приведены данные по кинетике изменения интенсивности полос поглощения в ИК-спектре. Кривая 1 характеризует кинетику участия эпоксигрупп в процессе полимеризации. Видно, что на начальной стадии полимеризации (до 3 час.) концентрация эпоксидных групп в системе существенно не меняется. Этот период отверждения соответствует укрупнению ассоциатов в растворе олигомера, что сопровождается понижением вязкости и предельного напряжения сдвига. При последующей полимеризации наблюдается монотонное понижение концентрации эпоксидных групп при одновременном увеличении числа водородных связей, обусловленных взаимодействием гидроксильных и аминогрупп. Начало этого периода соответствует нарастанию предельного напряжения сдвига до значений, характерных для исходных растворов, что свидетельствует о протекании полимеризации на данной стадии главным образом внутри надмолекулярных структур. При увеличении времени полимеризации до двух суток наблюдается последующее уменьшение числа эпоксидных групп, нарастание на два порядка вязкости и предельного напряжения сдвига в результате возникновения на этой стадии химических связей между надмолекулярными структурами.

Из рис. 2 также видно, что концентрация эпоксигрупп в процессе полимеризации изменяется скачкообразно с наличием индукционных периодов на отдельных этапах отверждения.

Кривые 2 и 3 показывают изменение интенсивности полос симметричных плоскостных деформационных колебаний водородных атомов двух метильных групп, расположенных при одном углеродном атome. Полосы находятся на равном расстоянии по обе стороны от среднего значения (1380 см^{-1}) и должны иметь одинаковую интенсивность. Однако интенсивность полосы 1370 см^{-1} в исходном спектре примерно в три раза превышает интенсивность полосы 1390 см^{-1} . Это было бы возможно при на-

личии трет.бутиловой группы, но в исследуемом нами веществе таких групп нет, отсутствуют также другие боковые разветвления с метильной группой. Поэтому разность в интенсивности этих полос объясняется стереохимическими факторами, а именно, влиянием колебаний расположенных рядом двух бензольных колец. Через сутки после начала формирования покрытия интенсивность полосы 1370 см^{-1} начинает уменьшаться. Через 60 суток интенсивности обеих полос сравниваются, что можно ин-

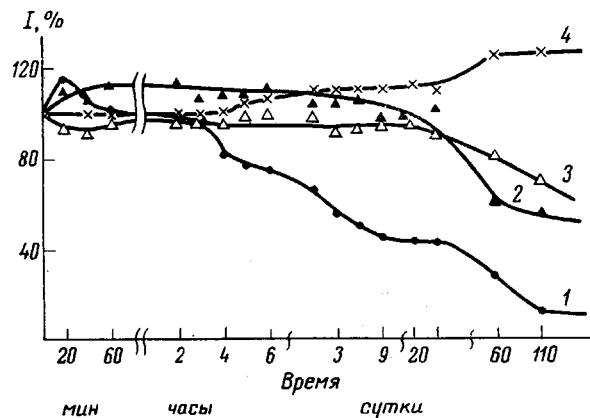


Рис. 2. Кинетика изменения интенсивности полос поглощения 925 (1); 1370 (2); 1390 (3) и 3340 см^{-1} (4) в ИК-спектре

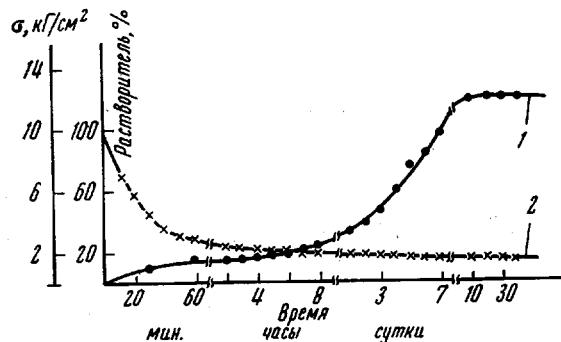


Рис. 3. Кинетика изменения внутренних напряжений (1) и удаления растворителя (2) в лаковом покрытии в зависимости от времени

терпретировать как конформационную перестройку бензольных колец, в результате которой обе метильные группы оказываются в стерически одинаковых условиях [7, 8]. Индукционные периоды на отдельных этапах отверждения эпоксидных покрытий связаны, по-видимому, с изменением ориентации молекул олигомера и перегруппировкой структурных элементов под действием возникающих в покрытиях внутренних напряжений.

Процесс сушки покрытия можно разделить на две стадии (рис. 3, кри-
вая 2). На первой стадии, связанной с удалением из системы более 60% растворителя, наблюдается незначительное нарастание внутренних напряжений (до 1 кГ/см^2); при этом, как следует из рис. 2, в системе не образуются химические связи. На второй стадии интенсивность процесса сушки понижается. Это соответствует индукционному периоду на кривых кинетики полимеризации и внутренних напряжений, в покрытиях в это время остается около 20% растворителя. Затем в течение 10 суток происходит очень медленное испарение растворителя, при этом интенсивно протекают полимеризационные процессы, сопровождающиеся резким нарас-

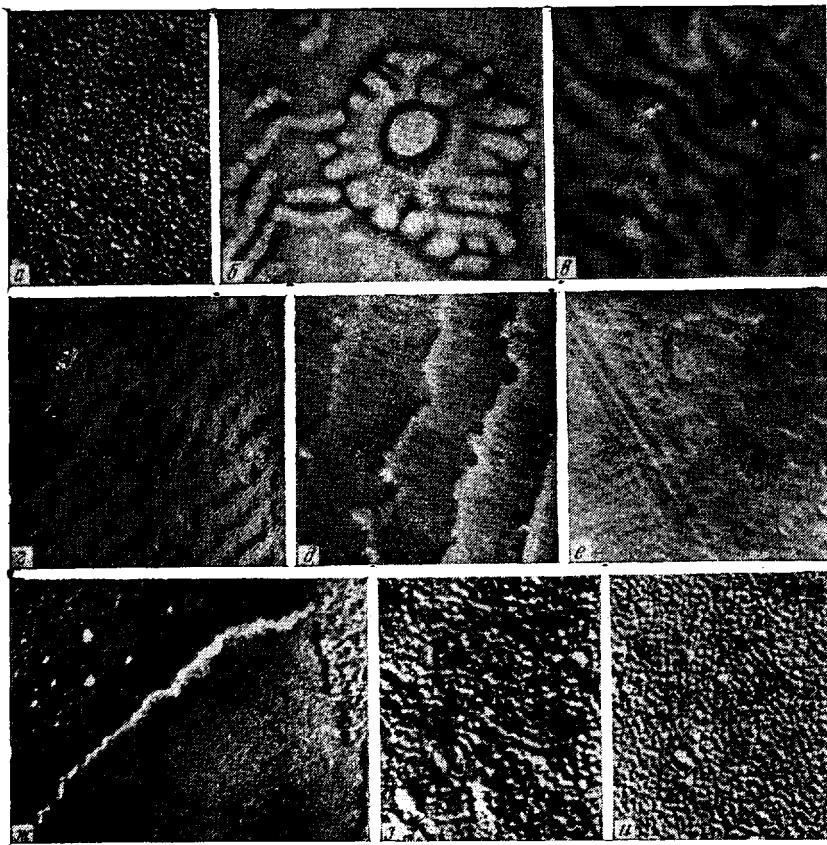


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки покрытий из эпоксидного олигомера:
а — структура пленки на ровном участке; б — е — структура кратера размером 1,5; ж—и — 0,25 мм; б, е, ж — центральная часть кратеров; г—е, з, и — области, расположенные вокруг кратера в порядке удаления от центра

танием в системе внутренних напряжений. 15% растворителя остается в сформированном покрытии. Из этих данных следует, что в эпоксидных покрытиях полимеризация начинается при небольшом содержании растворителя ($\sim 20\%$).

Для выяснения особенностей структурообразования на стадии удаления растворителя и на стадии полимеризации изучали надмолекулярную структуру покрытий, полученных из раствора эпоксидного олигомера с отвердителем и без него (рис. 4, а). Существенных отличий между ними не наблюдалось.

Особенность структурообразования в покрытиях из эпоксидов с сравнительно высоким молекулярным весом состоит в том, что в поверхностном слое пленки на границе с воздухом возникают сложные надмолекулярные образования округлой формы, состоящие из колец с разной морфологией структурных элементов, размером и плотностью их упаковки [9]. С наличием этих структур связано явление кратерообразования в полимерных покрытиях, значительно ухудшающее их декоративные и защитные свойства. Возникновение таких структур не определяется условиями полимеризации, а происходит на стадии удаления растворителя. Наблюдаются они и в лаковых композициях, и в отсутствие отвердителя в системе.

На рис. 4, б—е приведена структура отдельного кратера размером 1,5 мм, полученная путем снятия с него реплики. Видно, что в центре

кратера расположено ядро, которое состоит из структур полосатого типа; размер его 300—500 мкм. С удалением от центра нарушается сплошность полос и изменяется их структура. С уменьшением размера ядра до 1—8 мкм изменяется морфология образующих кратеры структурных элементов. Как видно из рис. 4, ж—и, для дефектов меньшего размера характерна глобулярная структура, но отличающаяся от структуры покрытий вокруг инородного тела [9]. Эти данные позволяют предположить, что причина образования кратеров в поверхностных слоях покрытий обусловлена спецификой структурообразования в растворах олигомера с широким молекулярно-весовым распределением, состоящей в том, что молекулы с большим молекулярным весом образуют ассоциаты с упорядоченной структурой, выполняющие роль центров структурообразования.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
6 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов. Высокомолек. соед., А11, 407, 1969.
2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Колloidн. ж., 32, 261, 1970.
3. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Колloidн. ж., 33, 592, 1971.
4. Л. А. Лепилкина, П. И. Зубов, Вестник АН СССР, 1962, № 3, 49.
5. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
6. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Н. И. Серая, В. А. Воронков, Высокомолек. соед., А11, 486, 1969.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 33.
8. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 86.
9. Л. А. Сухарева, С. С. Иванова, П. И. Зубов, Колloidн. ж., 35, 69, 1973.