

УДК 541.64:547(415.1+583)

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДИАМИНА НА СВОЙСТВА  
ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДНО-АМИННЫХ СИСТЕМ

*Ф. М. Смехов, И. З. Чернин, А. В. Уваров,  
А. Л. Баренбаум, А. И. Непомнящий, С. В. Якубович*

С помощью ИК-спектроскопии исследовано влияние строения молекулы диаминоалкана на глубину превращения при отверждении эпоксидных олигомеров в присутствии и отсутствие растворителей. Исследована зависимость температуры стеклования, деформационно-прочностных, адгезионных и защитно-диффузионных свойств покрытий от длины углеводородной цепи в молекуле диаминоалкана.

Эпоксидно-аминные композиции широко используют в лакокрасочных и клеевых системах [1, 2]. Однако зависимость свойств покрытий и клеевых соединений от строения молекулы сшивающего агента изучена недостаточно. Установление соответствующих закономерностей позволит изменять свойства отверженных систем в желаемом направлении.

В настоящей работе исследовано влияние строения диаминоалкана на деформационно-прочностные свойства свободных пленок и покрытий на металлической подложке, адгезию и защитно-диффузионные показатели.

Объектами исследования явились пространственные полимеры на основе диановых эпоксидных смол ЭД-20 ( $M_n=450$ ) и Э-41 ( $M_n=1070$ ). Сшивающими агентами служили следующие диаминоалканы: 1,2-диаминоэтан [этилендиамин (ЭДА)], 1,6-диаминооктан [гексаметилендиамин (ГМД)] и 1,9-диаминооктан [ nonаметилендиамин (НМД)].

Средние молекулярные массы исходных смол определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации.

Содержание эпоксидных и аминогрупп определяли методом потенциометрического титрования. Отверждение проводили 2 часа при  $120^\circ$  в соотношении указанных групп, близком к эквимольному.

Кинетику отверждения контролировали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-10 по характеристической полосе поглощения эпоксидных групп при  $915 \text{ см}^{-1}$  [3]. Спектральное исследование проводили как для клеевых систем, не содержащих растворитель, так и для лаковых систем. В последнем случае смолы растворяли в смеси ацетон : ксиол : этилцеллозоль (30 : 40 : 30 по объему).

Этилендиамин (ТУ 6-09147-70) перегоняли над  $\text{CaCl}_2$  с добавлением бензола, образующего азеотронную смесь с водой [4], затем дважды перегоняли над металлическим натрием при  $117^\circ$ . Все диаминоалканы использовали в виде растворов в этаноле (80 вес. %).

Лаковые свободные пленки получали на алюминиевой фольге, а покрытия – на пластинках из стали и жести. Толщина пленок составляла 66–70  $\mu\text{m}$ . Образцы отжигали при температурах на  $10$ – $12^\circ$  выше температур стеклования данных пленок. Перед измерениями образцы выдерживали при  $20\pm2^\circ$  и относительной влажности 65% в течение 48 час.

Термомеханическое исследование пленок проводили на приборе типа динамометрических весов [5] при удельной нагрузке  $4 \text{ кГ/см}^2$ . Предел прочности пленок на растяжение определяли на динамометре Поляни при скорости нагружения  $0,01 \text{ см/мин}$  и комнатной температуре. Прочность покрытий при ударе определяли по ГОСТ 4765 – 59 на приборе У-1А. Прочность при изгибе оценивали по ГОСТ 6806 – 53 по шкале ШГ-1. Внутренние напряжения в покрытиях определяли консольным методом согласно ГОСТ 13036 – 67. Сравнительное определение адгезии покрытий к металлу производили методом отслаивания подложки (алюминиевая фольга) от пленки под углом  $180^\circ$  согласно ГОСТ 15140 – 69. Защитно-диффузионные

свойства покрытий исследовали емкостно-омическим методом [6] на модернизированном мосту Р-568 [7], используя в качестве электролита 3%-ный раствор бисульфата натрия. Измерения проводили в интервале частот 500–20 000 Гц.

Как видно на примере смолы ЭД-20 (рис. 1), строение диамина оказывает существенное влияние на степень отверждения, осуществляемого без растворителей: наименьшее превращение эпоксидных групп наблюдается в случае ЭДА. Увеличение времени выдержки данной системы при температуре 120° в 1,5 раза практически не повлияло на полноту отверждения.

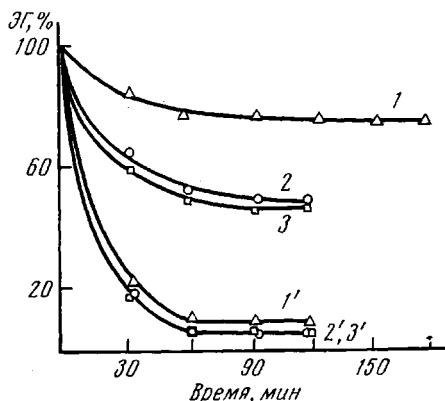


Рис. 1

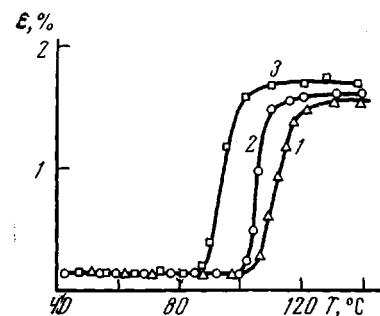


Рис. 2

Рис. 1. Изменение содержания эпоксидных групп (ЭГ) в процессе отверждения пленок на основе смолы ЭД-20, формируемых из раствора (1'-3') и без использования растворителей (1-3): 1 – ЭДА, 2 – ГМД, 3 – НМД

Рис. 2. Термомеханические кривые пленок на основе смолы ЭД-41, отверженных ЭДА (1), ГМД (2) и НМД (3)

Рис. 3. Частотная зависимость сопротивления  $R$  (1-3) и емкости  $C$  (1'-3') покрытий на основе ЭД-41, отверженных ЭДА (1), ГМД (2) и НМД (3)

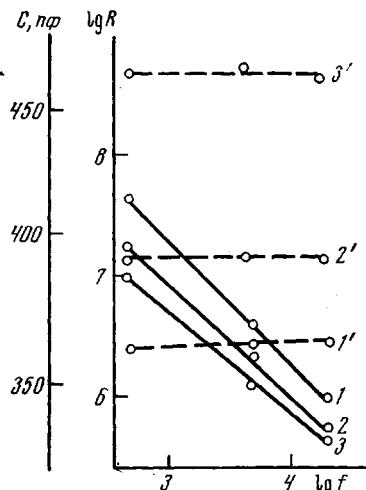


Рис. 3

Проведение отверждения в среде растворителя позволяет и в случае ЭДА получить достаточно высокую степень превращения (рис. 1).

Растворитель, разрушая сетку физических связей и понижая вязкость системы, увеличивает диффузионную способность молекул (и их сегментов, несущих реакционноспособные группы). Видимо, поэтому во всех исследуемых нами системах введение растворителя (50% от массы смол) способствует достижению большего превращения по эпоксидным группам. При этом заметно возрастает и содержание гель-фракции в пленках, экстрагируемых диоксаном. Вместе с тем известно [8], что в отдельных случаях молекулы растворителей могут блокировать функциональные группы олигомеров, вызывая уменьшение густоты образующихся пространственных сеток.

Полученные данные показывают, что ЭДА неподходящим образом используется в клеевых системах.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые пленок на основе смолы Э-41, полученных из раствора. Можно видеть, что с уменьшением длины углеводородной цепи в молекуле сшивющего агента происходит повышение температуры стеклования полимера  $T_c$ . Аналогичная зависимость установлена нами для пленок пространственных полимеров на основе ЭД-20. При исследовании подобных систем динамическим механическим методом [9] и с помощью линейной дилатометрии [10] также наблюдали рост величины  $T_c$  при понижении количества метиленовых групп в молекуле диаминоалканов. Можно полагать, что это связано с уменьшением плотности упаковки цепей, обусловленным ростом жесткости пространственно-структурных молекул. Как известно, метиленовые группы относятся к числу гибких элементов макромолекул [11].

Исследование водородных связей в эпоксидно-аминных полимерах показало [12], что с уменьшением длины молекулы диаминоалканов возрастают напряжения на атоме азота, присоединенном к концу эпоксидной молекулы, за счет взаимодействия с полярными группами, расположенным на другом конце мостика. Вероятно, это дает свой вклад в увеличение жесткости пространственной сетки.

#### Физико-механические и адгезионные свойства покрытий

Исходная смола	Отвердитель	Предел прочности пленок при растяжении $\sigma_r$ , $\text{kg}/\text{cm}^2$	Прочность покрытий		Внутренние напряжения, $\text{kg}/\text{cm}^2$	Адгезия покрытий, $\text{G}/\text{cm}$
			при ударе *, $\text{kg}\cdot\text{cm}$	при изгибе, мм		
ЭД-20	ЭДА	547	35/10	5	..	186
	ГМД	582	50/40	3	53	265
	НМД	664	50/50	1	—	175
Э-41	ЭДА	534	45/15	3	80	177
	ГМД	562	50/50	1	42	285
	НМД	640	50/50	1	36	180

\* В числителе — величина предельно допустимой ударной нагрузки при прямом ударе, а в знаменателе — при обратном ударе.

В таблице приведены данные по физико-механическим и адгезионным показателям покрытий, сформированных из раствора.

Видно, что прочность свободных пленок при растяжении зависит от строения отвердителя: с увеличением содержания метиленовых групп в молекуле диамина величина  $\sigma_r$  возрастает. При этом внутренние напряжения в покрытиях поникаются, что, очевидно, обуславливает увеличение их стойкости к ударным нагрузкам и изгибу. В то же время адгезия покрытий к металлу при увеличении числа  $\text{CH}_2$ -групп изменяется немонотонно, достигая максимума в случае ГМД.

Согласно современным представлениям, адгезия к металлу полимерных покрытий и клеев во многом зависит от гибкости и полярности молекул адгезива [13]: увеличение гибкости цепей способствует достижению большего молекулярного контакта, а увеличение полярности — усилинию взаимодействия на межфазной границе. Однако при этом для каждой полимерной системы существует оптимум содержания полярных групп различной природы, выше которого возросшее диполь-дипольное взаимодействие ограничивает подвижность цепей [14] и тем самым понижает их адгезионную способность [11].

Как было показано выше, при переходе от ЭДА к НМД гибкость молекул диаминов и пространственных полимеров на их основе возрастает.

Полярность же их незначительно повышается при переходе от ЭДА к ГМД и затем заметно снижается в случае НМД (дипольный момент ЭДА, ГМД и НМД равен 1,89; 1,91 и 1,36 D [15] соответственно).

Поскольку наиболее высокая адгезия наблюдается в случае покрытий, отверженных ГМД, можно полагать, что эта система, обладая достаточно высокой гибкостью молекул, имеет и оптимальную полярность.

Следует отметить, что величина молекулярной массы исходной эпоксидной смолы практически не влияет на физико-механические и адгезионные свойства исследуемых нами покрытий.

На рис. 3 приведена частотная зависимость сопротивления  $R$  и емкости  $C$  покрытий на основе смолы Э-41, контактирующих с электролитом. Как известно [6], характер частотной зависимости и кинетика изменения величины  $R$  в ходе испытаний позволяют судить о проницаемости покрытий для молекул воды и ионов электролита, а изменение величины  $C$  — об их сорбционной способности (набухании).

Согласно данным рис. 3, сопротивление всех исследуемых покрытий уменьшается с ростом частоты изменения электрического поля, а емкость практически не меняется. Это характерно для качественных покрытий, слабо набухающих в воде и создающих высокий диффузионный барьер, препятствующий проникновению к металлу агрессивных ионов [6, 16, 17]. Показано [18], что наличие в макромолекулах эпоксидных и особенно алифатических аминогрупп способствует получению покрытий с высокими защитно-диффузионными свойствами.

Вместе с тем данные рис. 3 свидетельствуют о том, что увеличение содержания метиленовых групп в молекуле сшивющего агента приводит к уменьшению сопротивления и росту емкости покрытий. Это свидетельствует о повышении проницаемости пленок и их набухания, так как с увеличением содержания полярных молекул воды и ионов емкость и электропроводность полимерной системы возрастают. Известно, что увеличение гибкости цепей сопровождается ростом сорбционной способности и проницаемости пленок полимерных материалов для низкомолекулярных веществ, в частности для молекул воды [19]. Аналогичная зависимость установлена нами и в случае покрытий на основе ЭД-20.

Таким образом, показано, что строение диаминоалканов оказывает влияние на свойства пространственных полимеров на основе диановых эпоксидных смол.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт  
лакокрасочной промышленности

Поступила в реадакцию  
27 II 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973, стр. 72.
2. А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий, Лаковые эпоксидные смолы, «Химия», 1970, стр. 110.
3. Ф. М. Смехов, А. И. Непомнящий, Т. Н. Гуревич, А. В. Уваров, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., А10, 1659, 1968.
4. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», 1971, т. 4, ст. 259.
5. К. В. Мальцев, И. В. Суриков, Н. Я. Грибкова, И. И. Рясики, С. В. Якубович, А. И. Непомнящий, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 1, 46.
6. И. Л. Розенфельд, В. Н. Бурьянченко, К. А. Жигалова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 3, 62.
7. С. В. Якубович, Н. Л. Масленникова, Ф. М. Смехов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, 52.
8. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
9. O Delatycki, T. C. Shaw, T. G. Williams, J. Polymer Sci., 7, A-2, 753, 1969.
10. Е. М. Вляхман, С. В. Петряев, В. Д. Корсаков, Э. М. Гвиц, П. Е. Гофман, Д. А. Пилипенок, Высокомолек. соед., Б10, 730, 1968.

11. Новые достижения в области синтеза и применения клеящих веществ, Экспресс-информация ВИНИТИ, Синтетические высокомолекулярные материалы, 1971, № 26, 55.
  12. *T. G. Williams, O. Delatycki*, J. Polymer Sci, 8, A-2, 295, 1970.
  13. *A. A. Берлин, В. Е. Басин*, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1969, стр. 200.
  14. *Ф. М. Смехов, А. Т. Санжаровский, С. В. Якубович*, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 5, 37; 1971, № 1, 50.
  15. Справочник по дипольным моментам, под ред. *О. А. Осипова и др.*, «Высшая школа», 1971, стр. 136, 194, 244.
  16. *И. Л. Розенфельд, В. Н. Бурьяненко, К. А. Жигалова*, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 5, 52.
  17. *Ф. М. Смехов, С. В. Якубович, А. Т. Санжаровский*, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, 37.
  18. *В. Д. Гербер, В. И. Елисеева, К. А. Жигалова, И. Л. Розенфельд*, Защита металлов, 10, 71, 1974.
  19. *C. A. Рейтлингер*, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 76.
-