

УДК 541(13+64):547.538.141

© 1989 В. Д. Безуглый, Л. И. Юрченко, И. Б. Воскресенская,  
Т. А. Алексеева

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 ПРОИЗВОДНЫМИ ВИНИЛБЕНЗОЛА

Исследованы особенности электрохимической модификации эпоксидного полимера на поверхности стального катода в среде диметилформамида с целью получения покрытий с заданными свойствами. В качестве модификаторов выбраны стирол и его производные винилксилол и винилтолуол. Определены режимы получения полимерных пленок из композиций на основе ЭД-20 с указанными модификаторами, а также составы полученных полимеров. Исходя из данных ИК-спектров по составам сополимерных пленок построены кривые сополимеризации для систем стирол : ЭД-20 и винилтолуол : ЭД-20. Рассчитаны значения констант сополимеризации по методу Келена и Тюдеша. Предполагается анионный механизм сополимеризации. Исследованы физико-механические характеристики модифицированных производными винилбензола эпоксидных полимерных покрытий. К преимуществам модификации относится повышение равномерности полученных покрытий, их твердости, а также значительное ускорение процесса отверждения.

Ранее [1] сообщалось о получении полиэпоксидных покрытий на токопроводящих поверхностях электрохимическим методом. Среди вопросов, относящихся к проблеме получения эпоксипокрытий электрохимическим путем, один из наименее изученных — электрохимическая модификация эпоксидного полимера с целью получения покрытий с заданными свойствами. Исследование особенностей электрохимической модификации эпоксидных полимеров на поверхности электрода представляет как теоретическое, так и практическое значение в первую очередь в области решения проблем, связанных с защитой поверхности металла от коррозии.

Практическая полезность электрохимически инициированной полимеризации эпоксидного полимера, а также электрохимической его модификации состоит в том, что данный процесс не требует применения токсичных и летучих отвердителей и вместе с тем позволяет получить на покрываемом электроде равномерную полимерную пленку. Кроме этого, модификация дает возможность целенаправленно варьировать свойства полимера.

Обычно одним из путей повышения твердости, жесткости эпоксидных полимеров является их модификация веществами, содержащими ароматические группировки [2]. Поэтому в качестве модификаторов при электрохимическом получении покрытий на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-76) выбраны стирол и его производные — 1,3-диметилстирол (или винилксилол (ВКС)) и 3-метилстирол (или винилтолуол (ВТ)).

Источником постоянного напряжения служил стабилизатор П-4105. Стальной катод (сталь 12Х18Н10Т, 08КП) в электрохимической ячейке размещали между двумя стеклографитовыми анодами. Площадь каждого электрода составляла  $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Электролизу подвергались системы, содержащие 50 вес.% смеси эпоксидной смолы и мономера-модификатора, 49,6 вес.% растворителя ДМФА и 0,4 вес.% токопроводящего электролита перхлората тетраэтиламмония. Содержание мономера в исходной смеси с эпоксидной смолой менялось в интервале 5—95 вес.% относительно общего содержания эпоксидного олигомера и мономера. Реактивы, используемые для работы, очищали по общепринятым методикам [3, 4]. ДМФА сушили в течение суток над прокаленным сульфатом магния и затем дважды перегоняли в вакууме (т. кип.  $51^\circ/2 \cdot 10^3 \text{ Па}$ ). Удельная электропроводность ДМФА не превышала  $5 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ; содержание воды в ДМФА составляло  $4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . Мономеры, стабилизированные гидрохиноном, очищали от ингибитора, высушивали

над прокаленной окисью кальция и непосредственно перед опытом перегоняли в вакууме (стирол: т. кип.  $45^{\circ}/2 \cdot 10^3$  Па; ВТ: т. кип.  $48^{\circ}/2 \cdot 10^3$  Па; ВКС: т. кип.  $53^{\circ}/2 \cdot 10^3$  Па). Перхлорат тетраэтиламмония квалификации х. ч. перед использованием подвергали перекристаллизации из этанольного раствора. Для освобождения от влаги эпоксидную смолу выдерживали в сушильном шкафу при  $90-100^{\circ}$  в течение 5 ч. Эпоксидное число применяемой смолы составляло 19–20 вес.%.

Получение полимерных покрытий проводили в потенциостатическом режиме при плотности тока  $50-120$  А/м<sup>2</sup> в течение 40–120 с. При этом в процессе электролиза на катоде образуется вязкий слой, который после нагревания при  $80-90^{\circ}$  на протяжении 60–180 мин превращается в твердую, прозрачную пленку полимера. Время отверждения выбрано на основании анализа покрытий на содержание гель-фракций при экстрагировании полимера ацетоном. Экстрагирование полученных полимеров с целью извлечения гель-фракции проводили в аппарате Сокслета в течение 6 ч. Толщину покрытий измеряли с помощью магнитного толщинометра (типа 639, ЧССР), твердость — маятниковым прибором МЭ-3, прочность при ударе — прибором У-1А, адгезию — методом решетчатых надрезов.

Количественный состав модифицированных полимеров и их гель-фракций определяли методом ИК-спектроскопии («Specord IR-75»). При этом была использована методика определения состава полимера, основанная на сравнении интенсивности характеристических полос поглощения для фрагментов эпоксидной смолы ( $1300$  см<sup>-1</sup>) и соответствующего модификатора (в случае стирола — при  $700$  см<sup>-1</sup>, ВТ —  $820$  см<sup>-1</sup>, ВКС —  $875$  см<sup>-1</sup>).

Результаты исследований показывают, что процесс образования покрытий, содержащих звенья как эпоксидной смолы, так и стирола, происходит лишь при определенной концентрации мономера в исходной смеси. В состав полимерного покрытия начинают входить звенья стирола при содержании его в реакционной смеси 35 вес.% и более. При этом состав гель-фракции практически не отличается от состава полученных на катоде полимерных покрытий. Это означает, что при электрохимическом процессе происходит химическое соединение мономера-модификатора и эпоксидного олигомера с образованием нового полимера.

В процессе получения полимерного покрытия при  $U=\text{const}$  не наблюдается значительного падения тока в цепи (рис. 1), что связано, вероятно, с образованием рыхлого полимерного осадка, не создающего значительного дополнительного сопротивления. Плотность тока, при которой достигается максимальный выход полимера на электроде и минимальное время отверждения пленки, имеет значения, расположенные в интервале  $45-110$  А/м<sup>2</sup> в зависимости от соотношения эпоксидной смолы и модификатора в рабочем растворе. При этом с увеличением содержания винилового мономера-модификатора в исходной системе необходимая для образования полимерной пленки плотность тока возрастает. Следует отметить, что одним из важных преимуществ модифицированного стиролом эпоксидного полимера является значительное сокращение времени его отверждения от 3–4 ч для эпоксидного покрытия до 40–50 мин для покрытия, полученного из раствора, где отношение ЭД-20 : стирол = 15 : 85 (вес.%).

Прежде чем перейти к рассмотрению особенностей модификации эпоксидного полимера ВТ, отметим, что предварительно установлена возможность получения на катоде поливинилтолуола методом электрохимической полимеризации (ЭХИП). Для получения ПВТ-покрытий необходимо проводить процесс электролиза при плотностях тока  $160-170$  А/м<sup>2</sup>, т. е. более высоких, чем при получении покрытий на основе стирола ( $140-150$  А/м<sup>2</sup>). В связи с этим и процесс модификации эпоксиполимера ВТ также следует осуществлять при более высоких значениях плотности тока (от 55 до 115 А/м<sup>2</sup>), чем модификацию с помощью стирола. При этом падение силы тока в цепи в процессе электролиза существенно выше в указанных соединениях по сравнению с аналогичными данными для систем эпоксидная смола ЭД-20 — стирол, ЭД-20 — ВКС и чистого эпоксидного олигомера. Установлено, что модификация эпоксиполимера ВТ осуществляется во всем диапазоне исходных соотношений компонентов. Гель-фракции полученных полимерных покрытий обогащены ВТ, а соответствующие гель-фракции состоят из неотверженного эпоксидного олигомера (данные ИК-спектров).

Модификация эпоксидного полимера ВТ, как и стиролом, ускоряет процесс его термоотверждения в 3–4 раза.

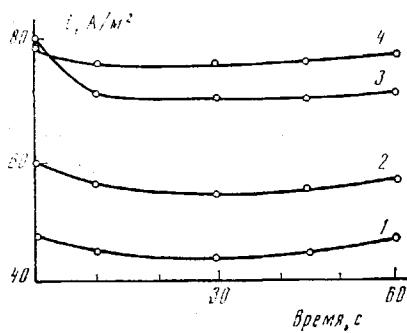


Рис. 1

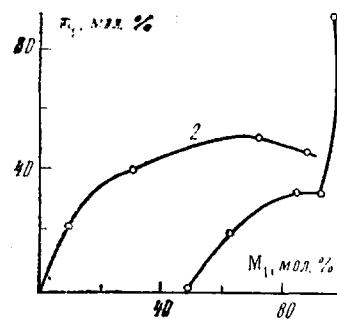


Рис. 2

Рис. 1. Изменение плотности тока на катоде в процессе электролиза при  $20 \pm 0,5^\circ$  для ЭД-20 (1), ЭД-20 : стирол-1 : 1 (2), ЭД-20 : ВТ=1 : 1 (3) и ЭД-20 : ВКС=1 : 1 (4)

Рис. 2. Кривые сополимеризации для систем стирол : ЭД-20 (1) и ВТ : ЭД-20 (2).  $M_1$  и  $m_1$  – содержание винилового мономера в исходной смеси и в сополимере соответственно

В случае электрохимической модификации эпоксидного полимера с помощью ВКС указанный компонент включается в состав полимерного покрытия только при содержании этого мономера в исходной смеси более 65 вес. %, причем гель-фракция этих полимеров вообще не содержит звеньев ВКС, т. е. химического соединения мономера-модификатора и эпоксида с образованием сополимера не происходит. Однако следует отметить, что методом ЭХИП на катоде нами получен ПВКС при плотности тока  $160-170 A/m^2$ .

ВКС, не входя в состав полимера, все же интенсифицирует процесс его отверждения так же, как стирол и ВТ.

Исходя из данных ИК-спектров по составам гель-фракций сopolимерных пленок построены кривые сополимеризации для систем стирол : ЭД-20 и ВТ : ЭД-20, которые представлены на рис. 2. Ход кривой 1 показывает, что полученные сopolимеры ЭД-20 со стиролом обогащены ЭД-20, т. е. в процессе полимеризации эпоксидный олигомер более активен, чем стирол. Зависимость химического состава сopolимера эпоксидной смолы с ВТ от состава исходной смеси (кривая 2) свидетельствует о том, что при содержании ВТ в количестве 45 вес. % система характеризуется азеотропным составом [5].

Полученные сopolимеры стирола и ВТ с эпоксидно-диановым соединением являются статистическими. Известно, что ИК-спектры блок- и привитых сopolимеров, как правило, представляют собой аддитивное наложение спектров гомополимеров. При статистическом же распределении звеньев, и прежде всего в случае их чередования, принцип суперпозиции не выполняется [6]. В нашем случае на образование статистических сopolимеров указывает смещение полос поглощения в ИК-спектрах, например сopolимера ЭД-20 с ВТ в области  $1230-1270 \text{ cm}^{-1}$ .

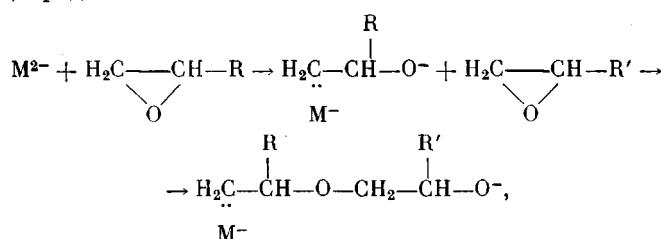
Из результатов количественного анализа состава сopolимеров и исходной смеси рассчитаны значения констант сополимеризации по методу, предложенному Келеном и Тюдошем [7]. Для системы, содержащей эпоксидную смолу ЭД-20 и стирол (где  $M_1$  – стирол)  $\gamma_1 = 0,063 \pm 0,004$ ,  $\gamma_2 = -3,9 \pm 0,3$ ; а для ЭД-20 и ВТ (где  $M_1$  – ВТ)  $\gamma_1 = 0,023 \pm 0,002$ ,  $\gamma_2 = 0,18 \pm 0,01$ .

Различную реакционную способность виниловых мономеров в реакции сополимеризации с эпоксидной смолой возможно объяснить следующим: ВТ после восстановления на катоде проявляет более сильные нуклеофильные свойства, чем стирол, благодаря наличию электронодонорной метильной группы в *пара*-положении бензольного кольца. Поэтому модификатор ВТ должен активнее взаимодействовать с эпоксидной группой олигомера, образуя сopolимер, что и следует из наших результатов. Что касается ВКС, то, хотя нуклеофильные свойства его аниона выше, чем аналогичные значения для стирола и ВТ, данный мономер не вступает в реакцию

сополимеризации. Мы объясняем это наличием в ВКС метильной группы в *ортого*-положении, что приводит к стерическим затруднениям [8] при взаимодействии с эпоксициклом. В результате эпоксидная смола с ВКС сополимера не образует.

Таким образом, различная реакционная способность стирола, ВТ и ВКС по отношению к эпоксидному олигомеру обусловлена особенностями их строения.

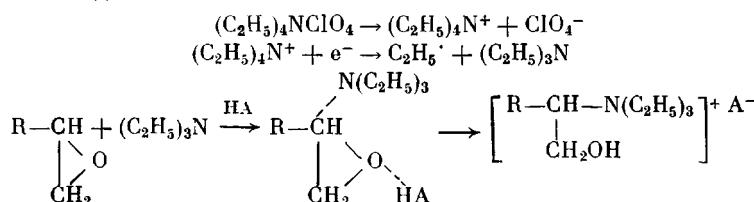
С целью изучения механизма сополимеризации проведены полярографические и спектроскопические исследования приэлектродного слоя раствора (на катоде) до и после электролиза систем. При этом установлено, что за время электрохимического процесса происходит 50%-ное превращение винилового мономера и конверсия эпоксидных групп в количестве 15–20%. Раскрытие эпоксициклов при электролизе в присутствии виниловых мономеров может осуществляться по анионному механизму за счет взаимодействия образованных на катоде дианионов мономера-модификатора [9, 10] и эпоксидного олигомера. В результате этого степень конверсии эпоксидных групп при электрохимическом процессе в системах с виниловым мономером больше, чем в случае осуществления электролиза без указанных добавок. Для подтверждения участия винилового мономера в раскрытии эпоксидного цикла по анионному механизму определено влияние протонодонорных добавок на состав и выход полимера. В качестве донора протонов использовали уксусную кислоту (вода и другие широко применяемые кислоты вызывают коагуляцию раствора эпоксидной смолы). Установлено, что добавки уксусной кислоты существенно снижают выход сополимера в целом, а также уменьшают содержание модификатора в нем, что свидетельствует об анионном механизме сополимеризации в процессе электролиза, представленном на схеме



где М – мономер-модификатор.

Не исключается также возможность раскрытия эпоксигрупп при электролизе по радикальному механизму [1].

Дальнейшая конверсия эпоксидных групп осуществляется в процессе термообработки. На этом этапе предполагается отверждение эпоксидного покрытия с участием третичного амина, образующегося на катоде в ходе электрохимического процесса при восстановлении катиона фонового электролита [1, 11], с учетом влияния протонодонорного соединения, например остаточной влаги, которым невозможно пренебречь даже при тщательной осушке эпоксидной смолы.



Заслуживает внимания особое влияние мономера-модификатора на скорость отверждения полимерного покрытия. Как отмечалось ранее, стирол и ВКС, находясь в исходных системах в количествах менее 35 и 75 вес % соответственно, не включаясь в состав полимера, заметно влияют на продолжительность его отверждения. Такой факт можно объяснить взаимодействием дианона, образующегося при восстановлении винилового мономера [9, 10], и гидроксильной группы олигомера с отрывом про-

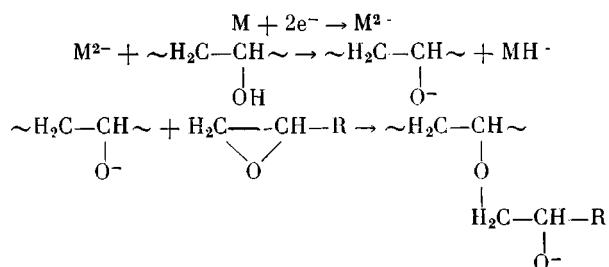
## **Физико-механические характеристики модифицированных полимерных покрытий**

**ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**  
(Адгезия 1 балл, прочность при ударе 5,0 Н·м)

Мономер-модифи- катор	Соотношение олигомер : мономер в исходной смеси, вес. %	Толщина, мкм	Твердость при 20°
Стирол	100 : 0	10–45	0,5
	65 : 35	20–40	0,7
	50 : 50	25–35	0,9
ВТ	65 : 35	25–45	0,6
	50 : 50	25–35	0,7

тона и возникновением в цепи эпоксиолигомера электроотрицательной группировки  $\sim\text{H}_2\text{C}-\text{CH}\sim$ , способной раскрывать исходные эпоксициклы

[12], образуя полимер также с пространственной структурой.



Таким образом, в настоящей работе установлена возможность получения модифицированных производными винилбензола эпоксидных полимерных покрытий на поверхности стального катода в среде ДМФА, исследованы их составы, механизм образования, а также некоторые физико-механические характеристики (таблица).

К преимуществам рассмотренной здесь модификации следует отнести повышение равномерности полученных пленок, их твердости, а также ускорение процесса отверждения при одновременном сохранении таких показателей, как высокая адгезия, прочность к удару, характерных для эпоксиопокрытий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршиков Л. А., Бидыло О. И., Безуглый В. Д. // Электрохимия. 1975. Т. 10. № 11. С. 1764.
  2. Структура эпоксиполимеров: Обзор. информ. М., 1984. 47 с.
  3. Вайбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д. Органические растворители. М., 1958. 519 с.
  4. Безуглый В. Д., Пономарев Ю. П., Дмитриева В. П. // Журн. аналит. химии. 1964. Т. 19. № 7. С. 881.
  5. Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971. 616 с.
  6. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Деханта И. М., 1976. 472 с.
  7. Kelen F., Fudos F. // J. Macromolec. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
  8. Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973. 415 с.
  9. Коршиков Л. А., Карпинец А. П., Безуглый В. Д. Исследование природы активных центров, ответственных за инициирование электрохимической сополимеризации стирола и метилметакрилата. Киев, 1976. № 17. С. 79.
  10. Пономарев Ю. П., Безуглый В. Д. Применение полярографии в химии и технологии полимеров. М., 1966. С. 156.
  11. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1697.
  12. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. Л., 1977. 367 с.

## Украинский заочный политехнический институт

Поступила в редакцию  
17.05.88

**V. D. Bezuglyi, L. I. Yurchenko, I. B. Veskresenskaya, T. A. Alekseeva**

**ELECTROCHEMICAL MODIFICATION OF ED-20 EPOXIDE RESIN  
WITH VINYL BENZENE DERIVATIVES**

**S u m m a r y**

Features of electrochemical modification of epoxide polymer on the surface of the steel cathode in the DMFA medium to obtain coatings having given properties have been studied. Styrene and its derivatives – vinyl xylene and vinyl toluene – were chosen as modifiers. Regimes of preparation of polymer films from compositions on the basis of ED-20 with mentioned modifiers and compositions of synthesized polymers were determined. From the IR-spectra data and compositions of copolymer films the copolymerization curves for styrene – ED-20 and vinyl toluene – ED-20 systems were derived. The values of copolymerization constants were calculated following the Kelen-Tüdesch method. The anionic mechanism of copolymerization was assumed. Physico-mechanical characteristics of epoxide polymer coatings modified with vinyl benzene derivatives were studied. The advantages of modification are the uniformity of obtained coatings, increase of their hardness and essential acceleration of the curing process.