

УДК 541.64.539.2

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИФЕНОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ¹

© 2006 г. З. А. Кочнова*, С. Ю. Тузова*, Е. И. Ахметьевая**,
И. Ю. Горбунова*, Г. М. Цейтлин*

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Принята в печать 26.06.2006 г.

Изучены закономерности структурообразования в эпоксидно-фенольных композициях на основе этерифицированных *n*-бутанолом дианформальдегидных олигомеров и высокомолекулярного эпоксидного олигомера. Установлено влияние на этот процесс температурно-временных условий совмещения олигомеров, а также состава композиций: соотношения исходных олигомеров, степени этерификации дианформальдегидного компонента, вида растворителя, характера используемого катализатора и момента его введения. Выявлены возможные пути направленного регулирования структурообразования в эпоксидно-фенольных композициях и показано определяющее влияние этого процесса на характер надмолекулярной структуры сформированных из них покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

Композиции на основе эпоксидных (ЭО) и фенольформальдегидных олигомеров (ФФО) известны давно [1] и находят широкое применение в качестве основы лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты металлов. Наиболее распространенными являются композиции на основе диановых ЭО с высокой ММ и этерифицированных *n*-бутанолом по метилольным группам ФФО резольного типа, которые называют “бутанолизированными”.

Получение таких эпоксидно-фенольных композиций (ЭФК) сводится к совмещению при перемешивании раствора ЭО в этилцеллозольве с раствором ФФО в *n*-бутаноле. Ранее такое совмещение осуществляли в присутствии *o*-фосфорной кислоты при 120°C в течение 1.0–1.5 ч; в последнее время его проводят в тех же условиях, но без каких-либо добавок. В промышленности этот процесс называют форконденсацией [1]. Полученные форконденсаты перед нанесением на поверхность дополнительно разбавляют этилцел-

лозольвом в соотношении 1:2 (по объему) до “рабочей” концентрации (14%).

Отверждение ЭФК чаще всего осуществляют при 210°C в течение 10–15 мин, как правило, в присутствии *o*-фосфорной кислоты, которая является катализатором процесса, или без нее.

Ранее нами на количественном уровне с использованием модельных соединений была установлена схема химических реакций, протекающих при получении и отверждении ЭФК [2].

Было показано, что в ходе форконденсации без *o*-фосфорной кислоты, каких-либо химических реакций не происходит [3]. В то же время при форконденсации в присутствии *o*-фосфорной кислоты процесс сопровождается этерификацией части свободных метилольных групп ФФО спиртами-растворителями (*n*-бутанолом и этилцеллозольвом), а также взаимодействием *o*-фосфорной кислоты с эпоксидным олигомером, приводящим к образованию фосфатных группировок.

В реакции с эпоксидными группами могут принимать участие все группы ОН фосфорной кислоты (содержание эпоксидных групп в системе сопоставимо с количеством последней). За счет

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант Т02-09.2-1698).

E-mail: polymer_m@mail.ru (Кочнова Зоя Алексеевна).

этой реакции ММ эпоксидного олигомера значительно возрастает [2]. Важно отметить, что и в данном случае химического взаимодействия между ЭО и ФФО не происходит [3, 4].

Характер химических реакций, наблюдающихся при отверждении ЭФК (т.е. при формировании покрытий) в присутствии ортофосфорной кислоты или без нее, различен.

Основная реакция, протекающая в обоих случаях – дальнейшая поликонденсация ФФО с участием метилольных групп [5, 6]. При отверждении ЭФК в присутствии *o*-фосфорной кислоты помимо данной реакции имеет место переэтерификация упомянутых выше фосфатных группировок, которые образуются даже в том случае, если форконденсация проводится без *o*-фосфорной кислоты, но затем она вводится в композицию перед отверждением. За счет реакции переэтерификации в процесс отверждения могут быть вовлечены вторичные группы ОН эпоксидного олигомера.

При отверждении в отсутствие *o*-фосфорной кислоты [5, 6] помимо реакции поликонденсации ФФО по метилольным группам может протекать взаимодействие эпоксидных групп с фенольными группами ОН.

Было также показано [5], что при отверждении ЭФК возможна реакция вторичных групп ОН эпоксидного олигомера с метилольными группами ФФО. Но в условиях высоких температур, при которых проводится отвержение (>200°C), данная реакция вряд ли вносит существенный вклад в этот процесс.

Из результатов изложенных выше исследований остается неясным, почему форконденсация, особенно проводимая без *o*-фосфорной кислоты, в целом улучшает свойства покрытий при условии строго определенного температурно-временного режима ее проведения, а введение *o*-фосфорной кислоты на стадии форконденсации отрицательно сказывается на свойствах получаемых покрытий.

Не находит объяснения и факт влияния на свойства покрытий длительности хранения композиций после форконденсации. С увеличением срока хранения композиций даже в условиях, исключающих протекание каких-либо химических превращений, свойства покрытий на их основе

Таблица 1. Характеристики бутанолизированных дианформальдегидных олигомеров

Образец, №	M_n	CH ₂ OH, мас. %	OCH ₄ H ₉ , мас. %
1	590	18.5	10.0
2	610	10.8	22.1
3	630	10.0	23.1
4	670	4.1	33.3

ухудшаются. Для научно обоснованного толкования многих из этих фактов информации о сущности химических превращений, происходящих при получении и хранении ЭФК, оказывается явно недостаточно. Очевидно, немалый вклад в свойства ЭФК вносят и физико-химические процессы [7, 8]. Поэтому в последнее время все большее внимание исследователи уделяют выяснению характера процессов, происходящих в ЭФК [9–11] и, в частности, структурообразования в этих композициях. Однако и на сегодняшний день остается много пробелов. Настоящая статья представляет собой попытку их частичного восполнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы эпоксиленольные композиции, полученные из высокомолекулярного дианового эпоксидного олигомера марки Э-05К ($M_n = 2870$, $M_w = 5100$, эпоксидное число 2.9%) и бутанолизированных дианформальдегидных олигомеров (**БДФО**) с диапазоном молекулярных масс $M_n = 550$ –670, содержанием метилольных групп 4.1–22.6%, бутоксильных групп 6.1–33.3%. Ранее приведены некоторые данные об условиях получения БДФО [12, 13]. Использованные для синтеза ЭФК в этой работе БДФО имели характеристики, приведенные в табл. 1.

Для получения ЭФК 40%-ный раствор ЭО в этилцеллозольве (кроме специально отмеченных случаев) совмещали с 57%-ным раствором БДФО в *n*-бутаноле. Затем смесь подвергали форконденсации, т.е. совместному прогреванию олигомеров при 120°C в течение определенного времени. Непосредственно перед нанесением на подложку форконденсат разбавляли этилцеллозольвом. Покрытия отверждали при 210°C в течение 10 мин. В качестве катализатора отверждения использовали 25%-ный раствор *o*-фосфорной кислоты в этилцеллозольве. Катализатор вводили по окончании

форконденсации² на стадии охлаждения в количестве 0.3 мас. % от нелетучих.

Методы анализа

Молекулярную массу БДФО определяли методом ГПХ на хроматографе "Waters". Использовали колонки Ultrastyrogel с размером пор 100/500/1000 Å. Элюент ДМФА, скорость потока 1 мл/мин, объем пробы 20 мкл (1%-ный раствор олигомера в ДМФА). Детектор – дифференциальный рефрактометр "Waters 410" (чувствительность 64, фактор шкалы 20, временная константа 1 с). Скорость диаграммной ленты 1 см/мин. Для определения ММ использовали калибровочные кривые, полученные с использованием ПС-стандартов.

Содержание метилольных групп в БДФО находили по методике [14], бутиксильных групп – с помощью ПМР-спектров [15], эпоксидных групп – меркуриметрическим методом [16].

Зависимость вязкости от напряжения сдвига определяли на ротационном вискозиметре "РеоТест-2" с измерительной системой конус–плоскость при 25°C [17, 18].

Относительную вязкость композиций, в том числе и при форконденсации, оценивали при 25°C на вискозиметре Оствальда [19] с диаметром капилляра 1.2 мм после разведения пробы этилцеллозольвом в соотношении 1:2 по объему, что соответствует "рабочей вязкости".

Светорассеяние композиций исследовали на фотогониодиффузиометре марки "Fica-50" при 25°C и длине волны 546 нм. Растворы очищали от пыли на фильтрах Sartorius с диаметром пор 0.45 нм. Расчеты проводили по методикам [20, 21].

Инкременты показателей преломления получали на дифференциальному рефрактометре конструкции НИФХИ им. Л.Я. Карпова при тех же условиях, что и при изучении светорассеяния.

Для исследований, проводимых методом светорассеяния, определяли величину критических концентраций растворов с помощью измерения характеристической вязкости при 25°C на виско-

² Другие условия введения и иной вид катализатора отмечены по тексту статьи.

зиметре типа Бишоффа с диаметром капилляра 0.6 мм.

Микрофотографирование поверхностей излома полимерных пленок осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-35CF фирмы "Jeol". Излом образцов проводили в среде жидкого азота с последующим напылением поверхности излома золотом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние длительности форконденсации

Как известно [22, 23], растворы полимеров характеризуются структурной организацией, связанной как с образованием агрегатов из нескольких макромолекул (ассоциатов), так и с формированием флуктуационной сетчатой структуры из ассоциированных макромолекул. В свою очередь процессы структурообразования в исходных композициях, равномерность распределения компонентов в объеме системы, протекающие при этом химические реакции во многом определяют формирование надмолекулярной структуры трехмерных полимерных пленок [24, 25].

Нами установлено, что при совмещении ЭО и БДФО степень структурообразования растворов олигомеров, не подвергнутых форконденсации, гораздо выше, нежели из форконденсатов, причем в последнем случае она в значительной мере зависит от длительности процесса.

Были исследованы структурные изменения в смеси олигомеров при их совместном прогревании. Из данных рис. 1 видно, что зависимость относительной вязкости форконденсатов от времени носит экстремальный характер: в начальной стадии прогревания относительная вязкость уменьшается, достигая минимального значения через 1.0–1.5 ч, после чего вновь возрастает. Относительные размеры (кажущаяся молекулярная масса M_w и кажущийся радиус $\langle R_z^2 \rangle$) структурных образований в растворах, полученных непосредственным смешением растворов исходных олигомеров (без форконденсации), а также форконденсацией их смеси в течение различного времени, были оценены с помощью метода светорассеяния. Данные указывают на наличие в растворах ЭО и БДФО, не подвергнутых форконденсации, крупных ассоциатов макромолекул ($M_w = 10950$,

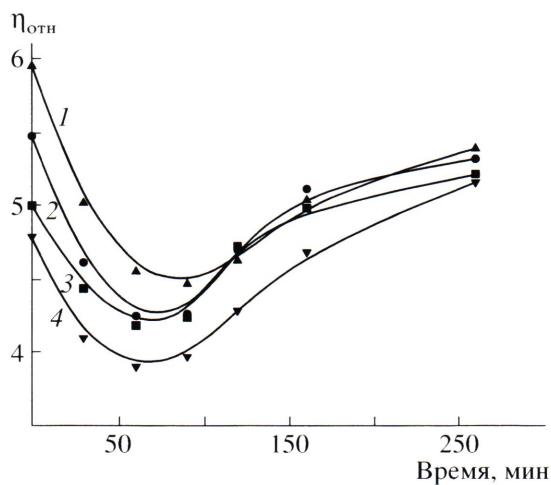


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости форконденсатов от времени форконденсации при массовом соотношении ЭО : БДФО-60:40 (1), 75:25 (2), 80:20 (3), 40:60 (4). (БДФО – образец 3 из табл. 1).

$\langle R_z^2 \rangle = 790$ нм). На начальном этапе форконденсации за счет теплового и механического воздействий происходит уменьшение размеров ассоциатов макромолекул до некоторого минимального значения ($M_w = 7380$, $\langle R_z^2 \rangle = 180$ нм). Изменение вязкости форконденсатов коррелирует с размером ассоциатов: наименьшей вязкости форконденсата соответствует наименьший размер структурных образований.

Исследование ассоциативных структур композиций методом светорассеяния показало, что при совместном прогревании олигомеров более 1.5 ч размер ассоциатов в растворе смеси олигомеров увеличивается ($M_w = 9370$, $\langle R_z^2 \rangle = 470$ нм), о чем также свидетельствует рост величины рэлеевского отношения $R_{90^\circ}^{\parallel}$, которое у форконденсатов, прогретых 1 ч, составляет 74.5×10^{-6} , прогретых 3 ч – 80.7×10^{-6} (при общей концентрации олигомеров в композиции 9 мас. %).

Для выяснения вопроса о характере процесса структурообразования ЭФК было изучено влияние общей концентрации олигомеров на относительную вязкость системы.

Как следует из рис. 2, на зависимости относительной вязкости форконденсата от общей концентрации олигомеров в смеси растворителей (соответствующей реальному соотношению бу-

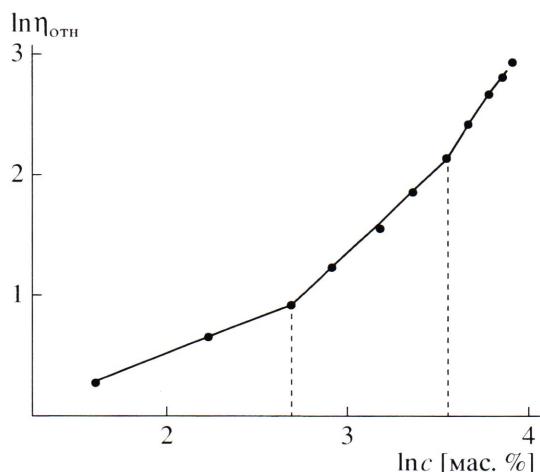


Рис. 2. Зависимость логарифма относительной вязкости композиции ЭО: БДФО-75:25 (БДФО – образец 3 из табл. 1), полученной при оптимальной длительности форконденсации, от логарифма концентрации олигомеров в смеси растворителей (этилцеллозольв–бутанол).

танола и этилцеллозольва в композиции) имеется два излома, которые могут быть интерпретированы как критические концентрации образования ассоциатов ($c_{kp}^1 = 11.5$ мас. %) и флюктуационной сетки зацеплений ($c_{kp}^2 = 27.5$ мас. %) [23]. Изменение угла наклона зависимости $\lg \eta_{\text{отн}} - \lg c$ после c_{kp}^1 вызвано ассоциацией частиц в растворе. Дальнейшее увеличение концентрации олигомеров приводит к образованию флюктуационной сетчатой структуры из ассоциированных макромолекул, что проявляется во втором изменении наклона кривой этой зависимости.

Для оценки структурных параметров изучаемых систем были получены кривые зависимости их эффективной вязкости от напряжения сдвига (рис. 3). Как видно, на всех реологических кривых присутствует участок структурной ветви, что также подтверждает вывод о наличии флюктуационных структур в композициях. Уже при небольших нагрузках происходит разрыв связей, участвующих в образовании объемной сетки, и разрушение структуры до первичных ассоциатов макромолекул. Таким образом, в подобных системах реологические параметры ЭФК определяются в основном размером первичных структурных элементов. Это означает, что большая часть межмолекулярных связей в них расходуется на образование первичных структурных элементов (агре-

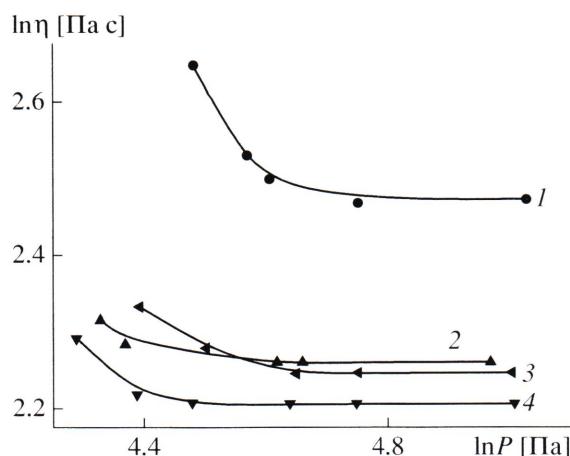


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной вязкости от логарифма напряжения сдвига для эпоксифенольных форконденсатов и смеси олигомеров, не подвергнутой форконденсации: 1 – форконденсат ЭО:БДФО = 60:40 (оптимальная продолжительность форконденсации 1.5 ч); 2 – смесь ЭО:БДФО = 75:25 (без форконденсации), 3 – форконденсат ЭО:БДФО = 75:25 (продолжительность форконденсации 3 ч), 4 – форконденсат ЭО:БДФО = 75:25 (оптимальная продолжительность форконденсации 1 ч), (БДФО – образец 3 из табл. 1).

гатов макромолекул) и лишь незначительная часть – на объемное структурообразование композиции (флуктуационные сетки).

По данным рис. 3 можно судить о влиянии форконденсации на характер зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига. Очевидно, что наименьшая ньютонаовская вязкость смеси растворов олигомеров, не подвергнутых форконденсации, несколько выше вязкости форконденсата, прогретого 1 ч (до достижения минимальных размеров ассоциатов). Дальнейшее проделение этого процесса вновь приводит к увели-

чению его наименьшей ньютонаовской вязкости (кривые 2–4).

Нами показано, что структура форконденсатов во многом определяет формирование структуры покрытий на их основе. За счет относительно небольшого размера ассоциатов (форконденсат, прогретый 1 ч), обусловливающего доступность реакционных групп, формируется достаточно однородная надмолекулярная структура покрытия (рис. 4).

Таким образом, можно полагать, что оптимальной продолжительностью форконденсации является прогревание исходных олигомеров до достижения минимальных размеров их ассоциатов.

Влияние соотношения компонентов

Важный вклад в структурную организацию эпоксифенольных композиций вносит также соотношение ЭО и БДФО. Было установлено, что при варьировании массового соотношения в пределах ЭО:БДФО = 40:60–80:20 во всех исследованных случаях закономерности протекания процесса форконденсации (т.е. экстремальное изменение относительной вязкости) в целом сохраняются (рис. 1). Однако оптимальная длительность форконденсации для исследованных композиций несколько возрастает с увеличением исходной вязкости смеси, не подвергнутой форконденсации.

Из данных по светорассеянию (рис. 5) следует, что степень ассоциации в форконденсатах различного состава (при оптимальной длительности прогревания) не одинакова: форконденсат ЭО:БДФО состава 60:40 (мас. ч.), наиболее склонный к структурообразованию, характеризу-



Рис. 4. Микрофотографии поверхности разлома эпоксифенольных пленок, полученных из композиций с различной длительностью форконденсации (ЭО:БДФО = 75:25 мас. ч. (БДФО – образец 3 из табл. 1), растворитель ЭО–этилцеллозольв, катализатор H_3PO_4 вводили перед отверждением). Продолжительность форконденсации 0 (а), 1 (б) и 3 ч (в).

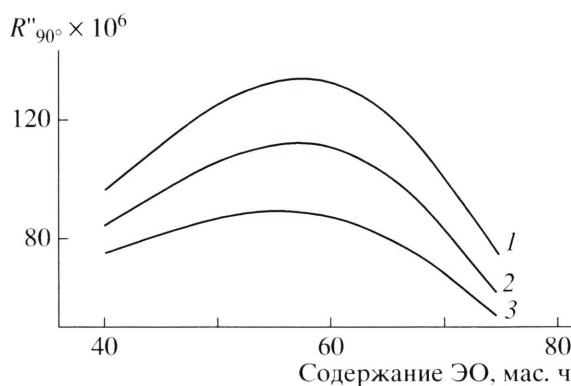


Рис. 5. Зависимость интенсивности рассеяния света R''_{90° от соотношения ЭО и БДФО (образец 3 из табл. 1) в форконденсатах, полученных по оптимальному режиму, с общей концентрацией олигомеров 9 (1), 6 (2) и 4% (3).

ется наибольшей величиной рэлеевского отношения R''_{90° , которая практически в 2 раза выше, нежели у форконденсатов ЭО:БДФО составов 75:25 и 40:60.

Кажущиеся размеры частиц (определенные методом светорассеяния) в растворе форконденсата ЭО:БДФО состава 60:40 ($M_w = 19490$, $\langle R_z^2 \rangle = 1110$ нм) также гораздо выше, чем в случае форконденсатов ЭО:БДФО составов 75:25 ($M_w = 7380$, $\langle R_z^2 \rangle = 180$ нм), 40:60 ($M_w = 7280$, $\langle R_z^2 \rangle = 170$ нм).

Данные светорассеяния подтверждаются зависимостями эффективной вязкости форконденсатов от напряжения сдвига. Наименьшая ньютоновская вязкость форконденсата ЭО:БДФО состава 60:40, полученного в оптимальном режиме, значительно больше, чем у форконденсатов других составов (рис. 3, кривая 1). Напряжение сдвига, соответствующее полному разрушению структур, имеет наибольшую величину именно на реологической кривой форконденсата ЭО:БДФО состава 60:40, что также косвенно подтверждает данные о более высокой степени агрегации макромолекул последнего.

Очевидно, что в исследуемом нами диапазоне соотношений ЭО:БДФО в ЭФК степень структурообразования возрастает с увеличением доли БДФО.

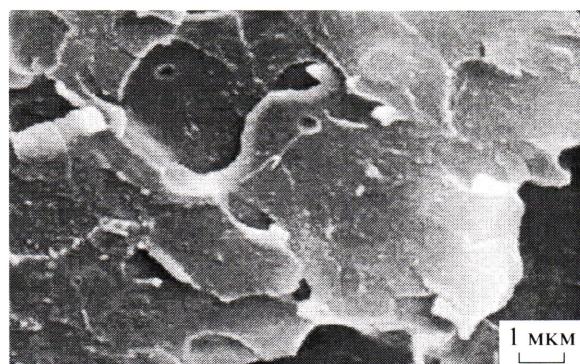


Рис. 6. Микрофотографии поверхностей разлома эпоксиленольных пленок, полученных из форконденсата ЭО : БДФО-60:40 (БДФО – образец 3 из табл. 1).

Таким образом, состав исходных смесей определяет структурные особенности форконденсатов, что в свою очередь находит отражение в особенностях строения эпоксиленольных покрытий. Большая степень структурообразования растворов олигомеров в композиции ЭО:БДФО состава 60:40 определяет неоднородность покрытия на ее основе (рис. 6). Наиболее однородное покрытие было получено из композиции с меньшей склонностью к агрегации макромолекул при соотношении ЭО:БДФО = 75:25 (рис. 4б).

Влияние характеристик бутанолизированного дианформальдегидного олигомера

Характеристики исходных олигомеров оказывают большое влияние на процессы структурообразования в ЭФК. Как известно [6], этерифицированные бутанолом метилольные группы БДФО не участвуют в процессах, протекающих при отверждении из-за своей низкой реакционной способности.

Данные о наличии и характере структурной ветви на кривой зависимости вязкости от напряжения сдвига (рис. 7) свидетельствуют о том, что при повышении содержания этерифицированных групп в БДФО с 10 до 33% уменьшается степень структурообразования системы, что находит свое отражение в структуре эпоксиленольных покрытий. При уменьшении содержания этерифицированных метилольных групп до 10% надмолекулярная структура отверженных пленок оказывается наиболее неоднородной.

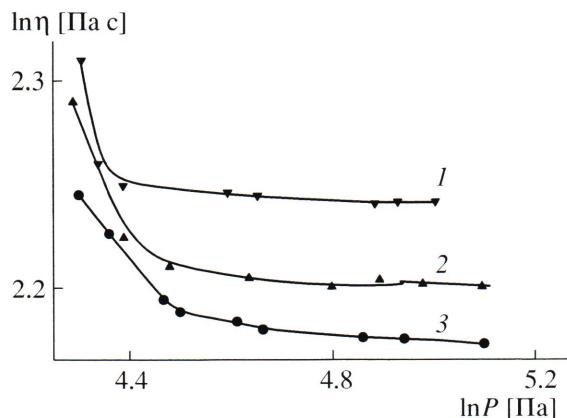


Рис. 7. Зависимость логарифма эффективной вязкости ЭФК с различными БДФО (образцы 1, 2 и 4 из табл. 1) от логарифма напряжения сдвига. Содержание бутоксигрупп в БДФО 33.3 (1), 22.1 (2) и 10.0 мас. % (3).

Влияние природы растворителя эпоксидного олигомера

Наличие и характер структур в ЭФК определяется также и растворителем в данной системе, поскольку улучшение термодинамического качества растворителя способствует разрушению ассоциатов в процессе растворения олигомеров.

Для изучения влияния термодинамического качества растворителя на степень структурообразования композиций помимо этилцеллозольва, с которым проведены все описанные выше исследования, мы использовали изофорон (термодинамические параметры этих растворов приведены в табл. 2).

При замене растворителя ЭО экстремальный характер изменения относительной вязкости реакционной массы при форконденсации сохраняется. В то же время структурные параметры композиций, найденные методом светорассеяния (табл. 2), характеристические вязкости растворов

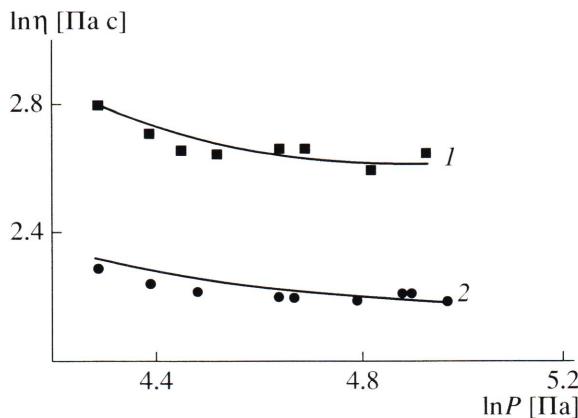


Рис. 8. Зависимость логарифма эффективной вязкости эпоксиленольных форконденсатов от логарифма напряжения сдвига при введении в композиции ЭО в изофороне (1), этилцеллозольве (2). Соотношение ЭО : БДФО-75:25 (БДФО – образец 3 из табл. 1).

(табл. 3) и данные по зависимости эффективной вязкости форконденсатов от напряжения сдвига (рис. 8) показали, что при введении ЭО в композицию в двух различных растворителях (этилцеллозольв, изофорон), последний, как наиболее плохой с термодинамической точки зрения, в наибольшей мере способствует увеличению степени структурообразования системы, что, в частности, вызывает повышение минимальной ньютоновской вязкости композиций.

Из данных по интенсивности рассеяния света композиций можно сделать заключение о возрастании величины $R_{90^\circ}^{\parallel}$ с ухудшением качества растворителя, что в свою очередь свидетельствует об увеличении степени ассоциации олигомеров. Как видно из табл. 2, форконденсаты, в которые ЭО вводили в изофороне, рассеивают свет гораздо интенсивнее, нежели композиции с ЭО, растворенным в этилцеллозольве.

Таблица 2. Данные по зависимости рэлеевского отношения $R_{90^\circ}^{\parallel}$ эпоксиленольных композиций от растворителя эпоксидного олигомера (при различной общей концентрации олигомеров в растворе)

Растворитель	$R_{90^\circ}^{\parallel} \times 10^6$ при общей концентрации олигомеров в композиции			
	9%	6%	5%	4%
Изофорон	134.6	125.0	115.0	108.5
Этилцеллозольв	74.0	61.0	56.7	52.0

Таблица 3. Некоторые параметры используемых растворителей и эпоксифенольных композиций [22]

Растворитель	Параметры растворимости растворителя* ($\text{МДж}/\text{м}^3$) ^{1/2}					Эпоксифенольные композиции		
	δ	δ_D	δ_p	δ_h	δ_a	[η], дл/г	инкремент показателя преломления	A_2^{**}
Изофорон	19.81	16.52	8.2	7.3	11.0	0.115	0.2019	56
Этилцеллозольв	24.07	16.01	9.2	14.3	17.4	0.131	0.1399	84.3

* δ_D , δ_p , δ_h , δ_a – параметры растворимости соответственно дисперсионного взаимодействия, полярного взаимодействия, взаимодействия за счет водородных связей и ассоциативный параметр растворимости.

** Второй виральный коэффициент, рассчитанный по данным светорассеяния.

Рассчитанные с помощью метода светорассеяния кажущиеся структурные параметры растворов ЭФК, полученных с использованием растворов эпоксидного олигомера в различных растворителях, указывают на наличие в растворах форконденсаторов, в которые этот олигомер вводили в изофороне, крупных ассоциатов макромолекул ($M_w = 11160$, $\langle R_z^2 \rangle = 740$ нм). При улучшении качества растворителя масса и размер частиц уменьшаются: так, минимальные кажущиеся размеры ассоциатов были получены в композициях, в которые Э-05К вводили в этилцеллозольве, и составляли $M_w = 73980$, $\langle R_z^2 \rangle = 180$ нм.

Покрытия, сформированные из композиций, приготовленных с использованием указанных растворителей, имеют различную надмолекулярную структуру. По-видимому, из-за высокой степени ассоциации макромолекул эпоксидного олигомера в термодинамически плохом растворителе (изофороне) понижается возможность равномерного распределения БДФО по объему системы, что и обуславливает неоднородность структуры отверженных эпоксифенольных покрытий (рис. 9). Введение ЭО в композицию в виде раствора в этилцеллозольве позволяет получать композиции с меньшим размером структурных образований, и надмолекулярная структура покрытий на их основе более однородна (рис. 4б).

Влияние момента введения катализаторов отверждения

Существенное влияние на процесс структурообразования оказывает и момент введения катализатора – *o*-фосфорной кислоты в ЭФК.

Наличие в композиции на стадии форконденсации *o*-фосфорной кислоты вызывает увеличение значения $R_{90^\circ}^{\parallel}$ (табл. 4) и кажущихся размеров частиц ($M_w = 9340$, $\langle R_z^2 \rangle = 940$ нм) по сравнению с форконденсатором, прогретым в ее отсутствие ($M_w = 7380$, $\langle R_z^2 \rangle = 180$ нм), что обусловлено протеканием упомянутых выше реакций образования фосфатных группировок с участием эпоксидного олигомера; следствием этого является понижение содержания эпоксидных групп в композициях (рис. 10). Те же реакции, но с меньшей скоростью, протекают и при хранении ЭФК с *o*-фосфорной кислотой, что усугубляет процессы агрегации макромолекул в композициях и приводит к заметному повышению вязкости последних (рис. 11), т.е. к нарушению стабильности свойств системы во времени, в частности, при хранении ЭФК.

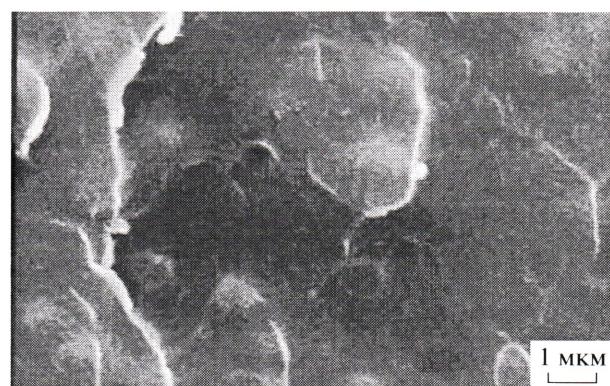


Рис. 9. Микрофотографии поверхностей разлома эпоксифенольных пленок, полученных из композиций с оптимальным режимом форконденсации, в которые ЭО вводили в виде раствора в изофороне. Соотношение ЭО : БДФО = 75:25 (БДФО – образец 3 из табл. 1).

Таблица 4. Зависимость интенсивности избыточного рассеяния света $R_{90^\circ}^{\parallel}$ эпоксиленольных композиций от наличия катализатора на стадии форконденсации (при различной общей концентрации олигомеров в растворе)

Катализатор	$R_{90^\circ}^{\parallel} \times 10^6$ при общей концентрации олигомеров в композиции		
	4%	5%	7%
Без катализатора	51.5	57	67
<i>o</i> -Фосфорная кислота	62.5	70	80

Исключение химических реакций при хранении композиций должно положительно сказаться на их стабильности. Поэтому целесообразно хранение композиций без *o*-фосфорной кислоты или с катализатором латентного типа. В качестве такого латентного катализатора нами использован катализатор, представляющий собой производное *o*-фосфорной кислоты (катализатор КАТЭФ). Он не способен реагировать с эпоксидным олигомером ни в процессе форконденсации, ни при хранении композиций, но переходит в активное состояние в процессе высокотемпературного отверждения. В отличие от *o*-фосфорной кислоты его введение в композицию на стадии форконденса-

ции заметно не сказывается на надмолекулярной структуре покрытия (рис. 12).

Композиции с КАТЭФ, как и композиции, не содержащие в своем составе какого-либо катализатора, судя по зависимости изменения их вязкости во времени (рис. 11), оказываются более стабильными. Однако некоторое нарастание вязкости все-таки наблюдается, что бесспорно обусловлено самопроизвольным увеличением степени структурообразования, не связанным с протеканием химических реакций. Проведенные нами эксперименты показали, что в этом случае вязкость можно снизить практически до исходной величины, соответствующей свежеприготовленной композиции, путем проведения повторной форконденсации.

Таким образом, покрытия с наиболее однородной структурой могут быть образованы из форконденсатов с наименьшим размером структурных образований. Увеличение степени структурной организации наблюдается в композициях с увеличением доли БДФО в ЭФК. Степень структурообразования композиций также повышается с уменьшением степени этерификации БДФО и ухудшением термодинамического качества растворителя.

Свойства ЭФК в процессе длительного хранения оказываются нестабильными при наличии в

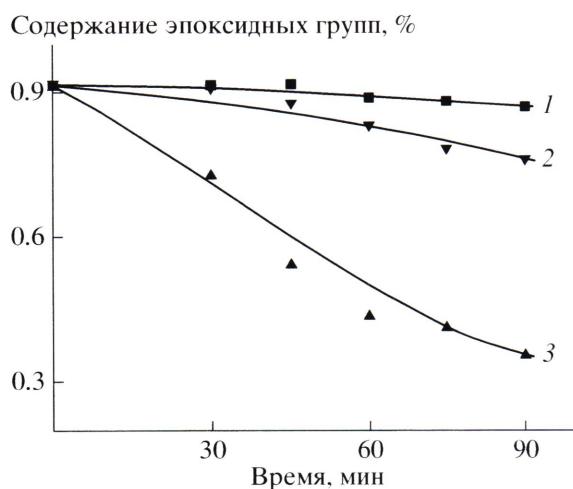


Рис. 10. Изменение содержания эпоксидных групп в системе от длительности форконденсации композиции ЭО : БДФО = 75:25 (БДФО – образец 3 из табл. 1): 1 – без катализатора, 2 – в присутствии латентного катализатора, 3 – в присутствии H_3PO_4 .

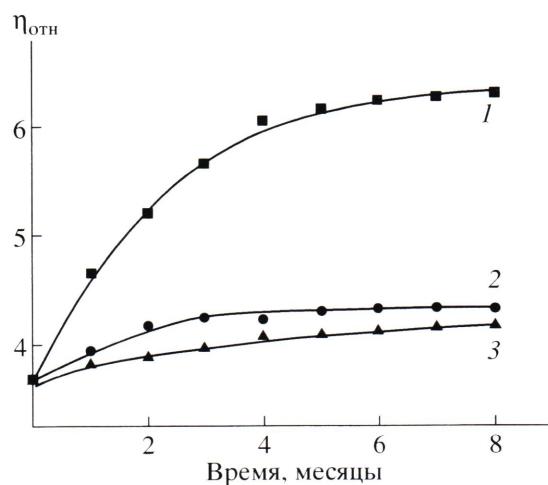


Рис. 11. Изменение относительной вязкости композиции ЭО : БДФО = 75:25 (БДФО – образец 3 из табл. 1) с различными катализаторами отверждения, введенными на стадии форконденсации, от времени хранения при комнатной температуре. 1 – катализатор H_3PO_4 , 2 – латентный катализатор, 3 – без катализатора.

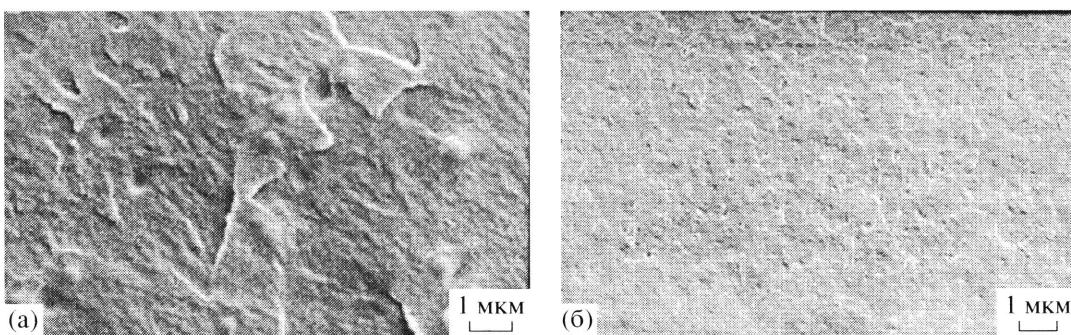


Рис. 12. Микрофотографии поверхности разлома эпоксифенольных пленок, полученных из композиций с катализаторами отверждения, введенными на стадии форконденсации. а – H_3PO_4 , б – латентный катализатор.

них *o*-фосфорной кислоты за счет протекания химических реакций. Определенный вклад в изменение свойств вносит и процесс самопроизвольного структурообразования. Исключение возможных химических реакций за счет замены *o*-фосфорной кислоты латентным катализатором позволяет восстановить исходные характеристики композиции повторной форконденсацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жебровский В.В., Лисовская Н.М., Пархомовская А.Д. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1963. № 4. С. 2.
2. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Николаев П.В., Финякин Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 8. С. 947.
3. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Николаев П.В., Петрова Л.П. // Синтез и исследование полимеров. М.: МХТИ, 1980. Вып. 110. С. 78.
4. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Николаев П.В., Финякин Л.Н., Чепикова И.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 13. № 4. С. 465.
5. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Петрова Л.П., Мягкова Н.К. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1985. № 2. С. 20.
6. Хрисанова Т.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1989.
7. Сухарева Л.А., Светлакова Т.Н., Кочнова З.А., Сорокин М.Ф., Никанорова Л.П. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1982. № 4. С. 30.
8. Курмакова И.Н., Амфитеатрова Т.А., Кабанов Н.М., Тарасова А.И., Морозова Н.И., Огарев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 906.
9. Красовский А.Н., Новиков Д.В., Крашенников В.А., Плодистый А.Б., Харлампиев А.А., Беспалый К.А. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 1. С. 124.
10. Красовский А.Н., Новиков Д.В., Филиппов В.Н., Запорожец В.Д., Нигманова Л.Ш. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 2. С. 304.
11. Красовский А.Н., Филиппов В.Н. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 6. С. 1000.
12. Гасымалиев М.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1992.
13. Кочнова З.А., Тузова С.Ю. // Хим. пром-сть. 2000. № 10. С. 539.
14. Суханова Н.А., Шувалова Л.М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1981. № 4. С. 47.
15. Ратов А.Н., Злобина В.Р., Гомозова В.Г., Уваров А.В., Ермолаева Т.А. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1976. № 3. С. 41.
16. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971. С. 204.
17. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
18. Белкин И.М., Виноградов Г.В., Леонов А.И. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. М.: Машиностроение, 1967.
19. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988.
20. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
21. Рафиков С.Р., Бутов В.П. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.

22. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
23. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия, 1982.
24. Бутба Л.П., Цыбса Г.А., Александров В.Н., Розенберг Б.А. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1982. № 4. С. 24.
25. Сухарева Л.А., Светлакова Т.Н., Кочнова З.А., Сорокин М.Ф. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1982. № 1. С. 10.

Structure Formation in Epoxy-Phenolic Composites

Z. A. Kochnova^a, S. Yu. Tuzova^a, E. I. Akhmet'eva^b, I. Yu. Gorbunova^a, and G. M. Tseitlin^a

^a Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

^b Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia
e-mail: polymer_m@mail.ru

Abstract—Structure formation in epoxide–phenol composites based on *n*-butanol-etherified bisphenol A-formaldehyde oligomers and a high-molecular-mass epoxy oligomer has been studied. It has been shown that the process is affected by the temperature–time conditions of oligomer combination and the composition of formulations: the ratio of the starting oligomers, the degree of etherification of the bisphenol A-formaldehyde component, the type of solvent, the character of catalyst, and the moment of its addition. Possible methods of the targeted control over structure formation in epoxide–phenol composites have been revealed, and the decisive role of this process on the supramolecular structure of coatings thereof has been demonstrated.