

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article_5c1c99652f7a31.56915689

^{1,*}Ключникова Н.В., ²Генов И., ¹Мухачева В.Д., ¹Пискарева А.О.¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46²Фонд науки и образования
Болгария, г. Бургас, ул. Оборище, 21

*E-mail: 4494.55@mail.ru

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Аннотация. Срок службы большинства конструкций и сооружений во многом зависит от интенсивности эксплуатационных нагрузок. Долговечность конструкций обеспечивается, в свою очередь, применением надежных антикоррозионных покрытий. Основными требованиями, которым должны отвечать защитные покрытия, является обеспечение надежности в течение запланированного межремонтного периода. Для получения изделий из полимерных композиций и защитных покрытий на их основе в настоящее время применяют широкий спектр связующих материалов. Среди полимерных материалов, применяемых в качестве связующих для клеев, компаундов, герметиков, защитных покрытий, одно из ведущих мест принадлежит эпоксидным олигомерам и, в частности, эпоксидным смолам. Однако, покрытиям на основе эпоксидных смол свойственны некоторые недостатки. Основными недостатками не модифицированных эпоксидных смол являются их высокая хрупкость и фактическое отсутствие эластичности, что в условиях знакопеременных нагрузок или значительных колебаний температуры ухудшает их защитные и деформационно-прочностные свойства и снижает срок службы покрытий. Целью работы являлось оптимизация технологии получения эпоксидно-каучуковых композиций, изучение свойств полученных композитов и улучшение физико-механических характеристик защитных покрытий на их основе. Получены композиции на основе эпоксидной смолы, модифицированные эпоксикаучуковым аддуктом, каучуком и шунгитом, диспергированными в эпоксидной матрице. Определено оптимальное содержание модифицирующих компонентов в эпоксидно-каучуковой композиции. Установлено, что полученные покрытия обладают более высокой стойкостью к ударным нагрузкам, в отличие от исходной эпоксидной смолы.

Ключевые слова: защитные покрытия, эпоксидно-каучуковые композиты, шунгит.

Введение. С целью придания эпоксидным полимерам необходимых эксплуатационных свойств в их состав вводят модификаторы. Наиболее эффективно в качестве модификаторов проявляют себя разнообразные каучуки, способные встраиваться в структуру системы в процессе ее формирования [1]. При этом вопрос совместимости добавки с полимером остается столь же важным. В последние годы в качестве модификаторов эпоксидных смол стали использовать бутадиен-нитрильные каучуки с концевыми карбоксильными группами, а также их аддукты с эпоксидной смолой [2]. Для наилучшего эффекта модификации эпоксидной смолы необходимо, чтобы в ходе отверждения каучук выделялся в дисперсную фазу в виде частиц с определенным размером и с узким размерным распределением, был равномерно введен в эпоксидную матрицу, которая должна быть эластифицирована [3]. В литературе есть сведения, что реакция карбоксильных групп каучуков с эпоксидными группами смолы ЭД-20 медленно протекает при 80 °С. Ее можно провести за 2 часа при 160 °С [4], но

при таком режиме проведения процесса возможно образование разветвленных структур за счет дополнительных взаимодействий с гидроксильными группами каучуков [5].

Методология. В данной работе качестве связующего компонента была использована готовая эпоксидная смола (ЭД-20) высшего сорта, которая представляет собой растворимый и плавкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана [6]. В качестве отвердителя был выбран полиэтиленполиамин (ПЭПА), который представляет собой смесь этиленовых аминов. Хорошо растворим в полярных растворителях, способен поглощать из воздуха влагу и углекислый газ. ПЭПА, в отличие от других аминных отвердителей, достаточно простой в применении, а также является конкурентоспособным по экономическим показателям [7]. В качестве модификатора был использован БНКС-18 АН (бутадиен-нитрильный каучук синтетический) производства ОАО "Красноярский завод синтетического кау-

чука" (ОАО "КЗСК"). БНКС-18 АН обладает хорошей стойкостью к алифатическим углеводородам, минеральным, растительным и животным маслам и жирам, воде, свету, высокой стойкостью к износу и истиранию, а также малой газопроницаемостью [8]. Для каучуков различных типов содержание АН звеньев разное, и составляет 17–52 %. На данный момент выпускают каучуки с низким (17–20 %), средним (27–30 %), высоким (36–40 %) и очень высоким (50 %) содержанием звеньев АН, которые соответственно обозначаются: БНКС-18, БНКС-26, БНКС-40, БНКС-50. С увеличением содержания акрилонитрила повышаются прочностные свойства, твердость, износостойкость, стойкость к набуханию. Но, в то же время, существенно снижаются эластичность и морозостойкость, повышается теплообразование при многократных деформациях, что может негативно сказаться на свойствах композиций, в состав которых такой каучук входит в состав [9]. По этой причине для исследования был выбран бутадиен-нитрильный каучук с наиболее низким содержанием нитрила акриловой кислоты. В качестве разбавителя был использован дибутилфталат (ДБФ), который представляет собой бесцветную маслянистую жидкость без резких запахов, $t_{кип}$ 340 °С (с разложением, хорошо растворимую в органических растворителях этаноле, бензоле, ацетоне, малорастворим в воде (~0,1 % при 20 °С).

Использование дибутилфталата обусловлено тем, что он увеличивает износостойкость материала, предотвращает появление трещин, увеличивает прочность материала, а также он хорошо совместим с каучуком и эпоксидной смолой, что позволяет его успешно применять для

получения защитных эпоксидно-каучуковых покрытий [10]. В качестве добавки, препятствующей обрастанию водорослями и грибами в морской воде, был выбран шунгит производства ООО НПК «Карбон-Шунгит».

Основная часть. Как известно из литературных данных, эффективная модификация эпоксидных материалов достигается при использовании продуктов, реагирующих со смолой или отвердителем в процессе совмещения или отверждения с образованием привитых сополимеров [11].

Получение эпоксикаучукового аддукта осуществляли при температуре 120 °С в течение 5 часов. Окончание реакции сополимеризации контролировалось по отсутствию исходных функциональных карбоксильных групп каучука методом прямого титрования.

Получение эпоксидно-каучуковых композиций (ЭКК), содержащих как эпоксикаучуковый аддукт, так и жидкий каучук, проводилось путем смешения исходных компонентов друг с другом при нагревании до 50 °С, композиции, содержащие шунгит, подвергались более тщательному диспергированию. в течение 1 часа при помощи мешалки с верхним приводом. В результате были получены пять ЭКК различного содержания аддукта и три ЭКК, в которых частицы каучука находятся диспергированными в эпоксидной матрице композиции.

Составы ЭКК, содержащие эпоксикаучуковый аддукт приведены в таблице 1.

Составы ЭКК, содержащие диспергированные частицы каучука в смоле приведены в таблице 2.

Таблица 1

Составы ЭКК с эпоксикаучуковым аддуктом

№ ЭКК	Состав ЭКК, масс. %			
	Аддукт	Смола ЭД-20	ДБФ	Шунгит
1	8,8	86,8	4,4	0
2	13,6	79,6	6,8	0
3	22,8	65,8	11,4	0
4	22,1	63,9	11,1	5
5	20,8	58,8	10,4	10

Таблица 2

Составы ЭКК с диспергированными частицами каучука

№ ЭКК	Состав ЭКК			
	БНКС-18 АН	ЭД-20	ДБФ	Шунгит
6	22,8	65,8	11,4	0
7	22,1	63,9	11,1	5
8	20,8	58,8	10,4	10

Затем полученные композиции смешивались с отвердителем в массовом отношении отвердителя и эпоксидной смолы – 1:10, после чего эпоксидно-каучуковые композиции наносили на металлические пластины марки «Сталь 3», которая относится к классу конструкционных сталей обыкновенного качества. Нанесение покрытия производили с помощью малярной кисти.

Время отверждения эпоксидно-каучуковых композиций – 24 часа при 25 °С, 1 час при 80 °С.

Вязкость не отвержденных эпоксидно-каучуковых покрытий является одной из самых важных технологических характеристик, от которой зависит выбор технологического оборудования (приводов, мешалок), интенсификация процессов перемешивания, а также метод нанесения покрытия.

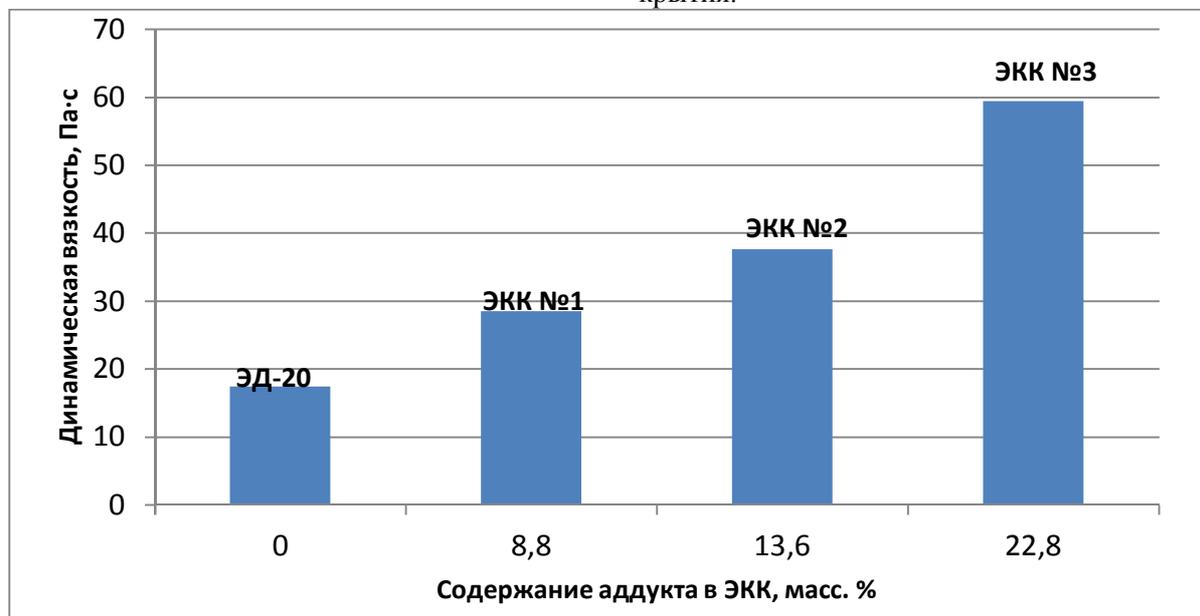


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от содержания аддукта в ЭКК

Как видно, с увеличением содержания аддуктов в образцах (рис. 1) их вязкость увеличивается, что связано с увеличением высоковязкого компонента в композициях. С повышением содержания шунгита (рис. 2) также происходит увеличение вязкости композиций. Видно, что

для ЭКК без добавки шунгита и эпоксидно-каучуковой композиции с добавкой шунгита (10 масс. %) увеличение вязкости в случае модификации как аддуктом, так и диспергированными частицами каучука составило не более 15 %.

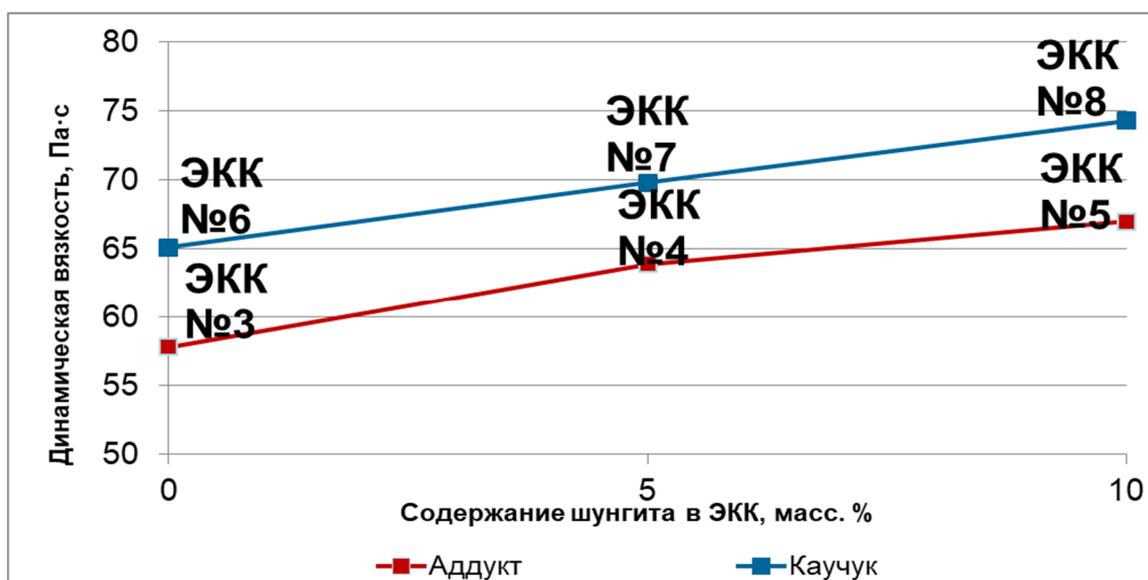


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости не отвержденных ЭКК от содержания шунгита

Таким образом, можно предположить, что возрастание вязкости обусловлено уменьшением объема полимерной фазы в смеси.

Для определения верхнего предела температурного диапазона испытания материала необходимо было изучить термическую стабильность отвержденных эпоксида-каучуковых образцов (рис. 3).

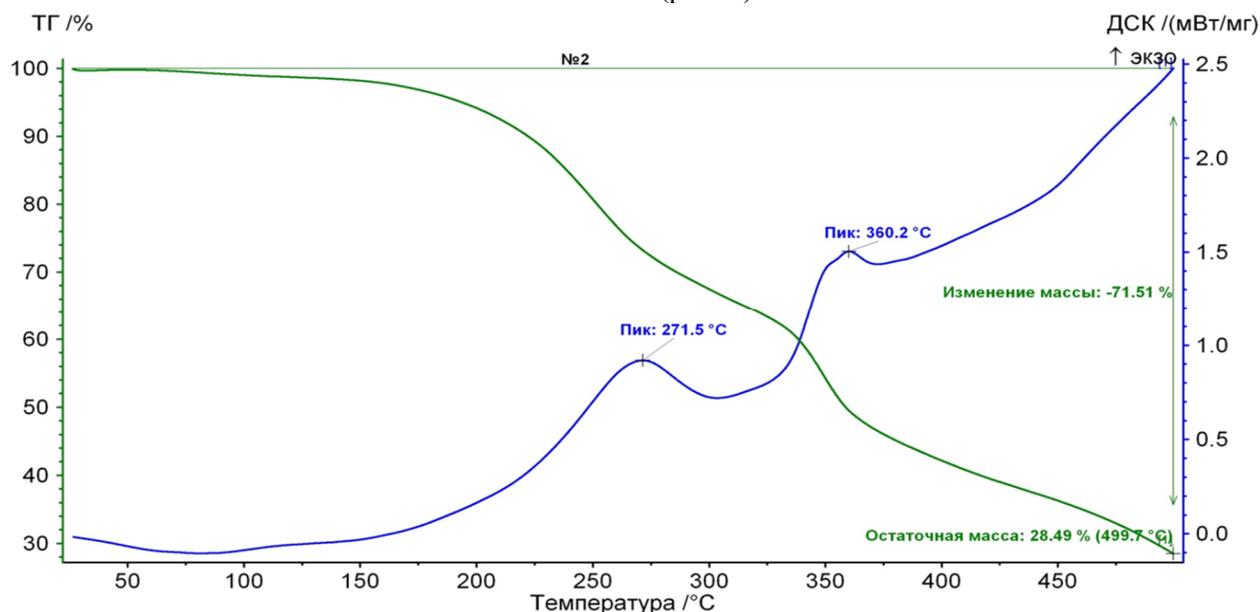


Рис. 3. Дифференциально-термический анализ ЭКК, содержащей эпоксикаучуковый аддукт

Для отвержденных ЭКК (рис. 3), содержащих эпоксикаучуковый аддукт, получены две температуры, при которых скорость разложения максимальна, что может свидетельствовать о том, что в них образуются две отдельные фазы. На термограммах ЭКК с 5 и 10 масс. % шунгита были также зафиксированы эндотермические пики, которые соответствуют как термическому разрушению аддукта, так и термодеструкции эпоксидной матрицы.

Испытания покрытий на прочность при ударе проводили по ГОСТ 4765-73 на приборе «Константа У-1А». Показатели ударной вязкости для композиционного материала и значения прочности покрытий при ударе представлены в таблице 3. Ударная вязкость эпоксидного материала, изготовленного без применения модификаторов – 17,4 кДж/м², а прочность покрытия при ударе составила 10 см.

Таблица 3

Значения ударной вязкости ЭКК и прочности покрытий на их основе

№ ЭКК	Ударная вязкость композиционного материала, кДж/м ²	Прочность покрытий при ударе, см
1	28,3	25
2	38,0	35
3	49,4	45
4	55,7	45
5	50,4	30
6	42,4	35
7	41,5	35
8	39,6	25

С увеличением содержания аддукта в составе покрытия наблюдается значительное увеличение ударной вязкости и прочности при ударе, из чего можно сделать вывод, что данные покрытия можно использовать в условиях повышенной ударной нагрузки. Содержание 5 масс. % шунгита не приводит к изменению прочности при ударе, однако содержание 10 масс. % ведёт к ухудшению прочности покрытия. Ударная вязкость композиций, модифицированных каучуком

ниже, чем у композиций, модифицированных аддуктом. При этом добавление минеральной добавки к таким композициям приводит к уменьшению ударной вязкости. Для систем, модифицированных эпоксикаучуковым аддуктом, добавление 5 масс. % шунгита ведет к повышению ударной вязкости композиционного материала и, следовательно, к увеличению прочности материала. Таким образом, содержание шунгита 5 масс. % является оптимальным.

Выводы. Покрyтия, в состав которых входит эпоксикаучуковый аддукт как без шунгита (№1-3), так и с добавлением его в количестве 5 и 10 масс. % (№4 и №5) обладают большей адгезией, в отличие от покрытий, содержащих в составе диспергированный бутадиен-нитрильный каучук в сочетании с шунгитом (№7 и №8). Покрытие №6, в котором частицы каучука распределены в эпоксидной матрице, также имеет хорошую адгезию после испытания, что позволяет применять его для защиты конструкций, эксплуатирующихся в морской воде. Следовательно, антикоррозионные покрытия на основе эпоксидной смолы, в состав которой входит аддукт бутадиен-нитрильного каучука со смолой, будут лучше защищать металлические конструкции от агрессивного воздействия морской воды, поскольку введение в них добавки-ингибитора биологических факторов коррозии не будет ухудшать адгезию к металлу.

Определено оптимальное содержание модифицирующих компонентов в эпоксидно-каучуковой композиции (эпоксикаучуковый аддукт - до 23 масс. %, шунгит – до 10 масс. %), установлено, что полученные покрытия на основе ЭКК обладают более высокой стойкостью к ударным нагрузкам, в отличие от исходной эпоксидной смолы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kishi H., Nagao A., Kobayashi Y. Carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile rubber/epoxy polymer alloys as damping adhesives and energy absorbable resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 105. Pp. 1817–1824.
2. Jingcheng L., Xiuli J., Shengwen Z. Preparation and characterization of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)-epoxy resin prepolymers for fusion-bonded-epoxy powder coating I L. // *Journal of Wuhan University of technology-Mater. Sci. Ed.* 2012. Vol. 27, № 4. Pp. 694–701.

Информация об авторах

Ключникова Наталья Валентиновна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: 4494.55@vmail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Генов Иван, директор. E-mail office@sciencebg.net. Фонд науки и образования. Болгария, г. Бургас, ул. Оборище, 21.

Мухачева Валентина Дмитриевна, доцент кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail mukhachevavd@mail.ru Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Пискарева Анастасия Олеговна, студент кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: a.burdasova@inbox.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

3. Лобанов В.Н., Гуляев А.И., Бабин А.Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2016. Т. 58, № 1. С. 3–15.

4. Pearson R.A., Yee A.F. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies // *Journal of material science*. 1986. Vol. 21. № 7. Pp. 2462–2474.

5. Патент 2228346 Российская Федерация, МИЖ С 09 D 163/02, С 09 D 5/28 Полимерная композиция для защитно-декоративных покрытий / А.В. Черняков, О.В. Богомоллова, В.Н. Варыгин, В.А. Демин, Н.А. Сидоренко ; заявитель и патентообладатель – № 2003106160/042003106160/04; заявл. 05.03.2003; опубл. 10.05.2004.

6. Barcia F.L., Amaral T.P., Soares B.G. Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene // *Polymer*. 2003. Vol. 44. Pp. 5811–5819.

7. Dinesh Kumar K., Kothandaram B. Modification of (DGEBA) epoxy resin with maleated depolymerised natural rubber // *eXPRESS Polymer Letters*. 2008. Vol. 2, № 4. Pp. 302–311.

8. Ratna D. Rubber toughened epoxy // *Macromolecular Research*. 2004. Vol. 12, №1. Pp. 11–21.

9. Еселев А.Д., Гаричева О.Н., Бобылев В.А. Эпоксидные пленкообразователи для полимерных покрытий полов // *Лакокрасочная промышленность*. 2015. № 10. С. 12–15.

10. Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Кочнова З.А. Взаимодействие карбоксилсодержащего нитрильного каучука и эпоксидного олигомера // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2014. Т. 52. № 5. С. 880–887.

11. Емельянов Ю.В., Каневский Л.С. Электрическое исследование защитных свойств модифицированных эпоксидных покрытий. // *Защита металлов*. 1986. Т. 22. № 2. С. 299–301.

Поступила в сентябре 2018 г.

© Ключникова Н.В., Генев И., Мухачева В.Д., Пискарева А.О., 2018

^{1,*}Klyuchnikova N.V., ²Genov I., ¹Mukhacheva V.D., ¹Piskareva A.O.

¹Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46

²Foundation for Science and Education
Bulgaria, Bourgas, Str. Oborishche, 21

*E-mail: 4494.55@vail.ru

PROTECTIVE COATINGS BASED ON MODIFIED PHENOLFORMALDEHYDE COMPOSITES

Abstract. The lifespan of most structures depends on the intensity of operational loads. The durability of structures is provided by the use of reliable anti-corrosion coatings. The main requirement for a protective coating is to ensure reliability during the scheduled overhaul period. Currently, a wide range of binder materials is used to produce protective coatings based on polymer compositions. One of the leading places belongs to epoxy oligomers, in particular, epoxy resins among polymeric materials used as binders for adhesives, compounds, sealants, protective coatings. However, coatings based on epoxy resins have several disadvantages. The main disadvantages of unmodified epoxy resins are high brittleness and the lack of elasticity, which impair protective and deformation-strength properties and reduce the lifespan of coatings under alternating loads or significant temperature fluctuations. The work's aim is to optimize the technology for producing epoxy-rubber compositions, to study the properties of the obtained composites and to improve the physico-mechanical characteristics of protective coatings. Compositions based on epoxy resins, modified with epoxy rubber adduct, rubber and shungite dispersed in an epoxy matrix are obtained. The optimum content of modifying components in an epoxy rubber composition is determined. It is found that obtained coatings have a higher resistance to shock loads, in contrast to the original epoxy resin.

Keywords: protective coatings, epoxy rubber adduct, shungite.

REFERENCES

1. Kishi H., Nagao A., Kobayashi Y. Carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile rubber/epoxy polymer alloys as damping adhesives and energy absorbable resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 105, pp. 1817–1824.
2. Jingcheng L., Xiuli J., Shengwen Z. Preparation and characterization of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)-epoxy resin prepolymers for fusion-bonded-epoxy powder coating I L. *Journal of Wuhan University of technology-Mater. Sci. Ed*, 2012, vol. 27, no. 4, pp. 694–701.
3. Lobanov V.N., Gulyaev A.I., Babin A.N. Increased impact and crack resistance of epoxy thermosetting plastics and composites based on them with the help of thermoplastic additives as modifiers. *High Molecular Compounds. Series B*, 2016, vol. 58, no. 1, pp. 3–15.
4. Pearson R.A., Yee A.F. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *Journal of material science*, 1986, vol. 21, no. 7. pp. 2462–2474.
5. Patent 2228346 Russian Federation, MIZH C 09 D 163/02, C 09 D 5/28 Polymer composition for protective and decorative coatings. A.V. Chernyakov, O.V. Bogomolov, V.N. Varygin, V.A. Demin, N.A. Sidorenko; applicant and patent holder - No. 2003106160/042003106160/04; declare 03/05/2003; publ. 05/10/2004.
6. Barcia F.L., Amaral T.P., Soares B.G. Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 5811–5819.
7. Dinesh Kumar K., Kothandaram B. Modification of (DGEBA) epoxy resin with maleated depolymerised natural rubber. *eXPRESS Polymer Letters*, 2008, vol. 2, no. 4, pp. 302–311.
8. Ratna D. Rubber toughened epoxy. *Macromolecular Research*, 2004, vol. 12, no. 1, pp. 11–21.
9. Eselev A.D., Garicheva O.N., Bobylev V.A. Epoxy film formers for polymer flooring. *Paint and varnish industry*, 2015, no. 10, pp. 12–15.
10. Chalykh A.E., Zhavoronok E.S., Kochnova Z.A. Interaction of carboxyl-containing nitrile rubber and epoxy oligomer. *High-molecular compounds. Series B*, 2014, vol. 52, no. 5, pp. 880–887.
11. Yemelyanov Yu.V., Kanevsky L.S. Electrical study of the protective properties of modified epoxy coatings. *Protection of metals*, 1986, vol. 22, no. 2, pp. 299–301.

Information about the authors

Klyuchnikova, Natalya V. PhD. E-mail: 4494.55@vail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Genov, Ivan. Director of the Foundation for Science and Education. Bulgaria, Bourgas, Str. Oborishche, 21. E-mail office@sciencebg.net.

Piskareva, Anastasia O. Student. E-mail: a.burdasova@inbox.ru. Belgorod State Technological University named after V.G.Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in September 2018

Для цитирования:

Ключникова Н.В., Генов И., Мухачева В.Д., Пискарева А.О. Защитные покрытия на основе модифицированных фенолформальдегидных композитов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. №12. С. 91–97. DOI: 10.12737/article_5c1c99652f7a31.56915689

For citation:

Klyuchnikova N.V., Genov I., Mukhacheva V.D., Piskareva A.O. Protective coatings based on modified phenolformaldehyde composites. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 12, pp. 91–97. DOI: 10.12737/article_5c1c99652f7a31.56915689