

## Полисилоксансодержащие эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе

### Polysiloxane-containing epoxyurethane oligomers and coatings on their basis

НГУЕН ВАН НГАН, Н.В. КОСТРОМИНА, В.С. ОСИПЧИК,

Т.П. КРАВЧЕНКО, В.М. АРИСТОВ

NGUYEN VAN NGAN, N.V. KOSTROMINA, V.S. OSIPCHIK,

T.P. KRAVCHENKO, V.M. ARISTOV

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

[nkostromina@muctr.ru](mailto:nkostromina@muctr.ru)

В работе изучено влияние кремнийорганического каучука на свойства эпоксиуретанового олигомера, отвержденного циклическим амином. Определены физико-механические характеристики связующих. Показано, что модификация эпоксиуретановой смолы кремнийорганическим каучуком приводит к увеличению значений физико-механических характеристик и температуры стеклования связующих.

The influence of organosilicon rubber on the properties of an epoxy-urethane oligomer cured with a cyclic amine was studied. The physico-mechanical characteristics of binders are determined. It is shown that the modification of the epoxyurethane resin with organosilicon leads to an increase in the values of the physico-mechanical characteristics and the glass transition temperature of the binders.

**Ключевые слова:** эпоксиуретановый олигомер, кремнийорганический каучук, совместимость компонентов, физико-механические свойства.

**Keywords:** epoxyurethane oligomer, silicone rubber, compatibility of components, physical and mechanical properties.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-3-6

#### Введение

Среди полимерных материалов, применяемых в качестве связующих для клеев, компаундов, герметиков, одно из ведущих мест по праву принадлежит эпоксидным олигомерам. Большое практическое значение этих соединений и все возрастающая потребность промышленности в материалах на их основе обуславливают постоянный интерес к эпоксидным олигомерам [1–2]. Введение каучуков достаточно широко применяется для модификации эпоксидных связующих, особое внимание уделяется повышению прочности и эластичности эпоксидного связующего. В работах [3–4] продемонстрировано, что оптимальных результатов возможно добиться введением некоторых эластомеров в эпоксидные олигомеры.

При разработке многокомпонентных эпоксидных связующих особое значение приобретает вопрос о совместимости компонентов. Эластомер может ограниченно растворяться в эпоксидном олигомере, а в процессе отверждения происходит фазовое разделение, вызываемое образованием объемной сетки эпоксидной матрицы. Совмещение компонентов связующего оказывает существенное влияние на весь комплекс свойств полимерных материалов. Эластомер добавляется в жесткую стеклообразную матрицу, как правило, в количестве 5–20 массовых частей (м.ч.) от общей массы эпоксидного олигомера [5]. Модификация эластомером повышает ударную прочность, удлинение при разрыве и работу разрушения, понижает хрупкость.

Цель работы – повышение качества и эффективности применения эластифицированных эпоксидных связующих для покрытий путем управления структурообразованием методами физико-химической и структурной модификации.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), для модификации которого применяли трис(п-изоцианатофенил)тиофосфат (ТИТФ) производства компании Bayer, диметилсилоксановый каучук СКТН-А, 3-триэтоксисилилпропиламин (АГМ-9). В качестве отвердителя применяли циклический амин – изофорондиамин производства компании Evonik Industries AG (Германия), в качестве растворителя – тетрагидрофуран (ТГФ).

Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы (EU) осуществляли следующим образом. Готовили смеси ЭД-20 (100 м.ч.) с ТИТФ (3, 5, 7 м.ч.) в среде растворителя, которые нагревали при 60°C в течение 3 часов, затем вакуумировали при 60°C до полного удаления растворителя. Полученные смеси (EU) в зависимости от содержания ТИТФ обозначили следующим образом: EU3, EU5, EU7.

**Таблица 1. Соотношение компонентов в марках модифицированной эпоксиуретановой смолы.**

Марка смолы	Количество модификатора, м.ч.				Количество отвердителя
	ЭД-20	ТИТФ	АГМ-9	СКТН-А	
Е	100	-	-	-	27,5
Е-5Si	100	-	3	5	26
Е-10Si	100	-	3	10	26
Е-15Si	100	-	3	15	26
EU3	100	3	-	-	27,5
EU3-5Si	100	3	3	5	26
EU3-10Si	100	3	3	10	26
EU3-15Si	100	3	3	15	26
EU5	100	5	-	-	27,5
EU5-5Si	100	5	3	5	26
EU5-10Si	100	5	3	10	26
EU5-15Si	100	5	3	15	26
EU7	100	7	-	-	27,5
EU7-5Si	100	7	3	5	26
EU7-10Si	100	7	3	10	26
EU7-15Si	100	7	3	15	26

Модификацию фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А (EU-Si) осуществляли следующим образом. В фосфорсодержащую эпоксиуретановую смолу добавляли 3 м.ч. АГМ-9, перемешивали до однородного состояния, затем добавляли СКТН-А (5, 10, 15 м.ч.) и оловоорганический катализатор. Смесь перемешивали при 80°C в течение

30 минут, затем вакуумировали для удаления воздуха и этанола (продукт реакции).

Приготовление образцов. В приготовленные составы добавляли отвердитель изофорондиамин, перемешивали до однородного состояния и заливали в форму. Отверждение производили при 80°C в течение 4 ч. Соотношение компонентов в полученных составах на основе модифицированной эпоксиуретановой смолы представлено в таблице 1.

ИК-спектры мономеров и полимеров регистрировали инфракрасным спектрометром Nicolet-380. Для снятия термомеханических кривых использовали консистометр Хепплера. Ударную вязкость (ГОСТ 14235-69), адгезионную прочность (ГОСТ 14760-69), прочность при растяжении (ГОСТ 11262-80) определяли по стандартным методикам; величину остаточных напряжений в отвержденных образцах определяли методом «консольной балки». Гидрофобность покрытий на основе разработанных материалов количественно характеризовали краевым углом смачивания.

*Обсуждение результатов*

Взаимодействие между смолой ЭД-20 и функциональными модификаторами было изучено методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре ТИТФ наблюдаются следующие характерные пики: 1192 см<sup>-1</sup> и 925–946 см<sup>-1</sup> (P–O–Ph), 839 см<sup>-1</sup> (–P=S); пик 2270 см<sup>-1</sup>, подтверждающий наличие изоцианатной группы (–NCO). В спектре ЭД-20 подтверждается наличие вторичной OH-группы при 3300–3500 см<sup>-1</sup>.

Взаимодействие между изоцианатной группой в ТИТФ и вторичной OH-группой ЭД-20 было подтверждено исчезновением пика, характерного для группы –NCO и появлением пиков связи –NH, –CO и –CN, наблюдаемых при 3300–3500, 1734 и 1409 см<sup>-1</sup>. Это подтверждает наличие уретановых групп в модифицированной ЭД-20. Также в эпоксиуретановых системах наблюдается пик 929–946 см<sup>-1</sup> (P–O–Ph) [6].

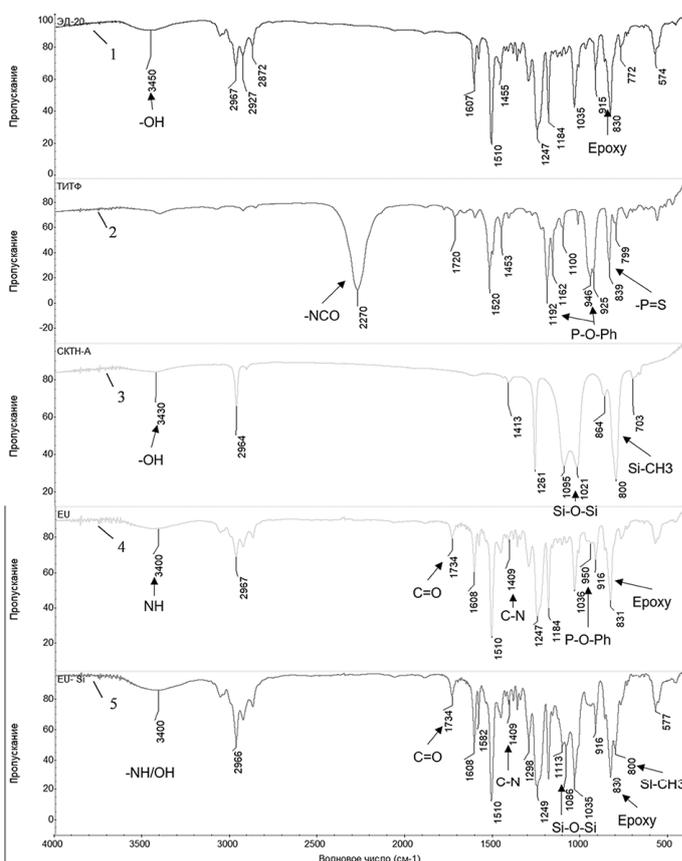


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых систем на основе ЭД-20: 1 – ЭД-20, 2 – ТИТФ, 3 – СКТН-А, 4 – EU, 5 – EU-Si.

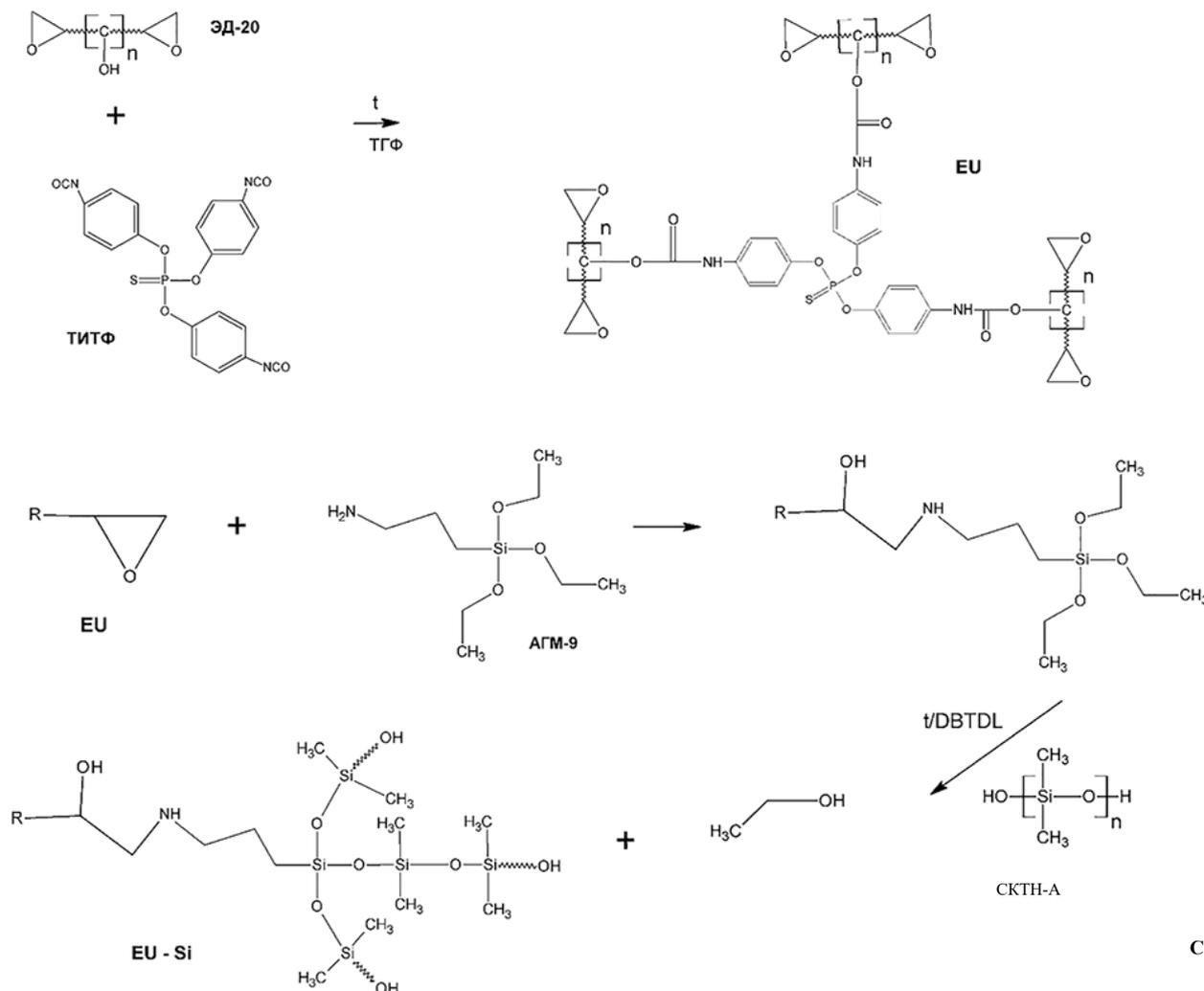


Схема 1.

Вторая стадия включает взаимодействие между эпоксиуретаном (EU), аминогруппой и этокси группой в АГМ-9 и гидроксильной группой в СКТН-А. Наблюдается снижение интенсивности пика, характерного для эпокси группы (913 см<sup>-1</sup>), повышение интенсивности пиков гидроксильной группы в оксидной смоле (3400 см<sup>-1</sup>) и первичной аминогруппы в АГМ-9 (1495 см<sup>-1</sup>), а также снижение интенсивности пика -Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (2850 см<sup>-1</sup>) и образование связи Si-O-Si (1133 см<sup>-1</sup>). Другой характерный пик наблюдается при 800 см<sup>-1</sup>, что представляет собой асимметричный пик качания Si-CH<sub>3</sub> (рис.1).

Таким образом, возможно взаимодействие между кремнийорганическими модификаторами и эпоксиуретановой смолой по схеме 1.

Результаты исследования влияния кремнийорганического каучука СКТН-А на адгезионную прочность ( $\sigma_{адг}$ ) оксидных и эпоксиуретановых композиций представлены на рисунке 2.

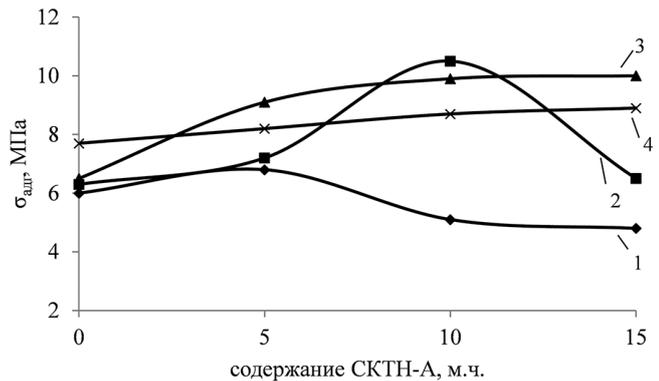


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности композиций на основе ЭД-20 от содержания СКТН-А: 1 – E, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

При содержании СКТН-А в оксидной матрице более 5 м.ч. происходит уменьшение адгезионной прочности, что является результатом снижения совместимости между компонентами, при этом наблюдается миграция модификатора к поверхности композиции. В эпоксиуретановых системах при введении СКТН-А не наблюдалось расслоения композиций. При введении 15 м.ч. и 10 м.ч. СКНТ-А в эпоксиуретановые композиции (соответственно, в EU5 и EU3), адгезионная прочность возрастает на 50%. Таким образом, происходит взаимодействие между кремнийорганическим каучуком и уретановой группой связующего (EU), стабильность систем повышается.

Введение трис(п-изоцианатофенил)тиофосфата (ТИТФ) в количестве до 7 м.ч. в оксидную смолу привело к повышению прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ), по-видимому, в результате образования эпоксиуретановых связей в EU-связующем (рис. 3).

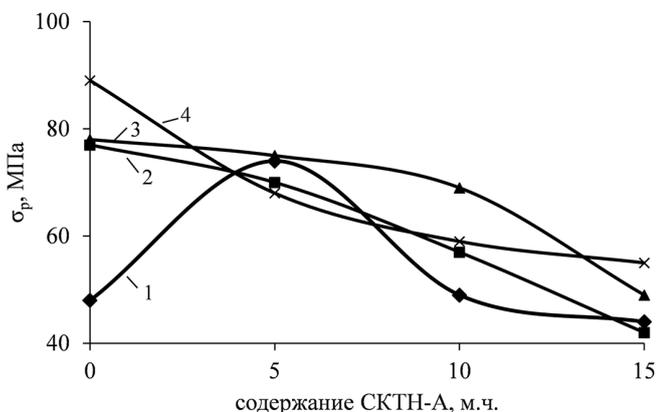


Рис. 3. Зависимость разрывной прочности композиций на основе ЭД-20 от содержания СКТН-А: 1 – E, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

При добавлении в эпоксиуретановые композиции кремнийорганического каучука СКТН-А (5, 10, 15 м.ч.) наблюдается уменьшение прочности при растяжении по сравнению с EU-связующим. Кремнийорганический каучук может оказывать пластифицирующее действие в эпоксиуретановых системах, снижая прочностные характеристики. Но отмечается также повышение прочности при растяжении в композициях E-5Si и EU-10Si, что объясняется хи-

мическим взаимодействием в системе и формированием дополнительной сетки химических связей.

Установлено, что ударная вязкость заметно возрастает при введении в оксидную матрицу трис(п-изоцианатофенил)тиофосфата (ТИТФ) и кремнийорганического каучука СКТН-А (рис. 4).

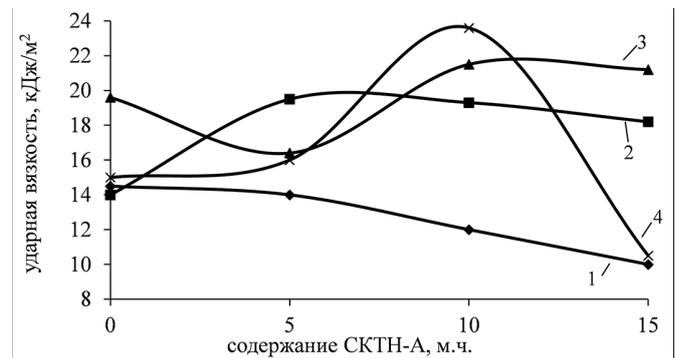


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости композиций на основе ЭД-20 от содержания СКТН-А: 1 – E, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

Тенденция влияния СКТН-А на свойства эпоксиуретановых связующих проявляется и в зависимости деформации полученных композиций от приложенной нагрузки (рис. 5).

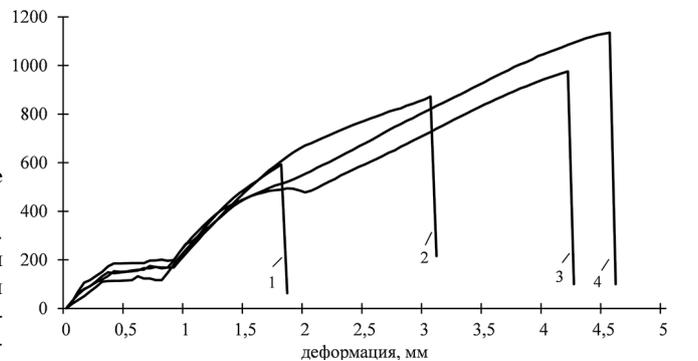


Рис. 5. Динамометрические кривые растяжения образцов на основе оксидных связующих: 1 – E, 2 – EU3-10Si, 3 – EU5-10Si, 4 – EU7-10Si.

Введение ТИТФ и СКТН-А в ЭД-20 повышает удлинение в модифицированных системах в два раза. Эта тенденция объясняется как пластифицирующим эффектом, так и образованием гибкой сетки химических связей. Образцы с ТИТФ и СКТН-А обладают большим удлинением (по сравнению с немодифицированной ЭД-20), что позволяет достичь высоких значений нагрузки до разрушения образцов.

Данные, полученные термомеханическим методом, хорошо согласуются с физико-механическими исследованиями и данными, полученными динамометрическим анализом (рис. 6, 7).

На основе термомеханического анализа установлено, что системы с ТИТФ и СКТН-А имеют повышенные значения деформации ( $\epsilon$ ) по сравнению с немодифицированными системами на основе ЭД-20.

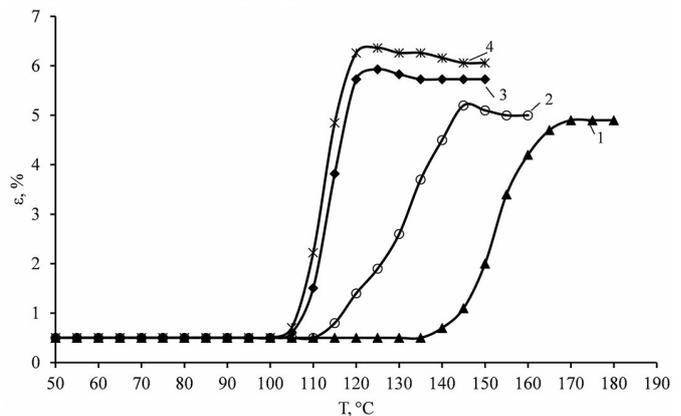


Рис. 6. Термомеханические зависимости образцов на основе эпоксиуретановых связующих: 1 – E, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

Как видно из рисунка 6, введение ТИТФ (5–15 м.ч.) в немодифицированную оксидную смолу ЭД-20 (E) снижает температуру

стеклования систем ( $T_c$ ). Например, полученные значения  $T_c$  для эпоксиуретановых систем EU3, EU5 и EU7, соответственно 118, 106, 108°C, существенно ниже  $T_c$  немодифицированной эпоксидной системы (E), равной 143°C. Вероятно, гибкая уретановая связь создает более свободный объем для молекулярной релаксации и снижает  $T_c$  в эпоксиуретановых системах.

Введение СКТН-А в эпоксиуретановые связующие приводило к повышению значения  $T_c$  и деформации (рис. 7).

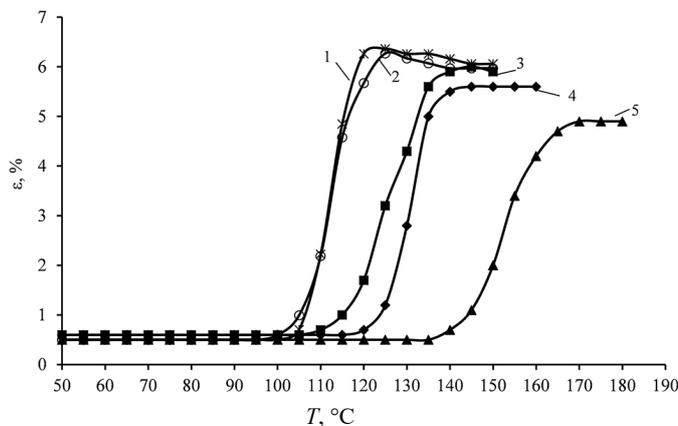


Рис. 7. Термомеханические зависимости образцов на основе эпоксиуретановых связующих, модифицированных СКТН-А: 1 – EU5-15Si, 2 – EU5-5Si, 3 – EU5-15Si, 4 – EU5-10Si, 5 – E.

Значения  $T_c$ , полученные для композиций EU5-5Si, EU5-10Si, EU5-15Si, равны соответственно 107, 122, 118°C, а для системы без СКТН-А (EU5)  $T_c$  составляет 106°C. Это результаты связаны со взаимодействием в системе эпоксиуретановая смола – кремнийорганический каучук. Плотность шивки для систем EU5, EU5-5Si, EU5-10Si, EU5-15Si, рассчитанная по данным термомеханических исследований, составляет соответственно  $1,25 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,34 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,43 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,37 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>.

Для оценки гидрофобности модифицированных эпоксиуретановых смол был измерен краевой угол смачивания водой покрытий на их основе, нанесенных на металлическую подложку. На рисунке 8 представлены результаты исследований.

Наблюдаются углы смачивания, равные 55°, 71° и 101°, для покрытий на основе E, EU и EU-Si соответственно. Можно заметить, что покрытие на основе EU-Si показало более выраженный гидрофобный характер по сравнению с EU и E.

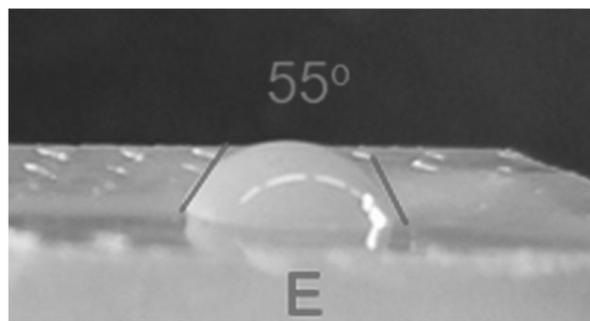
**Выводы**

На основании анализа полученных результатов установлено, что модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А приводит к увеличению значений физико-механических характеристик и температуры стеклования связующих. Используемые в работе модификаторы различной природы открывают возможности для создания композиционных материалов с улучшенными и регулируемые физико-механическими характеристиками.

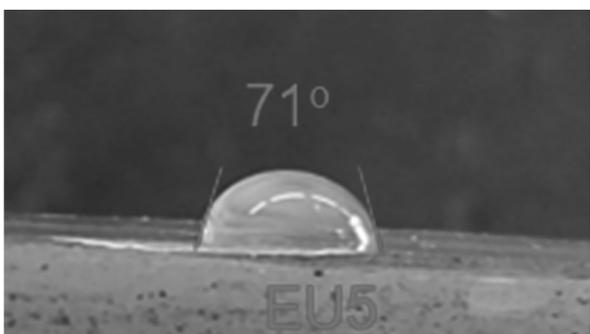
Показано, что разработанные эластифицированные эпоксиуретановые композиции можно использовать в качестве гидрофобных покрытий.

**Литература**

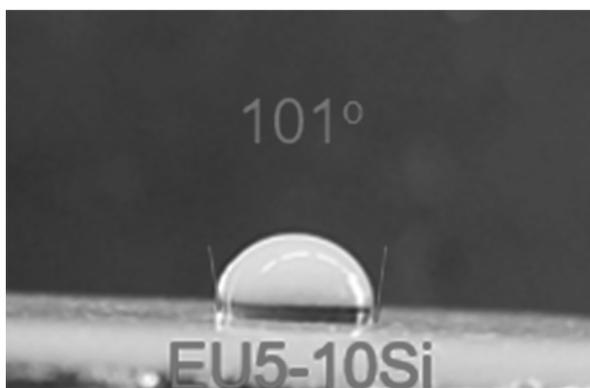
1. Kumar A., Balakrishnan T., Alagar M., Denchev Z., Development and characterization of silicone/phosphorus modified epoxy materials and their application as anticorrosion and antifouling coatings // Progress in Organic Coatings. – 2006. – V. 55. – Issue 3. – P. 207–217.
2. Mainikova N. F., Nikulin S. S., Osipchik V. S., Kravchenko T. P., Kladovshchikova O. I., Hoang N. L., Kostromina N. V. Investigation of the temperature dependences of the thermal conductivity of epoxy carbon-fibre-reinforced plastics // International Polymer Science and Technology. – 2015. – T. 42. – № 11. – С. 35–38.
3. Alagar T.V., Velan T, Kumar A. A., Mechanical properties of E-glass fiber reinforced siliconized epoxy composites // Polymer Composites. – 2000. – V. 21. – Issue 5. – P. 739–744.
4. Hua F.J., Hu C.P., Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin // European Polymer Journal. – 2000. – V. 36. – Issue 1. – P. 27–33.
5. Калинина Н. К., Костромина Н. В., Осипчик В. С. Способы повышения химической стойкости композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. – № 5 (73). – С. 60–64.
6. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 440 с.



а



б



в

Рис. 8. Значения угла смачивания водой покрытий на основе ЭД-20: а) E, б) EU5, в) EU5-10Si.