



Научная статья

УДК 667.62

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-51-57

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ В СОСТАВЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

А. В. Корсаков¹, А. С. Недорубов¹, А. И. Пашков¹, Т. А. Шалыгина¹,
В. Д. Ворончихин¹, В. В. Власов²

Артем Васильевич Корсаков, студент; Артем Сергеевич Недорубов, студент; Андрей Игоревич Пашков, студент; Таисия Александровна Шалыгина, канд. техн. наук, зав. лабораторией; Василий Дмитриевич Ворончихин, кан. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой; Валерий Владимирович Власов, канд. техн. наук, заведующий кафедрой

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, Красноярск, Россия,

vvd-77@mail.ru

²Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

Ключевые слова:

модификация эпоксидных смол, малеиновый ангидрид, ИК-спектроскопия, «гибкий» камень, защитные покрытия

Аннотация. Предложен способ модификации эпоксидной смолы ЭД-20 малеиновым ангидридом, обеспечивающий её функционализацию. Модификация смолы ЭД-20 подтверждена методом ИК-спектроскопии. Смола ЭД-20, модифицированная малеиновым ангидридом, использовалась при изготовлении защитных покрытий типа «гибкий» камень. Предложенный состав полимерной основы покрытия имеет требуемые эксплуатационные свойства и позволяет провести замещение импортной акриловой дисперсии SORBUS.

Для цитирования:

Корсаков А.В., Недорубов А.С., Пашков А.И., Шалыгина Т.А., Ворончихин В.Д., Власов В.В. Исследование модификации эпоксидной смолы малеиновым ангидридом и возможность ее применения в составе защитных покрытий // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 51-57. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>

Введение

«Гибкий» камень – это композиционное трехслойное покрытие, состоящее из армирующей основы (например, из стекловолокна), полимерной композиции и мелких частиц горных осадочных пород (песчаника или мраморной крошки), имитирующее структуру натурального камня [1]. На данный момент «гибкий» камень в большинстве случаев производят с использованием акриловой дисперсии SORBUS [2], которая не в полной мере удовлетворяет требованиям производителей отделочных материалов. Как следствие, возникает необходимость повышать качество используемых материалов при одновременном обеспечении импортозамещения на данный вид материалов.



В связи с этим задачей проводимых исследований было использование акриловой дисперсии Акрэмос 121А (г. Дзержинск, Нижегородская обл.) в качестве полимерной матрицы композиций для создания «гибкого» камня. Выбор данного типа полимерной матрицы для защитных покрытий обусловлен не только химической инертностью и нетоксичностью, но и хорошей адгезионной прочностью с армирующей основой. При этом акриловая матрица хорошо совмещается с другими полимерами, например, эпоксидными смолами [3], что обеспечивает возможность создания смесевых композиций и, как следствие, целенаправленного изменения свойств разрабатываемых защитных покрытий.

Основная часть

В работе в качестве основы полимерной матрицы была использована акриловая дисперсия Акрэмос 121А (г. Дзержинск, Нижегородская обл.). В качестве модификатора, обеспечивающего необходимые эксплуатационные свойства защитной композиции типа «гибкий» камень, использовалась модифицированная эпоксидная смола ЭД-20 (производитель ООО «ЭПОКСИД»). Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 осуществлялась малеиновым ангидридом.

Химизм процесса модификации эпоксидных смол малеиновым ангидридом протекает по следующей схеме:

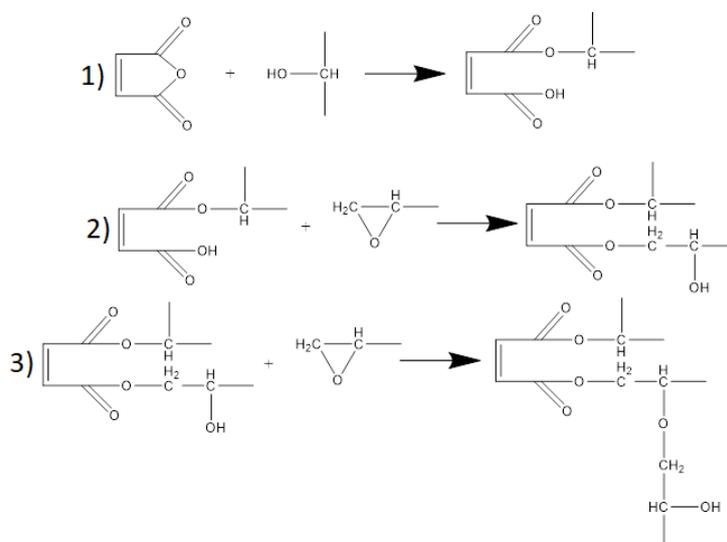


Рис. 1. Механизм модификации эпоксидной смолы малеиновым ангидридом

Модификация эпоксидной смолы начинается с взаимодействия ее гидроксильной группы с молекулой малеинового ангидрида (1). В ходе взаимодействия ангидрида и смолы образуется промежуточное соединение, которое вступает в реакцию с эпоксидными группами (2). Таким образом, молекула малеинового ангидрида скрепляет хвосты молекул эпоксидной смолы. Реакция может протекать и с дальнейшим взаимодействием гидроксильных групп полученного соединения с непрореагировавшими эпоксидными группами (3) с образованием трёхмерного зигзагообразного полимера [1, 4]. Реакция имеет цепной характер. Количество подобных зигзагов ограничивается степенью полимеризации, и конечный продукт содержит в своем составе смесь различных по длине и массе скреплений эпоксидной смолы.



Механизм модификации эпоксидной смолы малеиновым ангидридом подтверждён с помощью метода ИК-спектроскопии. Идентификацию химического состава и структуры композитов на основе PCL и ММТ, а также исследование химических и физических связей проводили с помощью спектрометра ИК-Фурье Nicolet iS10 производства Thermo Scientific (США), используя Smart-приставку iT (Thermo Scientific) с алмазным кристаллом методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Измерения проводились со спектральным разрешением 4 см^{-1} , с усреднением по 32 сканированиям, в интервале $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$.

На рисунках 2 и 3 представлены ИК-спектры эпоксидной смолы ЭД-20 соответственно до и после модификации малеиновым ангидридом.

Совмещение ИК-спектров модифицированной и немодифицированной эпоксидной смолы (рис. 4) показывает образование нового пика 1775 см^{-1} , находящегося в частоте пиков группы $\text{C}=\text{O}$, что подтверждает предположение о строении конечного продукта модификации.

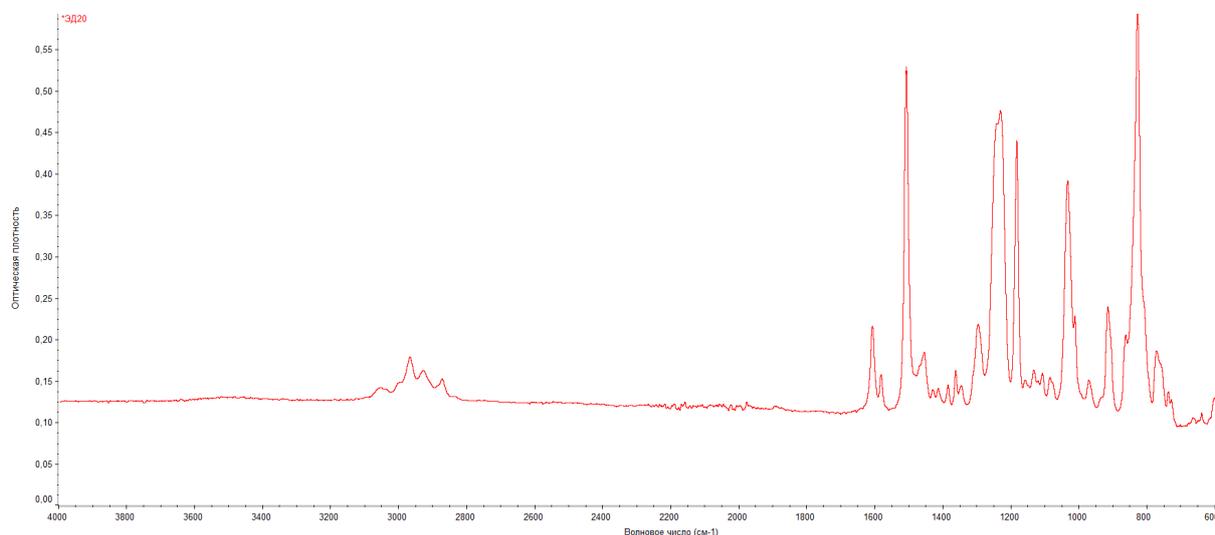


Рис.2. ИК-спектр исходной эпоксидной смолы ЭД-20

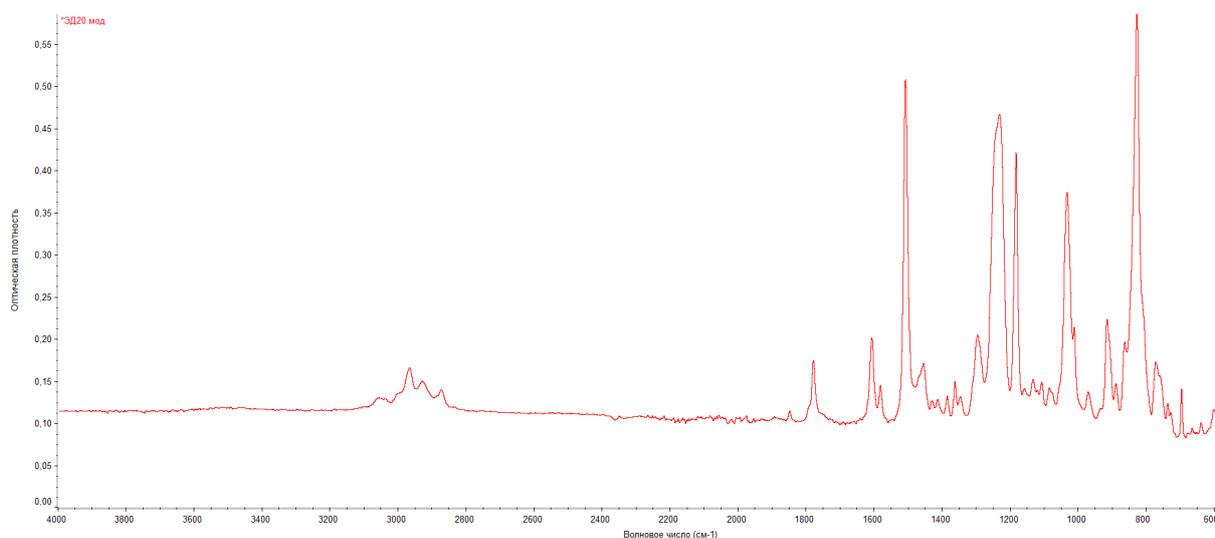


Рис.3. ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной малеиновым ангидридом

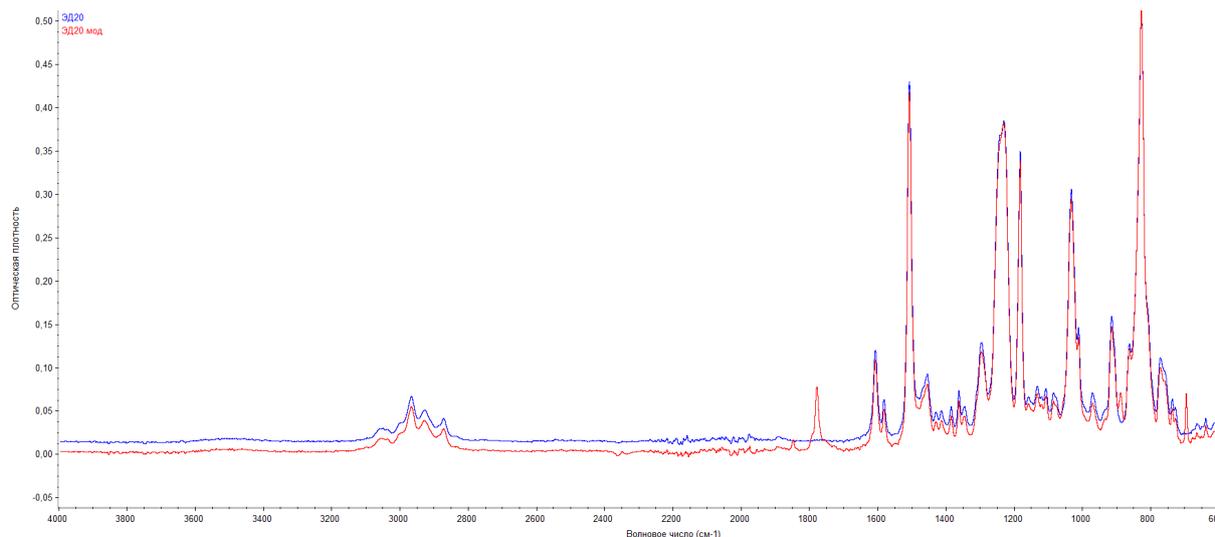


Рис.4. Сравнение ИК-спектров эпоксидной смолы ЭД-20 до и после модификации малеиновым ангидридом

Наличие пика 1848 см^{-1} (рис. 4), соответствующего циклическим ангидридам, связано с тем, что реакция не прошла до полного расходования ангидрида. Однако интенсивность данного пика говорит об удовлетворительном выходе конечного продукта реакции.

Пик $885,5 \text{ см}^{-1}$ находится в частоте пиков вне плоскостных деформационных колебаний связи С-Н. Предположительно, это связано со стерическими свойствами макромолекулы.

После продолжительного механического перемешивания компонентов для придания им структуры твердого вещества необходим отвердитель. В качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин (ПЭПА). Отверждение полимерных соединений отвердителем ПЭПА хорошо изучено и описано в литературе [3, 4].

Механизм отверждения модифицированной малеиновым ангидридом эпоксидной смолы ЭД-20 представлен на рисунке 5.

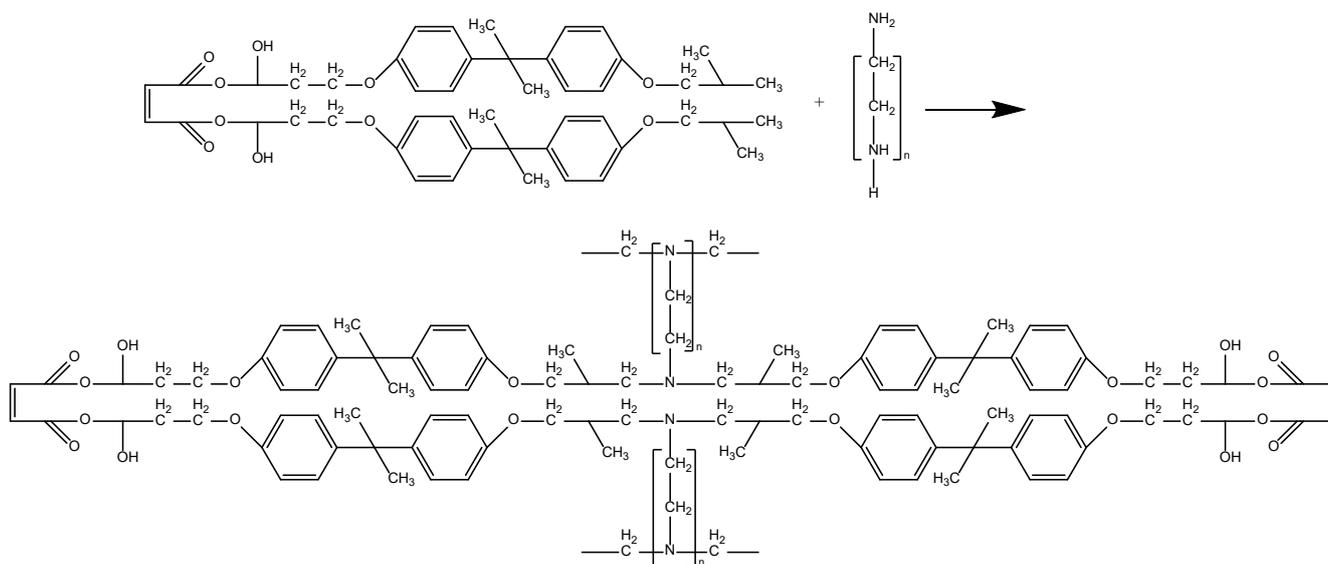


Рис.5. Механизм отверждения модифицированной смолы ЭД-20



Модифицированные малеиновым ангидридом молекулы эпоксидной смолы вступают в реакцию с отвердителем. Реакция осуществляется по полиаминной группе с наращиванием полимерной цепи и сшиванием молекул модифицированной смолы.

Структурная формула конечного полимера при условии обрыва реакции на стадии 2 (рис.1) выглядит следующим образом:

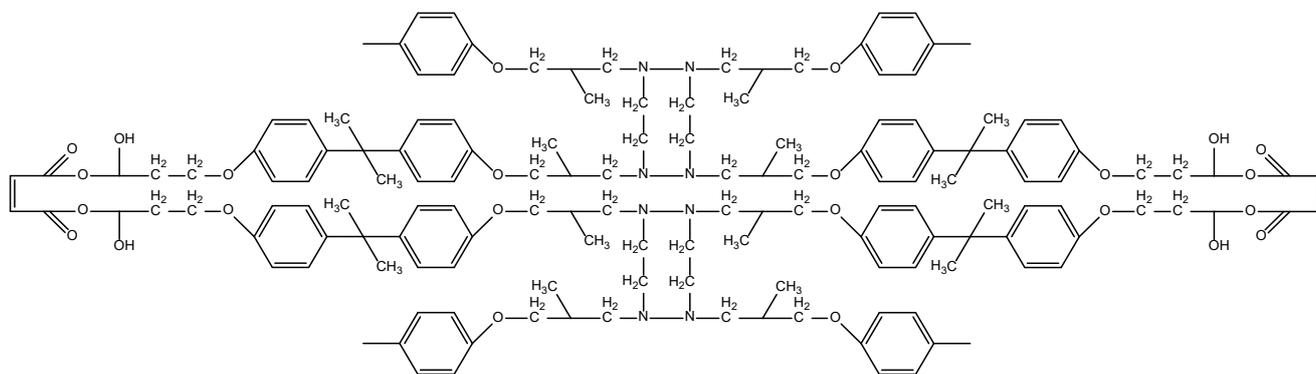


Рис.6. Структурная формула модифицированной смолы ЭД-20 после отверждения

Наличие структурированной компоненты в гетерогенной полимерной матрице [5, 6] повышает её стойкость к воздействию внешних сред и обеспечивает повышение долговечности разрабатываемых покрытий.

Смешение акриловой дисперсии и модифицированной смолы ЭД-20 производилось с использованием высокоскоростной мешалки в течение 30 мин. при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Полученные композиции использовались для изготовления пленок и армированных образцов, моделирующих изделие «гибкий» камень. При этом были получены композиции как содержащие отвердитель (полиэтиленполиамин), так и без отвердителя.

Полимерная композиция после приготовления наносилась на тефлоновую пластину и выдерживались при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение суток. После этого композиция подвергалась визуальному осмотру и подвергалась испытаниям.

При изготовлении армированных образцов в качестве несущей основы использовалась стекловуаль 30 г/м^2 (производитель КНР).

В качестве критериев оценки качества разработанных покровных композиций использовались эластичность покрытия при изгибе на стержне диаметром 5 мм (ГОСТ 6806-2024 [7]) и стойкость к статическому воздействию воды в течение 24 ч. при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (ГОСТ 9.403-2022, метод А [8]).

Полученные свойства оценивались с точки зрения возможного применения в качестве товарного продукта и группировались как хорошие (+), удовлетворительные (\pm) и неудовлетворительные (-). Результаты испытаний представлены в табл. 1 и 2.



Таблица 1. Основные свойства образцов полимерных композиций

Характеристики	Акриловая дисперсия	Композиция акриловый латекс + модифицированная эпоксидная смола ЭД-20(без отвердителя)					Эпоксидная смола ЭД-20 (без отвердителя)	Дисперсия SORBUS
		80/20	70/30	60/40	40/60	20/80		
<i>Без армирования</i>								
Эластичность покрытия при изгибе	+	+	+	+	+	+	+	+
Стойкость к статическому воздействию воды	±	±	-	-	-	-	-	+
<i>Армирование стекловалью</i>								
Эластичность покрытия при изгибе	+	+	+	+	+	+	+	+
Стойкость к статическому воздействию воды	±	±	-	-	-	-	-	+

Таблица 2. Основные свойства образцов полимерных композиций

Характеристики	Акриловая дисперсия	Композиция акриловый латекс + модифицированная эпоксидная смола ЭД-20(с отвердителем)					Эпоксидная смола ЭД-20(с отвердителем)	Дисперсия SORBUS
		80/20	70/30	60/40	40/60	20/80		
<i>Без армирования</i>								
Эластичность покрытия при изгибе	+	+	±	±	±	-	-	+
Стойкость к статическому воздействию воды	±	+	+	±	±	±	+	+
<i>Армированные стекловалью</i>								
Эластичность покрытия при изгибе	+	+	+	±	±	-	-	+
Стойкость к статическому воздействию воды	±	+	+	±	±	±	+	+

Установлено (табл. 1, 2), что модифицированная смола позволяет повысить стойкость композиций на основе акриловой дисперсии к статическому воздействию воды при сохранении эластичности покрытия. Разработанная композиция – акриловый латекс + модифицированная эпоксидная смола ЭД-20 (с отвердителем) – позволяет заменить дисперсию SORBUS при производстве изделий типа «гибкий» камень.



Выводы

Композицией, позволяющей заменить дисперсию SORBUS при производстве изделий типа «гибкий» камень, является состав, содержащий 80 масс. % акриловой дисперсии и 20 масс. % эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной малеиновым ангидридом.

Список источников

1. Гибкий камень. Modern House : [сайт]. URL: <http://mh19.ru/flexstone/> (дата обращения 02.09.2024).
2. Эмульсионные полимеры и промышленные клеи. GENKIM : [сайт]. URL: <https://genkim.com.tr/en/emulsion-polymers-and-industrial-adhesives/> (дата обращения 02.09.2024).
3. Лосев И.П., Тростянская Е.В. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971. 617 с.
4. Благодравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970. 248 с.
5. Домниченко Р.Г., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С. Получение совмещенной эпоксидианово-акриловой дисперсии // Вестник ВГУИТ. 2021. С. 278-283. DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-278-283. URL: <https://www.vestnik-vsuet.ru/vguit/article/view/2690/4039> (дата обращения 02.09.2024).
6. Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Анализ стирол-акриловых дисперсий как связующих для красок строительного назначения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2018. № 1. С. 6-11. DOI:10.12737/article_5a5dbd2d492241.03354026.
7. ГОСТ 6806-2024. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности покрытия при изгибе. М.: ФГБУ «Институт стандартизации», 2024. 8 с.
8. ГОСТ 9.403-2022. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей, 2022. 8 с.

Поступила в редакцию 05.09.2024

Одобрена после рецензирования 19.09.2024

Принята к опубликованию 23.09.2024