

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХСПЭ

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, изоцианаты, покрытия.

Исследовано влияние условий формирования покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена, отверждаемых различными изоцианатами, на кинетику их отверждения и свойства.

Keywords: chlorosulfonated polyethylene, isocyanates, coatings.

The influence of the formation conditions of coatings based on chlorosulfonated polyethylene curing by various isocyanates on the kinetics of their curing and properties was studied.

Введение

Высокий уровень деформативности покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена в сочетании с его щелочестойкостью, кислотостойкостью, стойкостью к окислительным средам и термостойкостью, позволяет использовать их для защиты не только бетона, но также и металлоконструкций. Особенно эффективно применение таких высокоэластичных покрытий для защиты конструкций, подвергающихся при эксплуатации деформациям вследствие температурных перепадов или вибрации, в результате которых, как известно, обычные жесткие химически стойкие лакокрасочные покрытия (эпоксидные, перхлорвиниловые и т.д.) очень быстро выходят из строя [1].

Известным недостатком таких покрытий являются присутствие в них больших количеств токсичных и огнеопасных растворителей, невысокая прочность и твердость пленок, низкая концентрация пленкообразующих веществ (не более 20% масс), а, следовательно, многослойность покрытия, необходимая для достижения требуемого защитного эффекта, а также весьма ограниченная жизнеспособность материала, особенно при использовании двухкомпонентных систем.

Известно, что составы на основе ХСПЭ легко модифицируются другими полимерами и отверждающими агентами. При этом имеется возможность в широких пределах регулировать эксплуатационные показатели покрытия (эластичность, прочность и химическую стойкость к большинству агрессивных сред), в зависимости от конкретного назначения отвержденного покрытия и условий его эксплуатации, и технологические характеристики материала (вязкость, жизнеспособность), определяемые способом нанесения материала.

Для решения практических задач в настоящей работе использовали методы структурной и химической модификации эластичной полимерной матрицы ХСПЭ путем подбора условий отверждения и полиизоцианатных отвердителей с целью создания двухупаковочных систем с регулируемыми характеристиками и удобных для комплектной поставки и последующей работы с ними.

Объекты и методы исследования

Для получения лакового покрытия использовали хлорсульфированный полиэтилен марки ХСПЭ-МК (ТУ 2211-063-56856807-05, массовая

доля хлора 29%, массовая доля серы 1,5%) производства ООО «Скоропусковский Синтез» (г. Н. Новгород). Основа лакового покрытия представляет собой 15%-ный раствор полимера в толуоле. В качестве отвердителей использовали толуилендиизоцианат (ТДИ), полиизоцианаты на основе гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и изофорондиизоцианата (ИФДИ) производства фирмы «Bayer», полиизоцианат на основе метилendifенилдиизоцианата (МДИ) фирмы «Nippon Polyurethane Industry» (табл.1). Модификатор вводили в лак №1 в количестве 3 мас. ч. на 100 мас. ч. пленкообразователя, в лак №2 добавляли еще и дистиллированную воду в количестве 3 мас. ч. на 100 мас. ч. пленкообразователя. Покрытие №1 (лака №1) и покрытие №3 (лак №2) отверждали на воздухе при комнатной температуре, покрытие №2 (лак №1) – в эксикаторе (воздух осушен CaCl₂). В качестве подложек для получения покрытий используют пластины из жести черной полированной (ГОСТ 1127-72), фтропласта Ф-4 и стекла.

Таблица 1 - Свойства изоцианатных отвердителей

Марка	Тип	Обозначение	Содерж. NCO-групп, %	M _{эф}	вязкость при 23 °С, МПа·с
Desmodur T80	мономер ТДИ	ТДИ	48	90	3
Desmodur XP2580	аллофанат ГМДИ	XP2580	19,5	215	450
Desmodur N3600	изоцианурат ГМДИ	N3600	11,0	380	6
Desmodur N3800	изоцианурат ГМДИ	N3800	23,0	185	1,2
Desmodur N75BA	биурет ГМДИ (75% р-р в бутилацетате)	N75BA	16,5	255	160
Desmodur Z4470SN	изоцианурат ИФДИ (70% р-р в лигроине)	Z4470SN	11,9	360	2
Millionate MR200	полимер МДИ	MR200	31,2	134	150

Гель-фракцию определяли экстракцией несшитого ХСПЭ (золь-фракции) трихлорметаном в аппарате Сокслета в течение 8 ч. Определение степени высыхания покрытий, физико-механические характеристики осуществляли по методикам, приведенным в [2].

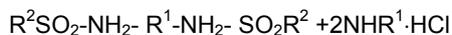
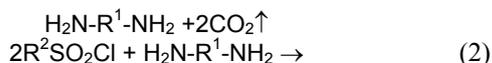
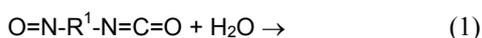
Адгезию к металлу и стеклу определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78.

Кинетику отверждения контролировали с использованием инфракрасного Фурье-спектрофотометра Spectrum ВХП фирмы «Perkin Elmer» по изменению интенсивностей характеристических полос в ИК-спектрах (в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹) и по содержанию гель-фракции. Гель-фракцию определяли экстракцией несшитого ХСПЭ (золь-фракции) ацетоном в аппарате Сокслета в течение 8 ч. В качестве внутреннего стандарта при обработке спектров хлорсульфированного полиэтилена принята характеристическая полоса 1460 см⁻¹, относящаяся к ножничным колебаниям метиленовых групп основной цепи полимера.

Результаты и их обсуждение

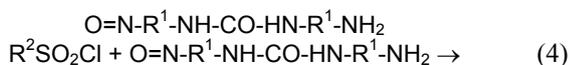
Ранее [3] было исследовано влияние циклоалифатических изоцианатов и аминоксодержащих кремнийорганических соединений на технологические и эксплуатационные характеристики лаков и покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена, модифицированного эпоксидным олигомером. Было показано, что применение изоцианатных отвердителей позволяет получать эластичные покрытия, обладающие при этом высокой прочностью, адгезией и достаточной твердостью. Однако вопрос влияния условий отверждения на кинетику процесса оставался открытым.

Реакционноспособной группой в хлорсульфированном полиэтилене, как известно, является хлорсульфоновая группа, не способная вступать в химическое взаимодействие с изоцианатной группой модификатора. Однако при формировании покрытия с течением времени за счет диффузии влаги воздуха в покрытие, перехода изоцианатных групп добавки в аминогруппы и за счет взаимодействия последних с хлорсульфогруппой полимера происходит медленное отверждение ХСПЭ, вероятно, по следующей схеме:



где R¹ – алкил, арил, R² – основная цепь полимера. Схема 2 аналогична схеме реакции приведенной в работе В.Ф.Каблова с соавторами [4]

Побочной реакцией является реакция образования олигомочевины, которая также способна вступать во взаимодействие с хлорсульфогруппой полимера:



Количество воды, диффундирующей в композицию при смешении лаковой основы с отвердителем или при отверждении покрытия при нормальных условиях, контролировать не представляется возможным. Однако, сформировав покрытие в экс-

каторе в среде осушенного хлористым кальцием воздуха либо дополнительно введя в состав композиции некоторое количество воды, удалось изменить скорость отверждения покрытий, сформированных в различных условиях, и оценить влияние влажности на кинетику отверждения хлорсульфированного полиэтилена изоцианатами.

Процесс взаимодействия можно контролировать методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивностей характеристических полос функциональных групп модификатора и полимера, участвующих в реакции, и характеристических полос групп, образующихся в результате химического взаимодействия. Так, в спектрах изоцианатов имеется интенсивная полоса в области 2275–2250 см⁻¹, положение которой не зависит от сопряжения, относящаяся к ассиметричным валентным колебаниям изоцианатных групп модификатора, а в ИК-спектрах ХСПЭ присутствуют характеристические полосы в областях 1370–1365 и 1190–1170 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям сульфохлорида, и в области 500–700 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям хлора в хлорсульфогруппе полимера. На спектрах ХСПЭ, модифицированного Desmodur XP2580 (рис.1), также имеются эти характеристические полосы, но с течением времени их интенсивность существенно снижается, что однозначно свидетельствует о расходовании функциональных групп, соответствующим этим полосам, в процессе отверждения. При этом на интенсивность характеристических полос существенно влияют условия формирования покрытия.

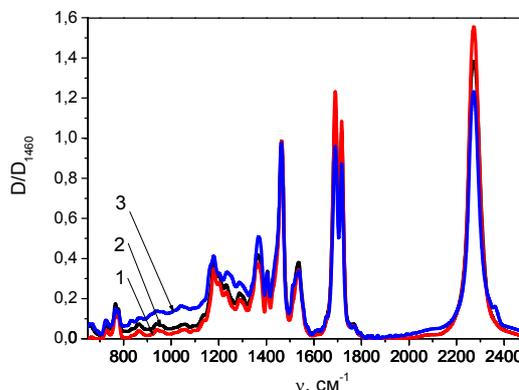


Рис. 1 - ИК-спектр покрытий сформированных в различных условиях через 1 сутки после приготовления: 1 – покрытие №1, 2 – покрытие №2, 3 – покрытие №3

Анализ ИК-спектров показал, что для всех композиций наблюдается снижение интенсивностей характеристических полос, относящихся к колебаниям изоцианатной группы (рис.2) и хлорсульфогруппы (рис.3), что подтверждает участие этих функциональных групп в процессе отверждения покрытия. На представленных зависимостях видно, что положение первоначальных точек и наклон кривых существенно зависят от условий формирования покрытия, так как первые ИК-спектры были получены через 30 мин после нанесения покрытия на

подложку (время необходимое для удаления растворителя). Это свидетельствует о различиях в скорости реакции и о том, что за время, необходимое для удаления растворителя, в покрытие диффундирует количество влаги, достаточное для начала реакции.

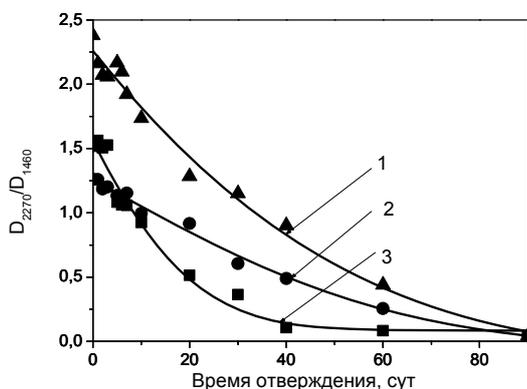


Рис. 2 - Зависимость относительной оптической плотности полосы валентных колебаний изоцианатных групп для покрытий сформированных в различных условиях от времени отверждения: 1 – покрытие №2, 2 – покрытие №3, 3 – покрытие №1

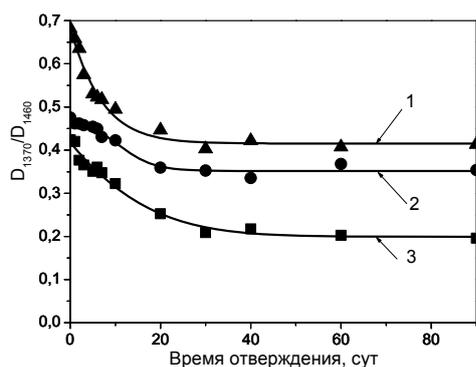


Рис. 3 - Зависимость относительной оптической плотности полосы валентных колебаний хлорсульфогрупп для покрытий сформированных в различных условиях от времени отверждения: 1 – покрытие №2, 2 – покрытие №3, 3 – покрытие №1

Для исследования влияния воды на кинетику отверждения лакового покрытия на основе ХСПЭ было оценено изменение содержания гель-фракции отверждаемых различными изоцианатами лаковых покрытий, сформированных в различных условиях (рис.4).

Как видно из рис. 4, для композиций, отверждаемых в условиях, исключающих диффузию влаги из воздуха, скорость накопления гель-фракции минимальна (кривые 3). Диффузия влаги при выдержке покрытия в нормальных условиях также приводит к повышению гель-фракции и увеличению скорости отверждения (кривые 2). Введение 3масс.ч. воды в состав лаковой композиции приводит к значительному ускорению процесса отверждения и увеличению содержания нерастворимой фракции в отвержденном покрытии.

Введение влаги, ускоряющее процесс отверждения существенным образом сказывается на жизнеспособности композиций, оцениваемой по увеличе-

нию их вязкости. Как видно из данных, представленных на рис.5 лак, вязкость лака, отверждаемого 3 мас.ч. N3600 за 15 суток возрастает только на 7,5%, Лак, отверждаемый 5 мас.ч. изоцианата в присутствии 5 мас.ч. воды практически полностью теряет способность к течению. Установлено, что оптимальное соотношение отвердитель - вода составляет 3 мас.ч. изоцианата и 3 мас.ч. воды. Аналогичные результаты были получены других систем отвердитель – вода.

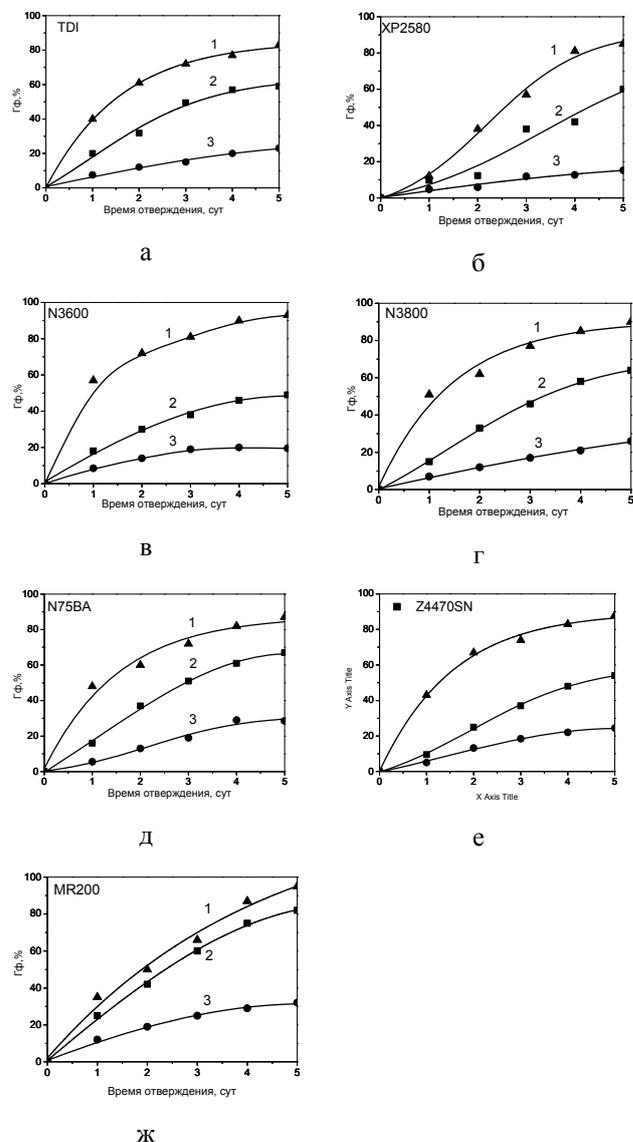


Рис. 4 – Кинетика накопления гель-фракции покрытий, сформированных в различных условиях: 1 – покрытие №3; 2 – покрытие №1; 3 – покрытие №2; отвердители: а - ТДИ, б - XP2580, в – N3600, г – N3800, д – N75BA, е – Z4470SN, ж –MR200

При этом для покрытий, отверждаемых в присутствии воды, на поверхности, прилегающей к подложке, наблюдаются дефекты, так как в результате взаимодействия изоцианатных групп с водой выделяется углекислый газ, образующий поры в материале, что негативно сказывается на сплошности покрытия. Дефектов на покрытие №1, отвержденном в нормальных условиях без дополнительного введения воды в состав композиции, визуально не обнаружено.

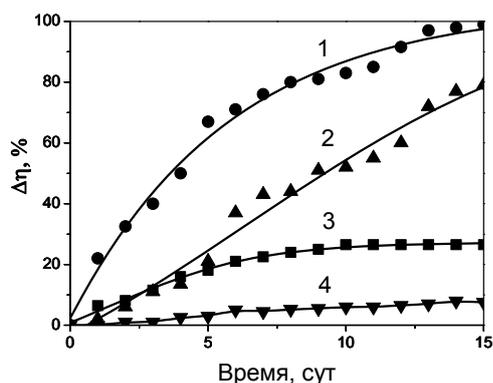


Рис. 5 – Кинетика изменения вязкости композиций, отверждаемых N3600 при различном соотношении изоцианат – вода (мас.ч): 1 – 5:5, 2 – 5:3, 3 – 3:3, 4 – 3:0

Таблица 2 - Эксплуатационные показатели различных покрытий

Отвердитель	Время высыхания до отлипа, ч			σр, МПа			εр, %			Н, ед			σи, мм			σуд, Дж			А (к металлу), балл			А (к стеклу), балл		
	П1	П2	П3	П1	П2	П3	П1	П2	П3	П1	П2	П3	П1	П2	П3	П1	П2	П3	П1	П2	П3	П1	П2	П3
без изоцианата	3			3,68			400			0,02			1			5			1			1		
ТДИ	3	3	3	5,6 4	3,7 2	4,9	50 0	42 0	50 0	0,0 5	0,0 4	0,0 2	1	1	1	5	5	5	1	1	1	1	1	1
XP2580	3	3	3	5,6	3,8	4,8 7	50	45 0	50 0	0,0 4	0,0 2	0,0 2	1	1	1	5	5	5	1	1	1	1	1	1
N3600	3	3	3	5,4 1	3,8 5	4,7	50 0	41 0	50 0	0,0 3	0,0 2	0,0 2	1	1	1	5	5	5	1	1	1	1	1	1
N3800	3	3	3	5,8 9	3,9 5	5,3 4	60 0	42 0	60 0	0,0 4	0,0 3	0,0 2	1	1	1	5	5	5	1	1	1	1	1	1
N75BA	3	3	3	5,4 4	3,7 5	4,7 3	50 0	40 0	50 0	0,0 2	0,0 2	0,0 2	1	1	1	5	5	5	1	1	1	1	1	1
Z4470SN	3	3	3	5,6 9	3,8	4,9 5	55 0	41 5	55 0	0,0 5	0,0 3	0,0 2	1	1	1	5	5	5	1	1	1	1	1	1
MR200	3	3	3	6,1 4	4,0 5	5,1 2	50 0	45 0	50 0	0,0 4	0,0 4	0,0 2	1	1	1	5	5	5	1	1	1	1	1	1

П1 – покрытие №1, П2 – покрытие №2, П3 – покрытие №3.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования подтвердили возможность структурирования хлорсульфированного полиэтилена изоцианатами за счет диффузии влаги в процессе получения композиции и формирования отверждаемого покрытия.

При холодном отверждении на воздухе, вероятно, образуются короткие межцепочечные сшивки по реакциям (1) и (2), а при отверждении в эксикаторе образуются более протяженные олигомочевинные сшивки по реакциям (3) и (4).

Наилучшими физико-механическими характеристиками обладают покрытия, отвержденные

Однако на физико-механические характеристики, адгезию покрытий к металлу и стеклу наличие дефектов в целом негативного влияния не оказывает. Наилучшие физико-механические показатели и твердость имеют покрытия отверждаемые в присутствии медленно диффундирующий из воздуха влаги., но адгезия к металлу и стеклу одинакова для всех композиций, независимо от условий их отверждения и типа отвердителя.

изоцианатом MR200, отвержденные в условиях медленной диффузии влаги воздуха в покрытие.

Литература

1. Ронкин, Г.М. Хлорсульфированный полиэтилен / Г.М. Ронкин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 105с.
2. Карякина, М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов / Карякина М.И. – Москва, 1989 – 209 с.
3. Гумаров, А.Х. Влияние типа отвердителей на процесс формирования покрытий на основе ХСПЭ / А.Х.Гумаров, Р.М.Гарипов, М.В.Колпакова, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - №18 - С. 81-85
4. Каблов, В.Ф. Модификация композиций на основе хлорсульфированного полиэтилена продуктами взаимодействия глицидилового эфира метакриловой кислоты и анилина / Каблов В.Ф., Булгаков А.В., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. - №10 - С.13-15.

© А. Х. Гумаров – асп. каф. технологии пластических масс КНИТУ; С. Н. Русанова - канд. техн. наук, доцент той же кафедры; Р. М. Гарипов - д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, профессор, зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© А. Kh. Gumarov – undergraduate chair of plastic technology KNRTU; S. N. Rusanova - candidate of chemical Sciences; assistant Professor the chair of plastic technology KNRTU; R. M. Garipov - doctor of technical Sciences, Professor; the chair of printing processes and cinema-photomanerials technology KNRTU; O. V. Stoyanov - doctor of technical Sciences, Professor; the chair of plastic technology KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.