

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 метиленидифенилдиизоцианата (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 CaCl_2). В качестве подложек для получения покрытий используют пластины из жести черной полированной (ГОСТ 1127-72), фттропласта Ф-4 и стекла. Таблица 1 - Свойства изоцианатных отвердителей

Марка	Тип	Обозначение	Содерж. NCO-групп, %	Мэср	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 BXII 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: $\text{O}=\text{N}-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2 + 2\text{CO}_2$ (1) $2\text{R}_2\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{SO}_2-\text{NH}_2-\text{R}_1-\text{NH}_2-\text{SO}_2\text{R}_2 + 2\text{NH}_4\text{R}_1\text{Cl}$ (2) где R_1 - алкил, арил, R_2 - 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:

$$\text{O}=\text{N}-\text{R1}-\text{N}=\text{C}=\text{O} + \text{H2N}-\text{R1}-\text{NH2} \rightarrow \text{O}=\text{N}-\text{R1}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R1}-\text{NH2} \quad (3)$$

$$\text{R2SO2Cl} + \text{O}=\text{N}-\text{R1}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R1}-\text{NH2} \rightarrow \text{R2SO2}-\text{NH2}-\text{R1}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R1}-\text{N}=\text{O} \quad (4)$$

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 эксикаторе 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 ассимметричным 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 увеличению 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. а б в г д е ж Рис. 4 - Кинетика накопления гель-фракции покрытий, сформированных в различных условиях: 1 - покрытие №3; 2 - покрытие №1; 3 - покрытие №2; отвердители: а- ТДИ, б - ХР2580, 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 покрытии №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 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. Таблица 2 - Эксплуатационные показатели

различных покрытий Отвердитель Время высыхания до отлипа, ч ср, МПа ϵ_r , %
Н, ед си, мм суд, 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 5,64 3,72 4,9 500 420 500 0,05 0,04 0,02 1 1 1 5 5 5 1 1 1 1 1
1 ХР2580 3 3 3 5,6 3,8 4,87 500 450 500 0,04 0,02 0,02 1 1 1 5 5 5 1 1 1 1 1 1 1 N3600
3 3 3 5,41 3,85 4,7 500 410 500 0,03 0,02 0,02 1 1 1 5 5 5 1 1 1 1 1 1 1 N3800 3 3 3
5,89 3,95 5,34 600 420 600 0,04 0,03 0,02 1 1 1 5 5 5 1 1 1 1 1 1 1 N75BA 3 3 3 5,44
3,75 4,73 500 400 500 0,02 0,02 0,02 1 1 1 5 5 5 1 1 1 1 1 1 1 Z4470SN 3 3 3 5,69 3,8
4,95 550 415 550 0,05 0,03 0,02 1 1 1 5 5 5 1 1 1 1 1 1 1 MR200 3 3 3 6,14 4,05 5,12
500 450 500 0,04 0,04 0,02 1 1 1 5 5 5 1 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
изоцианатом MR200, отвержденные в условиях медленной диффузии влаги
воздуха в покрытие.