

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Нгуен Ван Нган

**Разработка композиционных материалов на
основе эпоксисодержащих олигомеров с
повышенной химической и биологической
стойкостью**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук,
профессор, В.С. Осипчик

Москва -2019

Оглавление

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Эпоксидные смолы	9
1.1.1 Типы эпоксидных смол	9
1.1.2 Характеристика ИК спектра эпоксидных смол.	12
1.1.3 Отвердители для эпоксидных смол	16
1.1.4 Свойства и применение эпоксидных смол.....	23
1.2. Модификация эпоксидной смолы полиуретаном.....	25
1.3 Модификация эпоксидной смолы силанами и силоксанами	29
1.3.1 Синтез эпоксифункциональных силанов и силоксанов.....	29
1.3.2 Эпоксидные смолы, модифицированные реакционноспособными силанами и силоксанами.	39
1.4 Эпоксидные композиты, модифицированные полиуретанами и силанами.....	44
1.5 Применение эпоксидных смол для коррозионной и обрастающей защиты.....	47
1.5.1 Эпоксидно-силановые покрытия.....	47
1.5.2 Эпоксидные композиции, модифицированные нано ZnO.....	63
1.6 Выводы из литературного обзора	69
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	71
2.1 Объекты исследований.....	71
2.2 Методы исследования.....	76
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	89
3.1 Синтез полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров.	89
3.1.1 Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы (EU).....	89
3.1. Модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А.	95

3.1.3	Оптимизация содержания трис(п-изоцианатофенил)тиофосфата ТИТФ, диметилсилоксанового каучука СКТН-А в эпоксидном смоле ЭД-20.....	97
3.2	Исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых полимеров.	102
3.2.1	Изучение процесса отверждения полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.....	103
3.2.2	Изучение термических свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.....	106
3.2.3	Исследование морфологии и гидрофобности полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.....	109
3.2.4	Исследование химической стойкости полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.....	111
3.3	Модификация полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров наночастицами ZnO	114
3.3.1	Изучение влияния наночастиц на физико- механические свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.....	117
3.3.2	Изучение влияния наночастиц на морфологию и гидрофобность полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.....	120
3.3.3	Изучение влияния наночастиц на антикоррозионные свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых покрытий.	123
3.4	Создание и изучение свойств покрытий, полученных на основе разработанных полимеров.	125
3.4.1	Получение покрытий на основе разработанных полимеров	125
3.4.2	Свойства полученных покрытий на основе разработанных полимеров	126
	ВЫВОДЫ.....	138
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СКТН-А - диметилсилоксановый каучук

DGEBA - диглицидиловый эфир бисфенола А

HDGEBA - диглицидиловый эфир бисфенола А гидрированного производного

ДЭТА – диэтилентриамин

ТЭТА – триэтилентетрамин

ПЭПА – полиэтиленполиамины

ДАДФМ - 4,4'- Диаминофенилметан

ДАДФС - 4,4'- Диаминофенилсульфон

МФДА - м-Фенилендиамин

ФА - фталевый ангидрид

МДИ - 4,4'-дифенилметадиизоцианат

ТДИ – толуилендиизоцианат

ГС - 3-глицидоксипропилтриметоксисилан

ПМГС – полиметилгидросилоксан

ПОСС - полиэдрический олигомерный силсесквиоксан

ТЭОС – тетраэтилортосиликат

ДМАП - 4- (диметиламино) пиридин

ДС - 1,3-бис (3-аминопропил) -1,1,3,3-тетраметилдисилоксан

ПУ – полиуретан

ААПС - N-2-аминоэтиламинопропилтриметоксисилан

КФС - карбофункциональный силан

АГМ-9 - 3-аминопропилтриэтоксисилан

ТГФ - тетрагидрофуран

ММТ – наноглина

ТБТ – трибутилолова

м-ХПБК - м-хлорпероксибензойная кислота

ТИТФ - трис(п-изоцианатофенил)тиофосфат
ИПТЭС - 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан
EU - фосфорсодержащая эпоксиуретановая смола
EU-Si - полисилоксансодержащий эпоксиуретановый полимер
АФК - активная форма кислорода
ЯМР- ядерный магнитный резонанс
ИКспектр – инфракрасный спектр
СИК спектр– средний инфракрасный спектр
БИК спектр– ближний инфракрасный спектр
T_c - температура стеклования
УФ- излучение – ультрафиолетовое излучение
IPN- взаимопроникающая полимерная сеть
ЖИ - желтый индекс
 η - динамическая вязкость
M_c - молекулярная масса
 α – степень превращения
E_v - модуль высокоэластичности
N_c - плотность сшивки
 σ - внутреннее напряжение
ДМА - динамический механический анализ
ТГА - метод термогравиметрического анализа
СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Коррозия металлов вызывает разрушение строительных конструкций, мостов, транспортных средств, кораблей, коммунальных сетей, приборов и т. д., приводя к существенным экономическим потерям. Исследование, финансируемое Федеральным управлением автомобильных дорог США «Затраты на коррозию и превентивные стратегии в Соединенных Штатах» (2002 г.), показывает, что ежегодные прямые затраты на борьбу с коррозией достигли значительных объемов: 276 млрд долларов, что составляет примерно 3,1% от валового внутреннего продукта (ВВП) Соединенных Штатов. В Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии достигают 12 % общей массы имеющегося в стране металлофонда, что соответствует необратимой утрате более 10% ежегодно производимого металла. Этот показатель в 2014 году составил примерно 10 млн тонн стали (при годовом выпуске более 70 млн тонн), что в денежном эквиваленте превышает 4 млрд долларов США. Согласно недавнему опросу Всемирной организации по коррозии (WCO), ежегодные затраты на защиту от коррозии во всем мире составляют 2,2 триллиона долларов США, т.е. более 3% мирового ВВП. Эти цифры отражают только прямые затраты – прежде всего затраты на материалы, оборудование и услуги по обслуживанию, ремонту и замене, но не учитывают следующие факторы: воздействие на окружающую среду, растрату ресурсов, потерю продукции, травмы в результате коррозии. По мнению экспертов, можно избежать чистых потерь 20–25 % годовой стоимости, вызванной коррозией, используя доступные в настоящее время технологии контроля коррозии.

На протяжении всего прошлого века как органические, так и неорганические покрытия играли важную роль в защите металлов от коррозии. В последние десятилетия достигнут огромный прогресс в борьбе с коррозией за счет применения различных технологий нанесения покрытий. Тем не менее, существует много проблем в долгосрочной защите металлов от коррозии,

несмотря на значительные улучшения в технологии нанесения покрытий. Сложность систем покрытий, взаимодействие между покрытиями и подложкой, различные факторы, влияющие на эксплуатационные характеристики и срок службы защитных покрытий, являются основными причинами, ограничивающими конечное использование высокоэффективных материалов. В дополнение к составам покрытий, которые, как правило, содержат органические связующие, растворители, пигменты, наполнители и различные типы добавок, эксплуатационные характеристики и долговечность защитных покрытий зависят от различных параметров, таких как типы подложек и их предварительная обработка, процедура отверждения, толщина, адгезия покрытия к подложке, а также факторы окружающей среды, то есть влажность, кислород, соли. Для эффективного и действенного функционирования покрытия должны обладать достаточной прочностью, хорошей адгезией к субстрату, гибкостью и ударной вязкостью, трещиностойкостью, устойчивостью к появлению царапин, а также сохранять свою целостность при воздействии ударной нагрузки, растворителей, механического воздействия или суровых погодных условий.

В исследовании показано, что полимерные гибридные покрытия обеспечивают хорошую защиту металлических подложек, таких как алюминий и сталь. Показано, что химическая модификация эпоксидных систем позволяет получить химически и биологически стойкие гибридные покрытия на основе фосфорсодержащей эпоксидной смолы с высоким содержанием полиуретановых групп, модифицированной полисилоксаном и нанодобавками.

Цель работы: Разработка эпоксисодержащих композиций с повышенной химической и биологической стойкостью и создание покрытий на их основе.

Работа проводилась в следующих направлениях:

- Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы
- Модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А

– Исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых полимеров

– Модификация полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров наночастицами ZnO

– Исследование свойств покрытий, полученных на основе разработанных полимеров

Научная новизна:

– Синтезированы эпоксиуретановые олигомеры, содержащие кремнийорганический каучук, обладающие высокой прочностью, улучшенными физико-химическими свойствами и повышенной температурой стеклования.

– Установлено, что в процессе отверждения полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров возможно, за счет ускорения процесса отверждения, управлять структурой образующихся продуктов, их физико-механическими характеристиками, а также ускорить процесс образования сетчатых полимеров.

– Определено оптимальное количество наночастиц ZnO, позволившее улучшить эксплуатационные характеристики полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров: снизить остаточные напряжения, ускорить процесс релаксации и получить покрытия с высокой химической и коррозионной стойкостью.

– Установлено, что разработанные составы имеют высокие адгезионные и эксплуатационные характеристики, обладают высокой химической и биологической стойкостью и устойчивостью к ультрафиолетовому излучению и могут использоваться в качестве антикоррозионного покрытия.

Теоретическая и практическая значимость:

- Проведенные исследования установили влияние различных модификаторов на физико-механические, гидрофобные и термомеханические свойства, морфологию, химическую и биологическую стойкость эпоксидных композиций.

- Разработаны безопасные антикоррозионные и противообрастающие покрытия, прошедшие лабораторные испытания, а также натуральные испытания в Южном Вьетнаме.

Достоверность и апробация полученных результатов

Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования, таких как, ротационная вискозиметрия, динамический механический анализ, инфракрасная спектроскопия, ЯМР, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия.

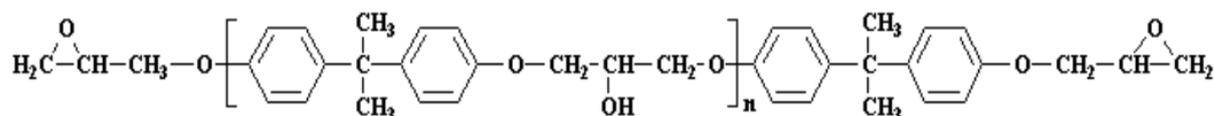
Основные результаты диссертационной работы представлены на XII, XIII и XIV Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», «МКХТ-2017» и «МКХТ-2018», г. Москва.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Эпоксидные смолы

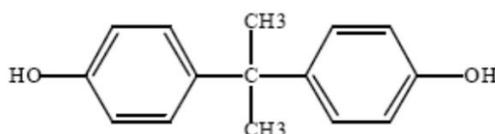
1.1.1 Типы эпоксидных смол

Этот очень важный класс материалов был впервые обнаружен П. Кастаном в Швейцарии и независимо С. Гринли в США в начале 1940-х годов. Новые материалы сразу показали очень интересные характеристики и вскоре после их открытия были запатентованы и коммерциализированы. Самыми ранними эпоксидными смолами, представленными на рынке, были продукты реакции бисфенола А и эпихлоргидрина, и это по-прежнему основной путь производства смол, представленный формулой ниже, доступной сегодня:

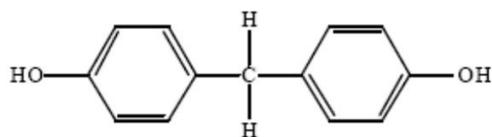


Большое количество гидроксильных соединений используются при взаимодействии с эпихлоргидрином для синтеза новых эпоксидных смол, но наиболее важным фенолом, используемым сегодня, остается бисфенол А, первоначально изученный Кастаном. О наиболее важных прекурсорах, используемых в настоящее время, сообщается ниже. Особенно интересными являются галогенированные фенольные соединения, которые обеспечивают улучшенную огнестойкость.

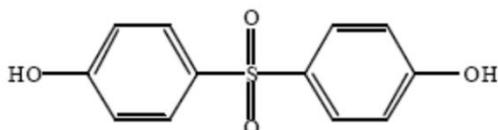
1. Бисфенол-А (БФА)



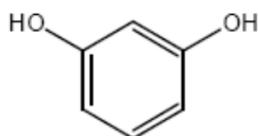
2. Бисфенол-Ф



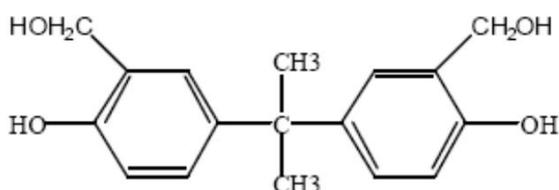
3. Бисфенол-S



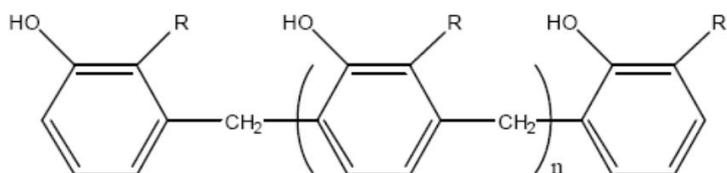
4. Резорцинол



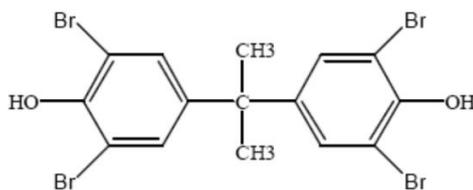
5. Метиллированный фенол

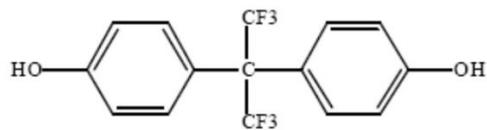


6. Новолаки



7. Бромированные и фторированные фенолы





Молекулы, несущие аминогруппы, также реактивные по отношению к эпихлоргидрину, были испытаны в качестве предшественников эпоксидных смол. В частности, смола, полученная одним из этих соединений, 4,4'-диаминодифенилметаном, легко демонстрирует очень интересные свойства и в настоящее время завоевала заметное место в промышленности. Превосходные свойства этой смолы в конечном счете обусловлены ее высокой функциональностью (четыре эпоксидные группы на мономер), которые при отверждении образуют очень плотную сеть с чрезвычайно высокой плотностью сшивки. Структура этой смолы:

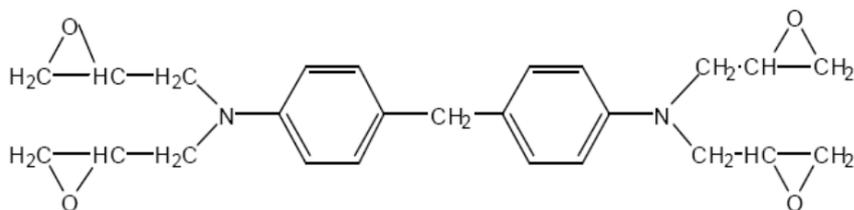


Рисунок 1.1- Химическая структура 4,4'-диаминодифенилметана

Новолачные эпоксидные смолы (Рис. 1.2) могут содержать от двух до более пяти эпоксидных групп. Многочисленные эпоксидные группы позволяют этим смолам достигать высокой плотности сшивки, что приводит к превосходной термической и химической стойкости.

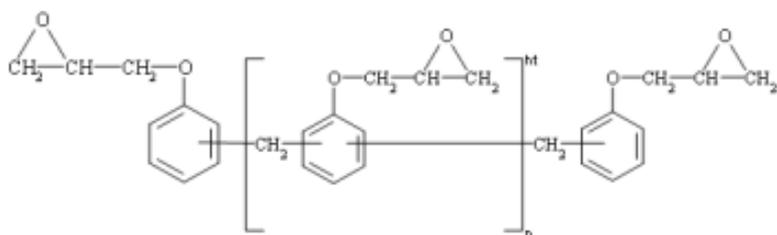


Рисунок 1. 2- Химическая структура новолачной эпоксидной смолы

Типичные отвердители, используемые для эпоксидной смолы новолака, включают ангидриды, амины, а также диамино-дифенилсульфон. Кроме того, благодаря своим превосходным характеристикам при повышенных температурах и очень хорошим электрическим свойствам, новолачные эпоксидные смолы широко используются в микроэлектронике и производстве покрытий.

Циклоалифатические эпоксидные смолы наиболее широко используются в электротехнической промышленности. Отсутствие ароматических групп придает этим эпоксидным смолам превосходные электрические свойства, в частности, устойчивость к трекингу. Типичная структура циклоалифатической смолы показана на рисунке 1.3. Полиамины и ангидриды используются в качестве отвердителей для циклоалифатических эпоксидных смол.

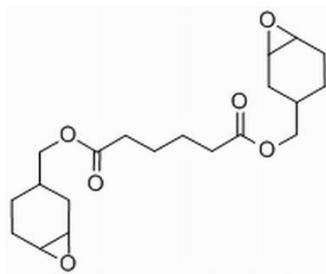


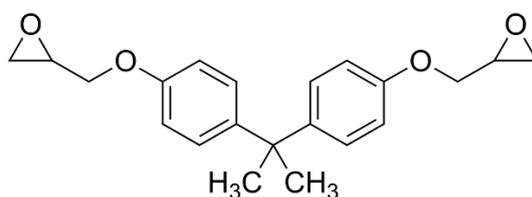
Рисунок 1.3- Химическая структура циклоалифатической эпоксидной смолы

1.1.2 Характеристика ИК спектра эпоксидных смол.

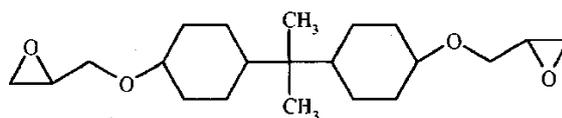
Для *in-situ* процессов контроля, таких как отверждение, разделение фаз или даже старение, интерпретация спектров и распределение полос имеют решающее значение. Средняя инфракрасная спектроскопия широко использовалась для характеристики органических соединений, и можно легко найти множество надежных информационных и спектральных библиотек. С помощью этой методики можно получить как качественную, так и количественную информацию, хотя ее использование в эпоксидных системах весьма ограничено из-за расположения и интенсивности поглощения оксиранового кольца. Две характерных полосы поглощения оксиранового кольца наблюдаются в диапазоне между 4000 см^{-1} и 400 см^{-1} . Первая, при 915 см^{-1}

¹, связана с деформацией CO оксирановой группы, хотя некоторые работы, выполненные Данненбергом [1], показали, что эта полоса соответствует не только этой деформации, но и другим процессам. Вторая полоса расположена приблизительно при 3050 см^{-1} и связана с колебанием C-H метиленовой группы эпоксидного кольца. Интенсивность этой полосы низкая, и она также очень близка к поглощению группы O-H; но в эпоксидных мономерах с низкой степенью полимеризации ее можно использовать в качестве качественного показателя присутствия эпоксидных групп.

Характеристика эпоксидных смол включает в себя гораздо больше, чем местоположение полос оксирановых колец. Существует много эпоксидных смол с различной структурой, различной степенью полимеризации. ИК-спектроскопия может быть использована для характеристики природы эпоксидной смолы. На рисунке 1.4 показаны спектры СИК и БИК двух похожих эпоксидных смол: диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) и его гидрированного производного (HDGEBA).



DGEBA



HDGEBA

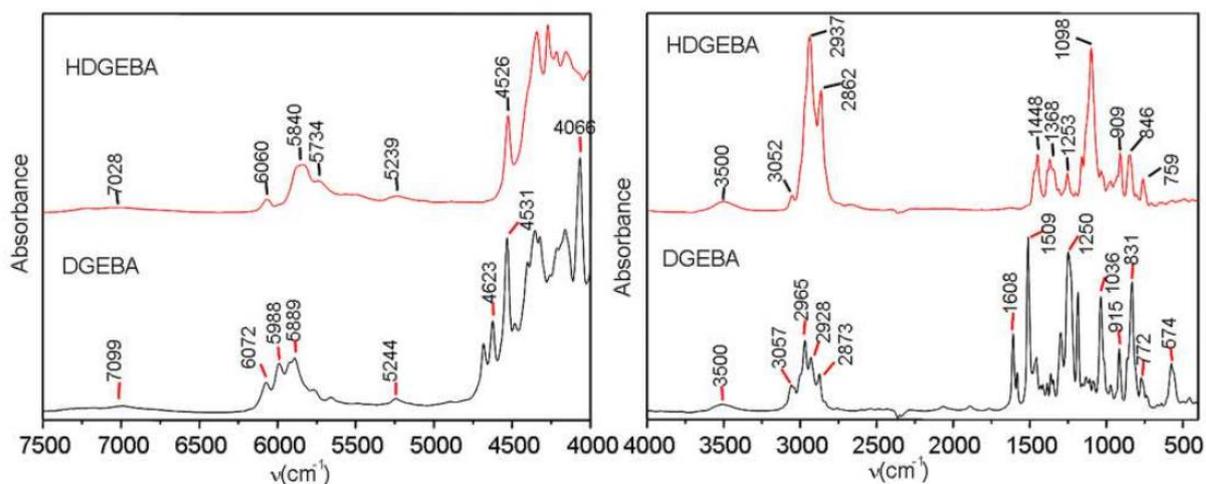


Рисунок 1. 4- ИК спектр DGEBA и HDGEBA в средних и ближних диапазонах

Разница между обеими смолами заключается в отсутствии ароматических колец в HDGEBA, что обуславливает как свойства (температуру стеклования - T_g , вязкость и т. д.), так и скорость реакции с аминами. В таблице 1.1 показано распределение полос для обеих смол в среднем диапазоне. Полоса деформации С-О центрирована на 915 см^{-1} в DGEBA и на 909 см^{-1} в HDGEBA. С-Н колебание концевой оксирановой группы наблюдается в обоих случаях при 3050 см^{-1} . Широкая полоса при 3500 см^{-1} относится к колебанию О-Н гидроксильных групп, обнаруживая присутствие димеров или высокомолекулярных частиц. Существуют также полосы, соответствующие эфирной связи, расположенные при $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ в обоих случаях. В HDGEBA не наблюдается сигналов, соответствующих ни ароматическим кольцам, ни двойным связям, поэтому эти две эпоксидные смолы можно легко различить по этим полосам [2].

Спектры в ближней зоне также показаны на рисунке 1.4, в таблице 1.2, где полоса объединения второго обертона эпоксидного кольца, растягивающегося с основным колебанием С-Н, центрирована на 4531 см^{-1} в DGEBA и на 4526 см^{-1} в HDGEBA. Область от 4000 до 4500 см^{-1} содержит обертоны молекулы.

Гидроксильные полосы иногда используются для характеристики, хотя их количественное использование очень ограничено. Их присутствие связано с использованием олигомеров с низкой степенью полимеризации, как показано на

рисунке 1.4. В среднем диапазоне количественное определение ОН довольно сложно из-за формы и перекрытия полосы около 3500 см^{-1} . В ближнем диапазоне поглощение первого О-Н обертона расположено на отметке 7000 см^{-1} и, хотя он использовался для количественного определения, хорошие результаты не были получены из-за его слабости.

Таблица 1.1- Характерные полосы DGEBA и HDGEBA в среднем ИК-спектре

Смола	Полоса (см^{-1})	Назначение
DGEBA	3500	Колебание О-Н
	3057	Колебание С-Н оксиранового кольца
	2965-2873	Колебание С-Н у CH_2 и CH ароматических и алифатических
	1608	Колебание $\text{C}=\text{C}$ ароматических колец
	1509	Колебание С-С ароматических
	1036	Колебание С-О-С простых эфиров
	915	Колебание С-О оксирановой группы
	831	Колебание С-О-С оксирановой группы
	772	CH_2
HDGEBA	3500	Колебание О-Н
	3052	Колебание С-Н оксиранового кольца
	2937-2862	Колебание С-Н у CH_2 и CH
	1448	Деформационные колебания С-Н CH_2 и CH
	1368	Деформационные колебания С-Н CH_2 и CH
	1098	Колебание С-О-С простых эфиров
	909	Колебание С-О оксирановой группы
	846	Колебание С-О-С оксирановой группы
	759	CH_2

Таблица 1.2- Характерные полосы DGEBA и HDGEBA в ближнем ИК-спектре

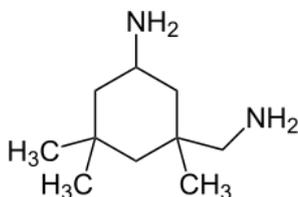
Смола	Полоса (см ⁻¹)	Назначение
DGEBA	7099	О-Н обертон
	6072	Первый обертон режима колебания терминала СН ₂ .
	5988-5889	Обертон колебания –СН и –СН ₂
	5244	Сочетание асимметричного колебания и изгиба О-Н
	4623	Обертон колебания С-Н ароматического кольца
	4531	Полоса сочетания второго обертона колебания эпоксидного кольца с основным колебанием С-Н.
	4066	Колебание С-Н ароматического кольца
HDGEBA	7028	О-Н обертон
	6060	Первый обертон режима колебания терминала СН ₂ .
	5840-5734	Обертон колебания –СН и –СН ₂
	5239	Сочетание асимметричного колебания и изгиба О-Н
	4526	Полоса сочетания второго обертона колебания эпоксидного кольца с основным колебанием С-Н.

1.1.3 Отвердители для эпоксидных смол

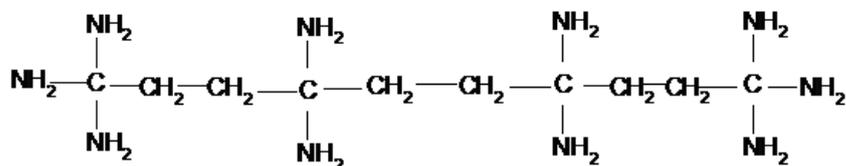
Среди широкого спектра отвердителей, доступных в настоящее время, основными типами являются: а) алифатические амины, б) ароматические амины, в) кислоты и ангидриды.

А) Первая группа включает N-аминоэтилпиперазин, изофорондиамин, диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилентетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиамины (ПЭПА) и отвердители марки АФ-2; ДТБ-2; ХТ-489; Джеффамин.

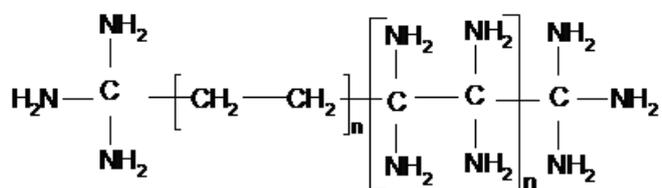
Структуры некоторых отвердителей показаны ниже.



Изофорондиамин

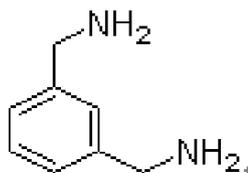


ТЭТА



ПЭПА

Джеффамин Д230 - это полиэфирамин, характеризующийся повторяющимися оксипропиленовыми звеньями в основной цепи. Как известно, Джеффамин Д230 представляет собой бифункциональный первичный амин со средней молекулярной массой около 230.

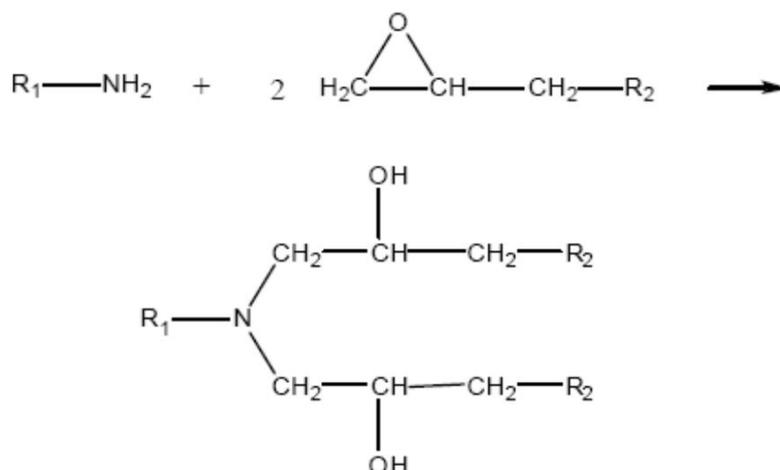


Метаксилилендиамин широко используется в качестве отвердителя эпоксидной смолы для строительных клеев, промышленных покрытий, в

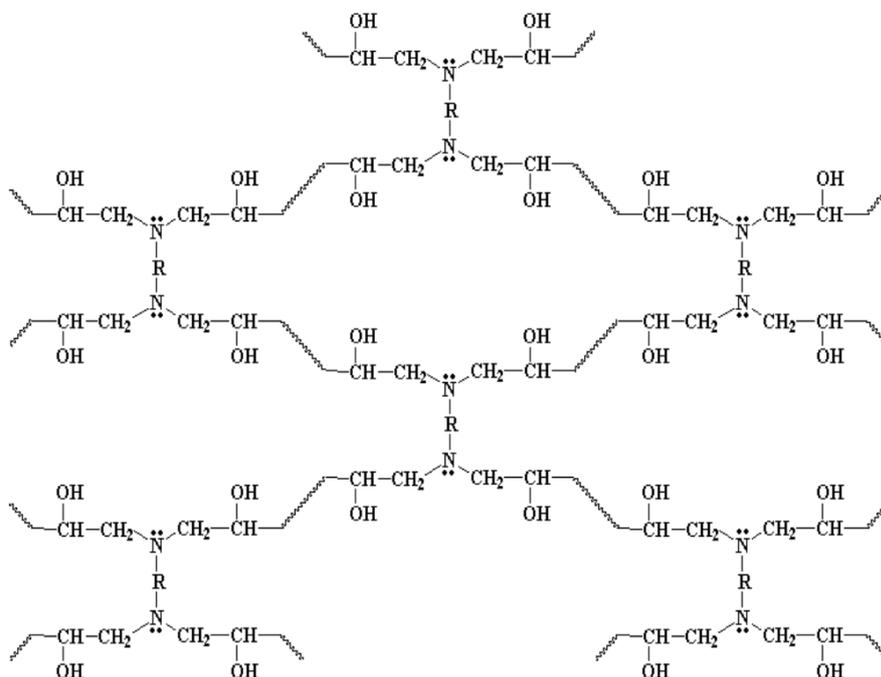
основном металлических, покрытий для наливных промышленных полов и так далее. Считается, что скорость реакции первичных и вторичных алифатических аминов выше, чем у циклоалифатических и ароматических полиаминов, особенно при комнатной температуре.

Изофородиамин является продуктом многостадийного синтеза, начиная с ацетона и заканчивая изофороном. Низкая вязкость, светлый цвет, термостойкость и механическая прочность при отверждении означают, что изофородиамин наиболее востребован в композициях для литья изделий небольших размеров, для переработки методом намотки нитей, электрического ламинирования. Дифференциальная реакционная способность, возникающая из-за присутствия первичных алифатических и циклоалифатических функциональных групп амина, позволяет осуществлять селективное аддуцирование с эпоксидной смолой и селективное образование основания Манниха. Это приводит к снижению вязкости, получению активированных производных, пригодных для отверждения при комнатной температуре, и получению высокоэффективных покрытий для применения в гражданском строительстве.

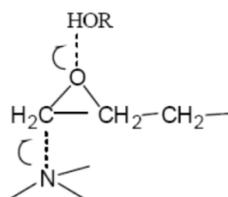
Упрощенная реакция между амином и эпоксидными смолами показана ниже.



Когда эпоксидные и аминные соединения являются многофункциональными, полученный продукт представляет собой трехмерную сетку, как показано ниже.



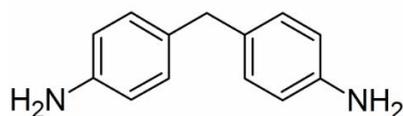
Известно, что присутствие гидроксилсодержащих соединений способствует взаимодействию эпоксидных групп с аминами и другими нуклеофильными реагентами [3]. Реакция протекает через тримолекулярное переходное состояние, первоначально предложенное Смитом [4].



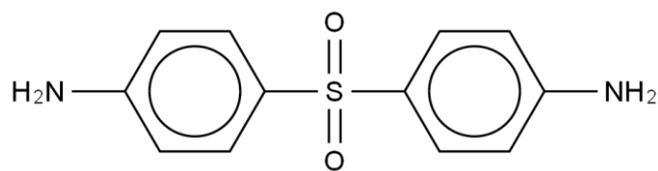
Следовательно, гидроксильные группы, образующиеся во время отверждения, ускоряют реакцию, что объясняет автокаталитическую природу процесса отверждения. Гидроксильными ускорителями или донорами водорода, способными катализировать реакцию амина с эпоксидной группой в порядке убывания эффективности, являются: -OH (Ar > PhCH₂ > RCH₂ > H); -CO₂H; -SO₃H; -CONH₂; -SO₂NH₂. Этилендиамины обладают высокой реакционной

способностью благодаря полифункциональности [5] и приводят к образованию сильносшитых сеток из-за короткого расстояния между активными центрами. По этой причине отвержденные смолы проявляют стойкость к растворителям и механическую прочность, но ограниченную гибкость. Низкий молекулярный вес этих отвердителей ответственен за низкую вязкость, высокое давление пара, что делает эти соединения коррозионными, раздражающими для кожи и в целом токсикологически опасными. Эти продукты также гигроскопичны и плохо смешиваются с эпоксидными смолами. Технология преодоления ограничений этих отвердителей заключается в реакции этилендиамина с карбоновыми кислотами. Конденсация высших гомологов ряда этилендиаминов с димеризованными или полимеризованными ненасыщенными жирными кислотами позволяет получить широко используемые отвердители, известные как полиамины. Они имеют различную молекулярную массу, физическое состояние, содержание амина и реакционную способность, но все они обладают низкой летучестью. Путем регулирования стехиометрии системы, конечные свойства отвержденных смол могут быть изменены от жестких и твердых при соотношении компонентов ниже стехиометрии, до гибких и эластичных при соотношении выше стехиометрии. Недостатком этих отвердителей является их пониженная реакционная способность, особенно при комнатной температуре, склонность к образованию побочных продуктов из-за их экссудации на поверхности. Добавление третичных аминов, фенольных аминов или агентов отверждения может уменьшить эти эффекты [6].

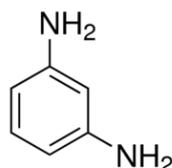
Б) Ко второй группе относят ароматические полиамины – очень важный класс отвердителей эпоксидной смолы. Примеры приведены ниже:



4,4'- Диаминофенилметан (ДАДФМ)



4,4'- Диаминофенилсульфон (ДАДФС)



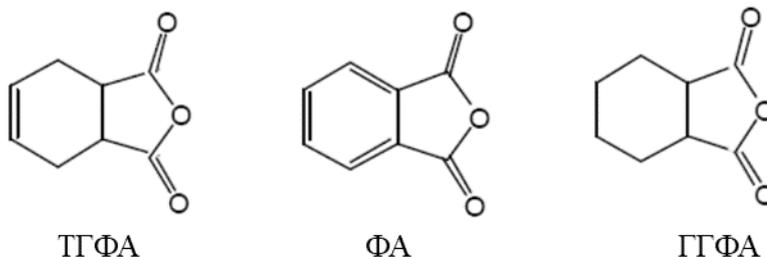
м-Фенилендиамин (МФДА)

Скорость отверждения с использованием этих отвердителей низкая, поэтому они используются для отверждения при повышенной температуре, и даже при повышенных температурах часто требуется длительное время, чтобы получить наиболее полное отверждение. Эти отвердители обеспечивают устойчивость материалов к широкому спектру химикатов, в том числе органических и неорганических кислот в сочетании с высокими значениями температуры стеклования. Поэтому эти отвердители являются предпочтительными, когда материалы эксплуатируются в жестких условиях в течение срока службы. Большинство ароматических аминов представляют собой продукты, твердые при комнатной температуре, которые переходят в жидкое состояние путем плавления или образования эвтектических смесей, или, реже, при смешивании с жидким циклоалифатическими полиаминами [7]. В этом классе отвердителей, МФДА обеспечивает высокую плотность сшивки и стойкость к действию растворителей. Низкая полярность ДАДФМ делает его перспективным отвердителем для материалов, применяемых в электротехнике: он придает повышенные электроизоляционные свойства в сочетании с сохранением физико-механических свойств даже в условиях высокой влажности. ДАДФМ является наиболее широко используемым из ароматических аминов, но в настоящее время ДАДФМ был идентифицирован как канцероген для животных и потенциальный канцероген для человека, в связи

с этим ДАДФМ, во многих случаях, заменяется другими типами отвердителей. ДАДФС имеет основное преимущество, заключающееся в обеспечении температурной стабильности, он стал стандартным отвердителем для специализированных эпоксидных смол, используемых в высокотемпературной оснастке. 3,3'-ДАДФС, несмотря на пониженную термостойкость по сравнению с аналогом 4,4', был использован в аэрокосмической отрасли в сотовых конструкциях благодаря повышенной прочности к отслаиванию [8].

В) Другой класс отвердителей эпоксидной смолы состоит из карбоновых кислот и их ангидридов. Они реакционноспособны при высоких температурах и требуют длительного времени для завершения процесса отверждения, системы на их основе имеют низкую усадку, а также обладают изоляционными и оптическими свойствами. Механизм отверждения является более сложным, чем у аминов, поскольку может происходить ряд конкурирующих побочных реакций, особенно в присутствии ускорителей. Некатализируемый механизм реакции инициируется раскрытием ангидридного кольца гидроксильной группой, присутствующей в эпоксидной цепи, с образованием функциональных групп карбоновых кислот, которые реагируют с эпоксидной группой с образованием сложного эфира, который может продолжать процесс полимеризации либо путем этерификации с другой ангидридной группой, либо при взаимодействии с эпоксидным кольцом. Последняя реакция является предпочтительной, и в нормальных условиях требуется 0,85 эквивалента ангидрида, чтобы обеспечить оптимальную плотность сшивки. Основания Льюиса, такие как третичные амины и имидазолы, широко используются в качестве ускорителей отверждения с использованием ангидридов. Механизм включает в себя раскрытие ангидридного кольца с образованием внутренних солей (бетаинов), которые инициируют процесс отверждения. Полученные карбоксилат-ионы реагируют с эпоксидной группой с образованием алкоксидного эфира, который, в свою очередь, реагирует с дополнительными молекулами ангидрида с образованием карбоксилат-анионных функциональных

сложных эфиров. Повторение этой последовательности приводит к образованию сшитого полиэфира. При этом реакции этерификации не вовлечены в механизм отверждения. Кислоты Льюиса, такие как BF₃-аминные комплексы, также являются катализаторами реакции, хотя механизм их действия еще предстоит изучить. Наиболее важные ангидриды дикарбоновых кислот, используемые в качестве эпоксидных отвердителей, являются циклоалифатическими, за исключением фталевого ангидрида (ФА). ФА является наименее дорогим, но имеет недостаток – его трудно обрабатывать из-за склонности к сублимированию; его гидрированные производные: О – гексагидрофталевого ангидрида (ГГФА) и тетрагидрофталевого ангидрида (ТГФА) – широко используются в электротехнике [3].



ГГФА - жидкость с низкой температурой плавления, которая не сублимирует и образует жидкие эвтектические смеси с низкой вязкостью с эпоксидными смолами. ТГФА- дает продукты со свойствами, очень похожими на ГГФА, но темнее по цвету. Метилпроизводные вышеуказанных соединений также находят применение при изготовлении труб с намоткой на нити, электрическом литье, капсулировании и пропитке.

1.1.4 Свойства и применение эпоксидных смол

Эпоксидные смолы впервые были использованы на коммерческой основе в 1946 году и в настоящее время применяются в самых разных отраслях промышленности. Свойства эпоксидных смол регулируют модификацией. Наполнители, например, являются наиболее распространенными добавками, используемыми в эпоксидных составах для улучшения физико-механических

свойств, таких как модуль упругости и прочность. Растворители, разбавители, пластификаторы и ускорители иногда также включаются в рецептуру. Одним из наиболее важных применений эпоксидных смол являются защитные покрытия, хотя в некоторых продуктах может также потребоваться и декоративная функция. Защитные покрытия составляют почти 69 % общего потребления эпоксидных смол в России (2015 г.). Эти продукты долговечны и обеспечивают отличную адгезию ко многим субстратам (стекло, металлы, дерево). Они могут выполнять очень специализированные функции, такие как защита от коррозии или защита от обрастания. Устойчивые к растворителям и устойчивые к коррозии пленки могут быть получены, например, отверждением низкомолекулярных эпоксидных смол алифатическими полиаминами. Эти продукты лучше всего подходят для покрытий, эксплуатируемых в морской воде, где требуется коррозионная стойкость. Твердые эпоксидные смолы с более высокой молекулярной массой используются в промышленных покрытиях, когда требуется максимальная стойкость к растворителям и коррозионным агентам, как, например, в автомобильных панелях кузова. Порошковые покрытия также представляют собой важный сегмент рынка, который продолжает расти значительными темпами. Необходимость разработки более специализированных покрытий, устойчивых к высоко-агрессивным средам, таким как продукты утилизации ядерных отходов, применяемых для защиты труб при извлечении нефти, в целлюлозно-бумажной промышленности, дает возможность для роста спроса на эпоксидные смолы и требует создания материалов, удовлетворяющих определенным условиям эксплуатации. Электротехническая промышленность стимулирует спрос на высокоэффективные термореактивные смолы: эпоксидные смолы используются при монтаже микросхем, при сборе печатных плат. Кроме того, сама печатная плата, как правило, представляет собой эпоксидно-стекловолоконный композит. Композиты на основе современных эпоксидных матриц находят все более широкое применение в транспортной отрасли, особенно в специализированных областях, таких как военная и авиационная промышленность, в аэрокосмической

промышленности, в морском и автомобильном секторах, когда требуется соотношение прочности, веса и исключительная устойчивость к экстремальным условиям эксплуатации. Например, композиты на основе эпоксидной смолы используются при конструировании планера: примерно 60 % общей площади внешней поверхности или 19 % общей массы самолетов ВМС США состоит из эпоксидно-углеродного волокнистого композита [1]. Присутствие эпоксидной смолы в этих ограниченных, но высокорентабельных сегментах рынка растет устойчивыми темпами и, как ожидается, в ближайшем будущем будет увеличиваться.

1.2. Модификация эпоксидной смолы полиуретаном

Полиуретан – это полимер, состоящий из цепи органических звеньев, соединенных уретановыми (карбаматными) звеньями. Полиуретановые полимеры образуются путем ступенчатой полимеризации. Уретановую связь -RNHCOOR' получают путем взаимодействия изоцианатной группы -N = C = O с гидроксильной группой -OH в присутствии катализатора. Рис.1.5 показывает схематическую реакцию между полиолом и диизоцианатом, приводящую к образованию полиуретана.

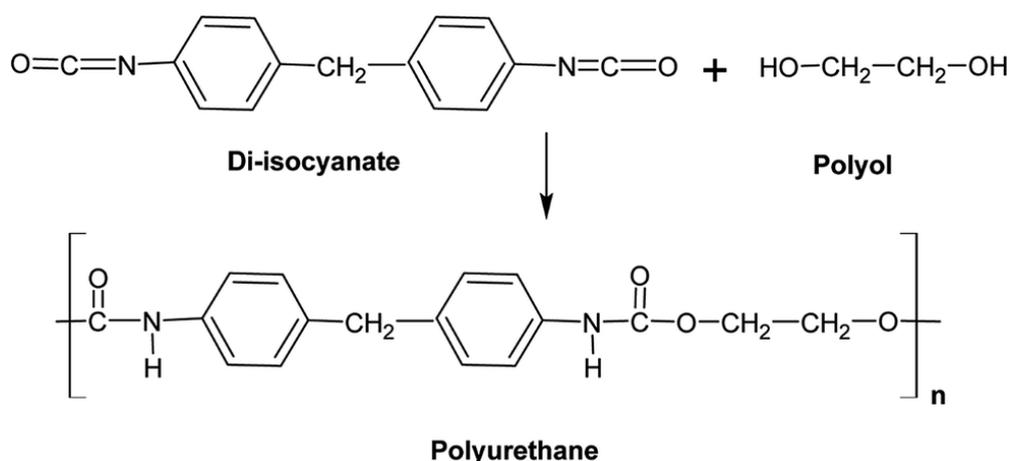


Рисунок 1.5- Синтез полиуретана

Ступенчатая полимеризация катализируется третичными аминами, такими как диметилциклогексилламин, и металлоорганическими соединениями, такими как дилаурат дибутилолова или октаноат висмута. Физический и химический

характер, структура и размер молекул этих соединений влияют на реакцию полимеризации, а также на технологичность и результирующие физические свойства полиуретана.

Благодаря своим регулируемым свойствам полиуретаны используются для повышения ударной вязкости эпоксидных смол [9].

Полиуретан может быть связан с эпоксидной смолой посредством физических связей, а также химической связи при формировании привитой сетки. Се и Хан оценили механические свойства привитых сетчатых полимеров на основе эпоксидной смолы и полиуретанов, полученных с использованием полиолов с различной длиной цепи. Они пришли к выводу, что значительное улучшение прочности на разрыв было связано с привитой структурой, а также с уменьшением длины полиуретановых цепей [10].

В работе [11] исследована модифицированная эпоксидная смола с использованием полиуретанового форполимера на основе полиэфира с концевыми гидроксильными группами. Авторы доказали, что полиуретан с концевыми изоцианатными группами реагирует с эпоксидной смолой, что приводит к значительному улучшению ударных характеристик. Увеличение длины цепи с полиуретановым форполимером вызвало семикратное увеличение ударной вязкости и почти двукратное увеличение критического коэффициента интенсивности напряжений по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой.

Также в работе [11] предложена модификация эпоксидной смолы с использованием уретановых форполимеров на основе толуилنديзоцианата (ТДИ) и касторового масла с мольным отношением NCO / OH, равным 1,5. Эпоксидная смола была отверждена 2,4,6-трис (диметиламинометил) фенолом. Авторы подтвердили химическое взаимодействие между изоцианатными группами ТДИ и гидроксильными группами эпоксидной матрицы, что привело к повышению прочности при растяжении. Однако, результаты не показали

увеличения ударной прочности. Кроме того, термомеханические испытания показали, что пик температуры стеклования смесей смещается в сторону более низких температур при увеличении содержания полиуретана.

Для более эффективного взаимодействия между эпоксидной смолой и полиуретаном целесообразно использовать реакционноспособные группы, содержащие полиуретан. Например, авторы работы [12] модифицировали диглицидиловый эфир бисфенола А полиуретановым форполимером, содержащим концевые ароматические аминогруппы, а также фенольные гидроксильные группы. Кроме того, они определили влияние типа и содержания диола в полиуретане на физико-механические свойства и морфологию полученных композиций. Они пришли к выводу, что эпоксидная смола, модифицированная полиуретаном с фенольными гидроксильными группами, проявляет более стабильные физико-механические свойства и более высокую температуру стеклования, чем эпоксидная смола, содержащая полиуретан с аминными группами.

В работе [13] исследовали динамические механические свойства эпоксидных полимеров с привитым полиуретаном. Результаты показали, что предел прочности увеличивается с увеличением содержания полиуретана, достигая максимального значения при 20 % содержании полиуретанов. Область стеклования расширялась при изменении степени разделения фаз.

В работе [14] проведена оценка температуры стеклования, физико-механических свойств эпоксиполиуретаных систем. Показано, что межфазное взаимодействие и физико-механические свойства достигли максимальных значений при 40 % содержании полиуретанов. Кроме того, наблюдалось значительное повышение ударной прочности при низких температурах. Повышение физико-механических свойств явилось результатом образования водородных связей между гидроксильными группами эпоксидных полимеров и изоцианатными группами полиуретана.

В работе [15] было изучено влияние форполимеров полиуретана на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 4,4'-диизоцианатодикаклогексилметана на конверсию эпоксидных групп и термическую стабильность полученных композиций. Результаты показали, что с увеличением содержания полиуретана до 20 % температура стеклования и термическая стабильность снижаются, но модифицированная полиуретаном эпоксидная смола проявляет улучшенную прочность на разрыв и прочность на сдвиг.

Авторы работы [16] проводили модификацию эпоксидной смолы алифатическим полиуретаном, синтезированным из поли (этиленгликоля) и 4,4'-диизоцианатодикаклогексилметана в отсутствие растворителя. Эпоксидная композиция, отверждающаяся амином, содержащая 5 % полиуретанов, показала улучшенную термостойкость, прочность и модуль при изгибе, повышение адгезии.

В работе [17] авторами разработана технология получения эпоксиуретановых олигомеров без применения изоцианатов, что позволило увеличить ударную вязкость, эластичность, адгезионную прочность, устойчивость к гидролизу и термоокислению отверждённых систем.

Следует отметить, что в большинстве опубликованных работ описана модификация эпоксидных смол полиуретанами, синтезированными из ТДИ и отдельных полиолов, или очень специфическими типами полиуретанов, полученных из природных соединений, например, с касторовым маслом [11]. Однако, есть работы, посвященные полиуретанам на основе МДИ. Как правило, эпоксиполиуретановые системы могут образовывать несколько типов сетчатых структур в зависимости от реакционной способности групп, существующих в полимерных цепях, что приводит к возможности регулирования физико-механических свойств и повышению термостойкости.

1.3 Модификация эпоксидной смолы силанами и силоксанами

1.3.1 Синтез эпоксифункциональных силанов и силоксанов

Эпоксифункциональные силаны и силоксаны (ESi) широко используются в течение довольно длительного времени. Кремнийорганические соединения, содержащие эпоксидную группу, получали: (1) эпоксидированием олефиновых кремнийорганических соединений с перексусной кислотой и (2) добавлением гидридов кремния через олефиновую связь ненасыщенных эпоксидных соединений. Эпоксидные и силильные функциональные группы этих соединений могут реагировать независимо друг от друга [18].

Некоторые ESi коммерчески доступны, например, (3-глицидоксипропил) триметоксисилан (ГС) [19]. Эпоксидные функциональные силоксаны обладают преимуществами как силиконовых смол, так и эпоксидных смол. Эпоксидная группа может участвовать в процессах отверждения эпоксидных смол. Включение силоксана в эпоксидную смолу приводит к улучшению физико-механических свойств, термической стабильности и антикоррозионных характеристик, которые включают (тетраглицидилокси) ди (аминпропил) - 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, которые получали согласно схеме 1.1 [20].

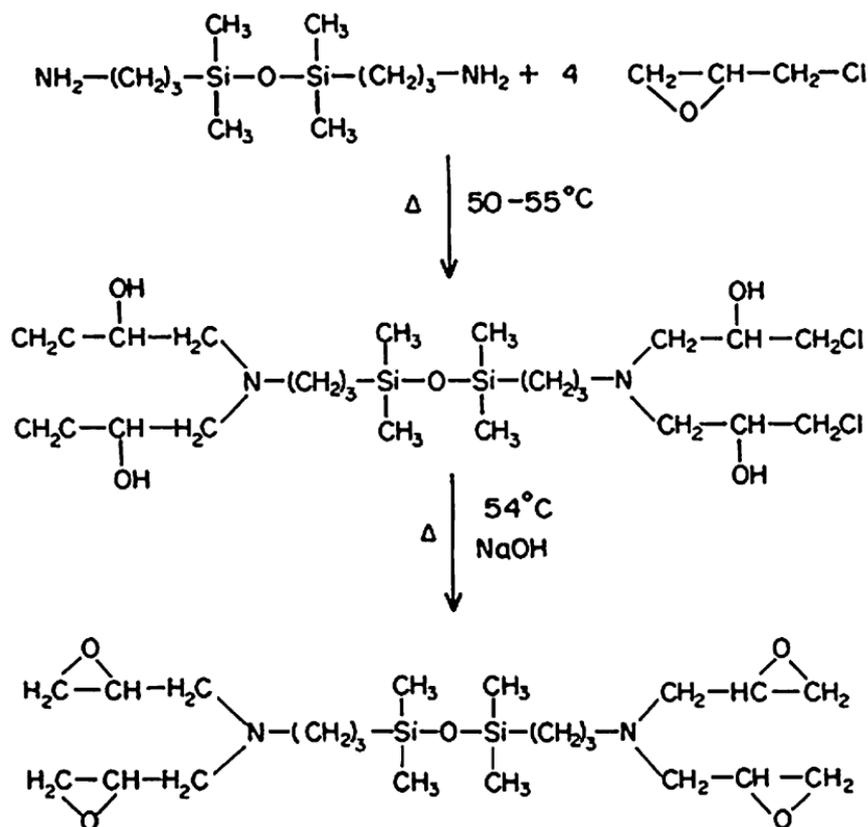


Схема 1.1- Синтез (тетраглицидилокси) ди (аминпропил) -1,1,3,3-тетраметилдисилоксана

α , ω - Глицидилоксипропилполи (диметилсилоксаны) (СКТН-ДГЭ) (Рис.1.6) являются коммерчески доступными [21].

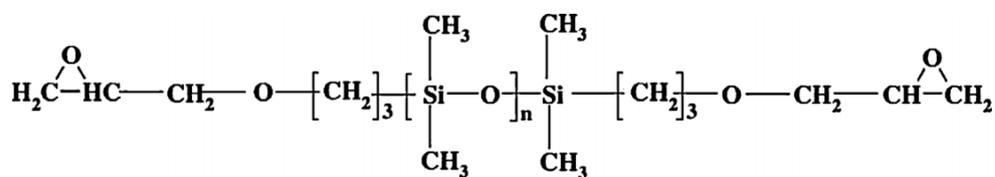


Рисунок 1.6- Химическая структура СКТН-ДГЭ

1,3-бис (3-глицидилоксипропил) -1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (БГС) (Рис. 1.7), 3- (3-глицидилоксипропил) -1,1,1, 3,5,5,5 -гептаметилтрисилоксана и поли (диметил-ко-(глицидилоксипропилметил) силоксаны были получены реакциями гидросилилирования аллилглицидилового эфира с соответствующими гидросилоксанами и СКТН с ПМГС, катализируемыми родиевым комплексом $[\{\text{Rh} (\text{OSiMe}_3)\text{cod}\}_2]$ [22-24]. БГС использовали в составах на основе эпоксидной смолы [24], которые показали технологичность, гибкость, прочность, долговечность, УФ, химическую и погодоустойчивость наряду с термоокислительной стабильностью [20].

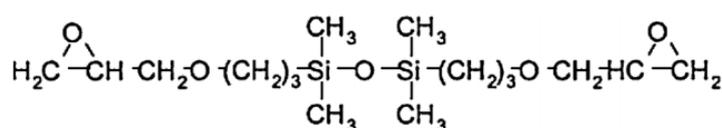


Рисунок 1.7- Строение 1,3-бис (глицидилоксипропил) -1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (БГС)

Поли[(глицидилоксипропил, метил)-кодиметил]силоксаны синтезировали из соответствующих поли (метилгидросилоксана) ПМГС и аллилглицидилового эфира и применяли в качестве ингредиента эпоксидных композитов [24]. Ряд бис(глицидилоксипропил)полисилоксанов, содержащих метильные, циклопентенильные и циклогексенильные заместители в кремнии (Рис. 1.8),

были получены реакцией гидросилилирования полисилоксанов с концевыми гидридами с аллилглицидиловым эфиром в присутствии катализатора Карstedта [25].

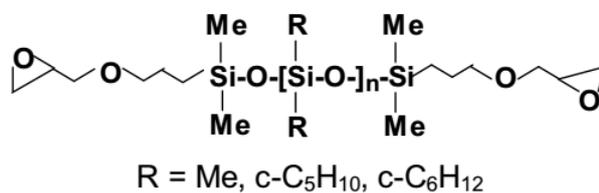


Рисунок 1.8- Химическая структура эпоксифункционального полисилоксана

Также описана функционализация поли (дициклопентилсилоксана-со-циклопентилгидроксилоксана) на основе гидрида и поли-(дициклогексилсилоксана-циклогексилгидроксилоксана) с эпокси- и алкоксифункциональными группами (схема 1.2) [26]

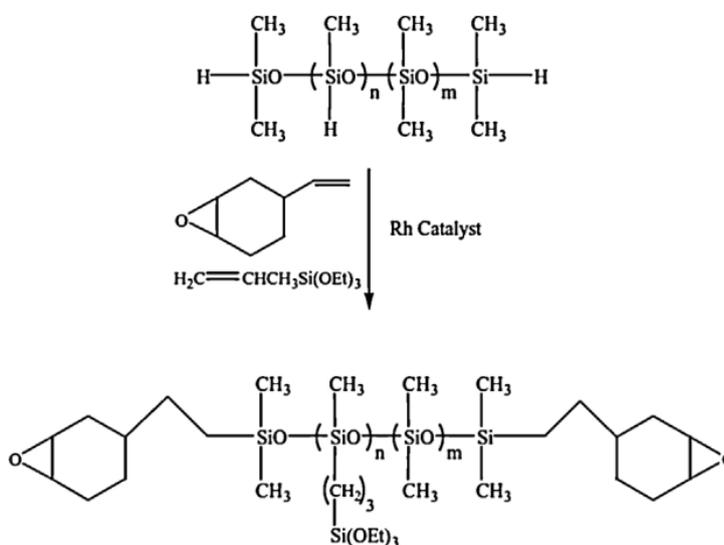


Схема 1.2- Синтез телехелиновых циклоалифатических эпоксидных и (алкокси) силанов, полисилоксанов

Привитой алкоксисилан обеспечивал совместимость во время приготовления и возможность взаимодействия с кластером, в то время как циклоалифатический эпоксид участвовал в катионном отверждении под

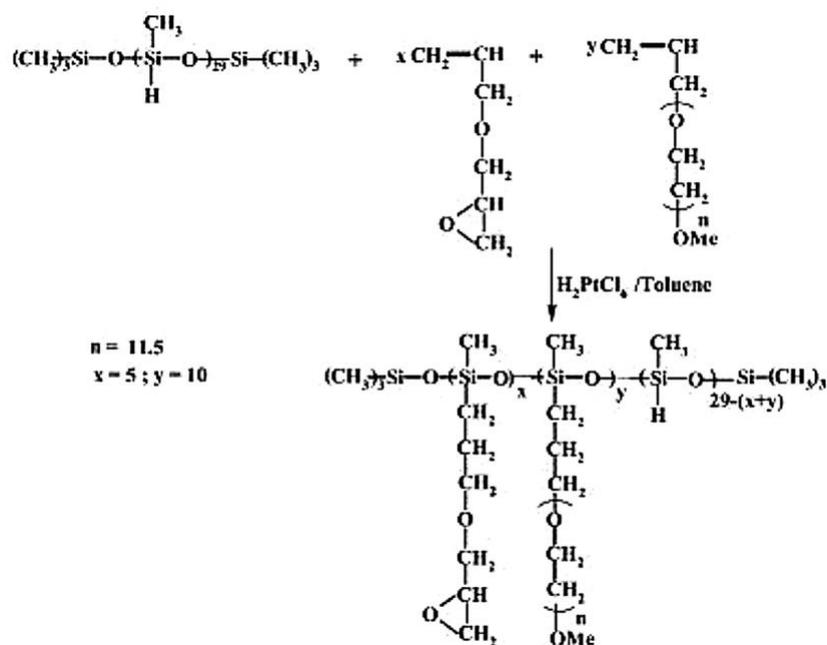


Схема 1.4- Получение эпоксифункциональных амфифильных поли
(этиленгликоля)-силоксанов

Термостабильность эпоксифункционального силоксана и функционализированного эпоксидом поли (этиленгликоля) (ПЭГ), содержащего 20 мол.% ПЭГ, исследовали с помощью термогравиметрического анализа. СКТН с привитыми эпоксидными группами показал температуру начала разложения при 250 °С, тогда как для ПЭГ-модифицированного СКТН деградация началась при 237 °С.

Реакционноспособные гиперразветвленные полисилоксаны, с концевыми эпоксигруппами (с молекулярным весом 9320 г / моль и вязкостью 295 мПа с), синтезировали путем гидролиза (3-глицидоксипропил) (триметокси) силана [29].

Эпоксидные гибридные композиты ПОСС привлекли большой исследовательский интерес благодаря своей уникальной структуре, универсальной технологией синтеза и регулируемым свойствам. Уникальные термические и механические свойства композитов ПОСС делают их потенциальными кандидатами для применения в условиях высоких температур и переменных температур [30]. Окта (пропилглицидиловый эфир) полиэдрический олигомерный силсесквиоксан (ОЭ-ПОСС) был получен в виде

вязкой жидкости Zheng и Liu путем гидросилилирования $H_8Si_8O_{12}$ с аллилглицидиловым эфиром в присутствии катализатора Карstedта (схема 1.5) с высоким выходом: (94%) [31]. Данные ^{29}Si -ЯМР показали, что ОЭ-ПОСС образуется главным образом в качестве β -добавочного изомера.

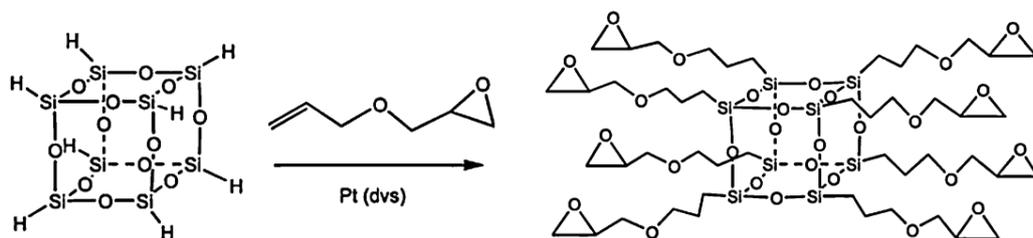


Схема 1.5- Синтез $H_8Si_8O_{12}$ и ОЭ-ПОСС

Чжан и Лэйн эпоксидировали количественно октавинилок-тазилсесквиан ((винил- $SiO_{1,5}$) $_8$) и [(винил Me_2SiO) $SiO_{1,5}$] $_8$ с большим выходом м-хлорпероксибензойной кислоты (м-ХПБК) на куб (схема 1.6). Соединение [(винил- Me_2SiO) $SiO_{1,5}$] $_8$ количественно превращалось в октаэпоксид [(эпоксимезоксиэтил) $SiO_{1,5}$] $_8$.

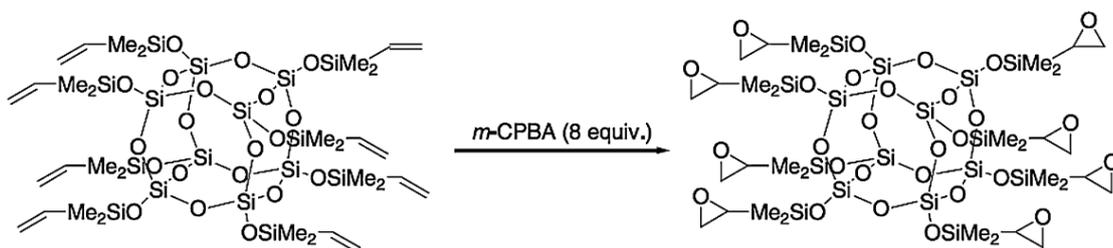


Схема 1.6- Синтез эпоксидной группы, содержащей ПОСС, путем эпоксидирования винильных групп.

Частичное эпоксидирование было достигнуто только с тремя эквивалентами м-ХПБК. Частично эпоксидированное соединение имеет в среднем две эпоксигруппы на куб. Оба полиэпоксида легко полимеризуются в присутствии аминов или катализатора – кислоты Льюиса. Таким образом, они могут быть использованы в качестве потенциальных связующих агентов при синтезе новых неорганических-органических гибридов [32].

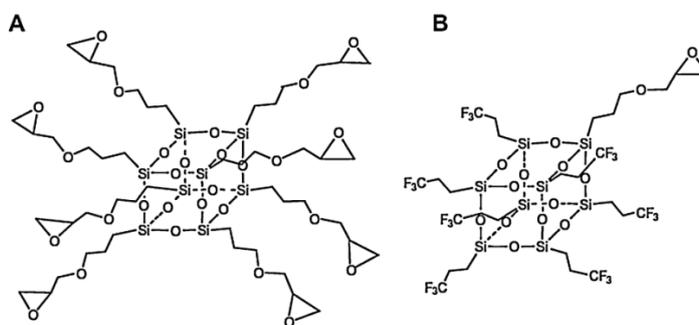


Рисунок.1.9- Химические структуры макромеров ПОСС: (А) октаглицидиловый эфир ПОСС, (В) гепта (3,3,3-трифторпропил) глицидилэфирпропил ПОСС

(Октаглицидиловый эфир)пропил и гепта(3,3,3-трифторпропил)-глицидилэфирполиэдрированные олигомерные силсесквиоксаны (Рис. 1.9 и схема 1.7) синтезировали по реакциям гидросилилирования аллилглицидилового эфира октагидросилсесоксанами (HSiO_{1,5})₈ (ТН8) или гепта(3)- (октаглицидиловый эфир)пропил и гепта(3,3,3-трифторпропил)-глицидилэфирполиэдрированные олигомерные силсесквиоксаны, 3,3-трифторпропил) гидросилилсесквиоксана [30].

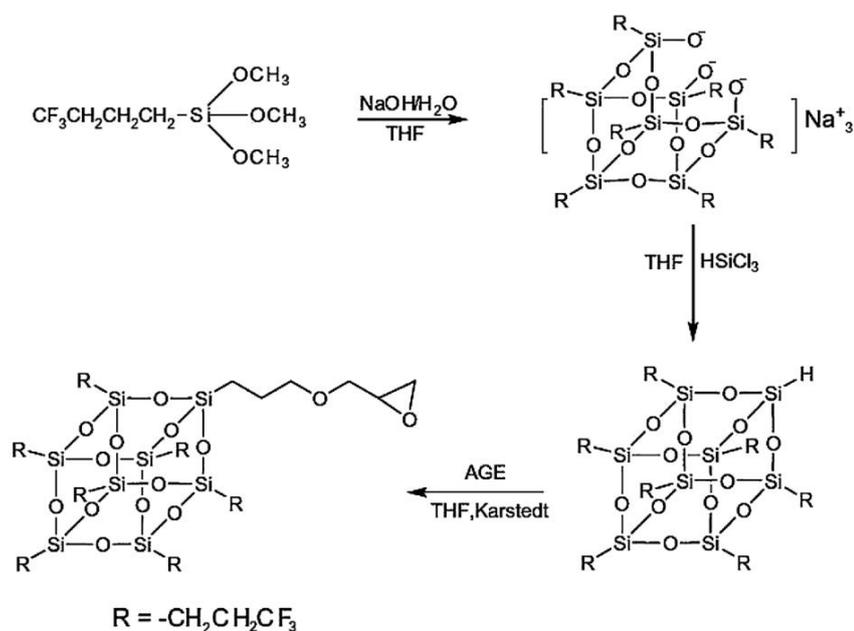


Схема 1.7- Синтез гепта (3,3,3-трифторпропил) глицидилэфирпропил ПОСС

Также были синтезированы лестничные поли (эпоксисилоксаны) с различными боковыми группами, привитыми на лестничных позвоночках.

В отличие от обычных силиконовых полимеров и эпоксидных смол, эти полимеры имеют лестничные цепи и сочетают в себе как силиконовые, так и эпоксидные свойства [33]. Другим примером является получение поли (метилкоглицидокси) силсесквиоксана путем прививки аллилглицидилового эфира.

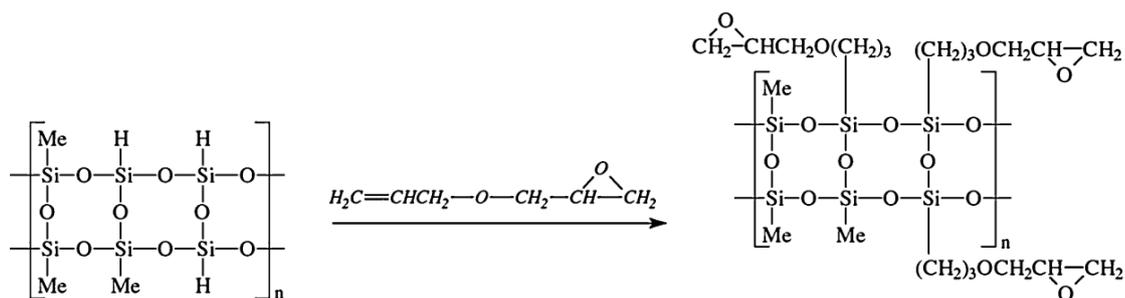


Схема 1.8- Получение поли (диметил-со-глицидокси) силсесквиоксана

Лестнично подобный полисилсесквиоксан получали посредством реакции гидросилилирования, катализируемой $[Cr_2PtCl_2]$ [34], согласно схеме 1.8:

Гибридные органо-неорганические материалы, содержащие сегменты ступни силсесквиоксана, были получены путем согидролиза (3-глицидоксипропил) триметоксисилана (ГС) и тетраэтилортосиликата (ТЭОС) в кислой среде (схема 1.9) [35]. Добавление $BF_3 \cdot OEt_2$ катализировало полимеризацию эпоксидных колец и образование поли (этиленоксидной) цепи при комнатной температуре, без образования диольных единиц или осаждения борной кислоты в конечном продукте. $BF_3 \cdot OEt_2$ также оказывает каталитическое воздействие на образование неорганической оксидной сети и вызывает увеличение плотности поперечных связей. Было установлено, что время предварительной реакции ГС с ТЭОС является важным параметром [35].

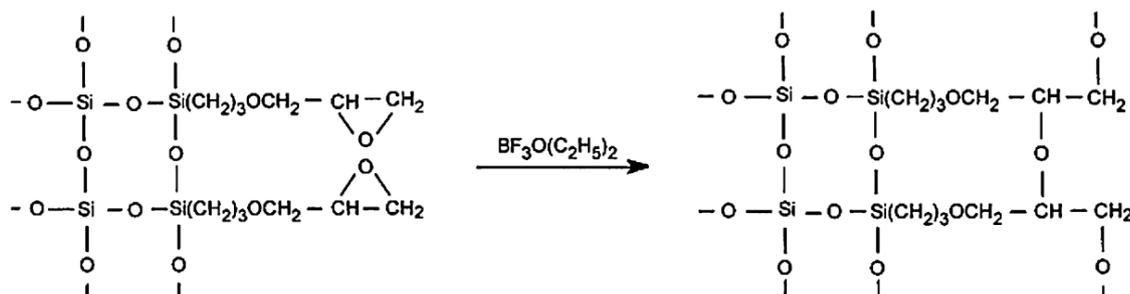


Схема 1.9- Образование поперечно-связанной гибридной органической неорганической сети

Полученный продукт использовали при модификации цианатной сложноэфирной смолы (СЭ). СЭ-полисилоксановая смола (СЭ / E-Si) показала существенно отличающиеся от немодифицированной следующие свойства: кинетику отверждения, теплофизические, физико-механические и водопоглощающие свойства- из-за изменения структуры сети. Смолы СЭ/E-Si демонстрировали улучшенные технологические свойства, более низкую температуру отверждения, чем немодифицированные системы СЭ и СЭ/EP, значительно улучшенную ударную вязкость и водостойкость. Более того, температура стеклования и начальная температура деструкции смол СЭ/ E-Si были ниже, чем у исходных СЭ [36].

Синтез аминопропилзамещенного полиметилсилоксана проводили путем взаимодействия (при 125 ° С) силоксановых мономеров: (3-аминопропил)-(диэтоксид)метилсилан $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{MeSi}(\text{OEt})_2$ (АПДМС) с Me_2SiO_4 (D4) и $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (MM) [36]. На следующей стадии полифункциональный эпоксицианированный полисилоксан (E-Si) получали реакцией между (аминопропил) -полиметилсилоксаном и эпоксидной смолой в установке с обратным холодильником (схема 1.10)

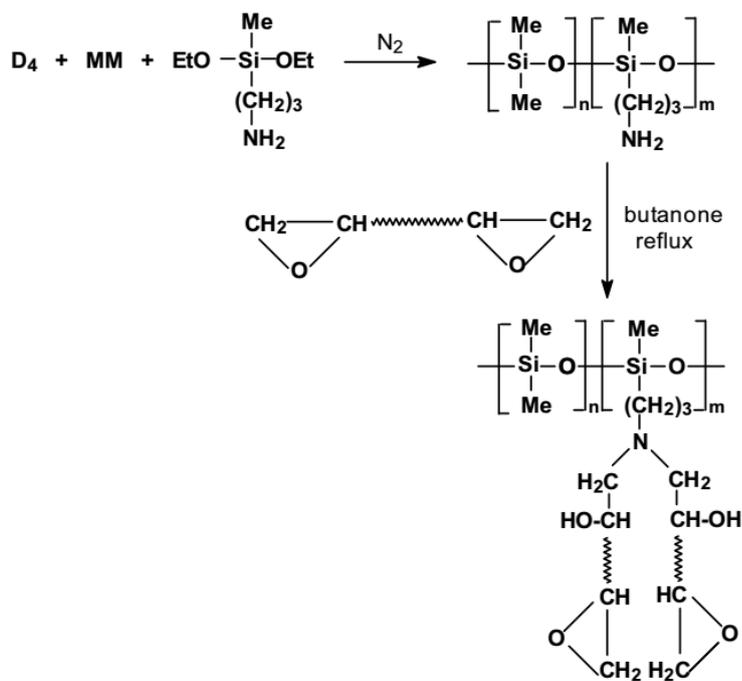


Схема 1.10- Синтез смолы E-Si

Синсесквиоксан, функционализированный карбоксильными сложноэфирными группами (Рис.13), синтезировали при взаимодействии силсесквиоксана, функционализированного вторичными гидроксильными группами, со стехиометрическим количеством ангидрида кислоты. Были получены карбоксил-функционализированные силсесквиоксаны, содержащие 8-11 атомов кремния и две группы карбоксильных эфиров на органическую ветвь (от 16 до 22 карбоксильных групп на молекулу). Это стабильный стеклообразный продукт, проявляющий хорошую растворимость при комнатной температуре во многих органических растворителях. Он использовался в качестве модификатора эпоксидных систем на основе DGEBA, отвержденных 4-(диметиламино) пиридином (ДМАП).

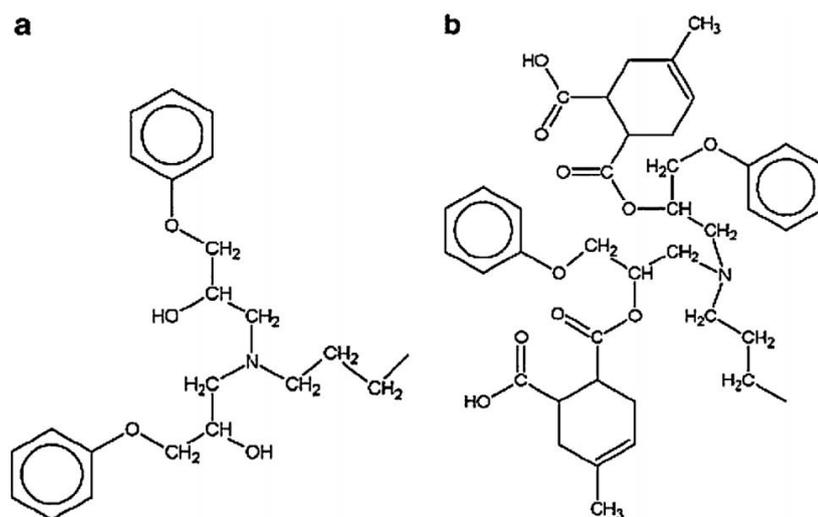


Рисунок 1.10- Химические структуры органических разветвленных групп силсесквиоксанов, функционализированные: (а) вторичными ОН-группами и (б) карбоксиэфирными группами

1.3.2 Эпоксидные смолы, модифицированные реакционноспособными силанами и силоксанами.

Карбофункциональные силаны, силоксаны и полисилоксаны могут быть использованы для модификации свойств эпоксидных смол [37]. Применение функциональных силанов и силоксанов и силан-модифицированных наполнителей положительно влияют на свойства отвержденных эпоксидов и их композитов и нанокомпозитов. Например, 1,3-бис (3-аминопропил) -1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (ДС) использовали в качестве жидкого эпоксидного отвердителя эпоксидных формовочных смесей (ЭФС) для получения полупроводниковых приборов с высокой надежностью. Экспериментальные результаты показали, что ДС может эффективно использоваться в качестве эпоксидного отвердителя и значительно уменьшать вязкость эпоксидной системы. Таким образом, коэффициент теплового расширения (КТР) ЭФС был эффективно снижен за счет увеличения содержания наполнителя. Концентрация ДС сильно влияет на механические свойства термоотверждаемых эпоксидных композитов. Как и ожидалось, модуль упругости при изгибе уменьшился, а прочность эпоксидного композита была повышена [38].

Введение полиэфирных боковых цепей в полисилоксан улучшило совмещение полисилоксана с эпоксидной матрицей. Привитой сополимер проявлял повышенную совместимость с эпоксидом с увеличением в нем содержания полиэфира. По сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой температура стеклования (T_g) эпоксиполисилоксанов уменьшилась, а с увеличением содержания полиэфира тенденция к уменьшению T_g снизилась. Амфифильный привитой сополимер может образовывать микросферы в эпоксидной смоле, главным образом, в зависимости от содержания полиэфира в привитом сополимере и содержания привитых сополимеров в эпоксидной смоле. Микрофазное разделение следует из механизма самосборки и механизма реакции, и оно существенно зависит от смешиваемости привитого сополимера с эпоксидной матрицей. Более того, прочность на разрыв и ударная вязкость эпоксидных смол могут быть значительно улучшены за счет введения небольшого количества привитого сополимера с оптимальным содержанием простого полиэфира [39].

Композиции порошкового формования с низким остаточным напряжением без значительного снижения T_g были изготовлены из эпоксидной смолы, отвердителя, блок-сополимера полилактон-полисилоксана и наполнителя. Эти материалы могут быть использованы в качестве покрытий с пониженными остаточными напряжениями [40].

Эпоксидные смолы могут быть отверждены путем сополимеризации с силанами и силоксанами с эпоксидной функциональностью. Новые гибридные материалы были получены методом фотосшивки эпоксифункциональных триалкоксисиланов с последующим гидролизом и золь-гель-поликонденсацией [43].

Мономер 1,3-бис [3- (4,5-эпокси-1,2,3,6-тетрагидрофталимидо) пропил] тетраметилдисилоксан (БИСЭ), содержащий имидное кольцо и силоксановый фрагмент, был приготовлен [44] для улучшения свойств алифатических эпоксидов. Гидрофобный силоксановый сегмент был введен для улучшения

диэлектрических свойств и повышения водостойкости, в то время как жесткое имидное кольцо эффективно повысило термическую стабильность. Эпоксидные смолы и БИСЭ термически отверждались с помощью алилциклических ангидридов: гексагидро-4-метилфталевый ангидрид и гексагидрофталевый ангидрид. Отвержденные смолы показали относительно низкое значение T_g , на которое влияли гибкие пропиловые и силоксановые сегменты в молекуле БИСЭ. Хорошая термостабильность была подтверждена температурой разложения около 350 °С при 5% -ной потере массы в атмосфере азота. На основе модифицирования эпоксидной смолы с применением БИСЭ получены материалы с хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, а также с низким водопоглощением по сравнению с отвержденными коммерческими циклоалифатическими эпоксидными смолами. Прочность при изгибе сшитых смол достигала 63-82 МПа, а прочность при растяжении 31-33 МПа [44].

Предварительные испытания при ультрафиолетовом отверждении фазы (α , β -глицидоксипропил)полидиметилсилоксана (СКТН-ДГЭ) в присутствии катионного фотоинициатора показали, что двухфазные покрытия ПВАц/ СКТН могут быть получены без какого-либо выделения растворителя [21]. Полученные покрытия увеличивали плотность нативных аэрогелей в 2-3 раза, при этом прочность получаемых материалов может быть увеличена более чем на 2 порядка.

Были получены покрытия, обладающие улучшенной устойчивостью к воздействию кипящей воды и влаги, на основе эпоксидной смолы (DGEBA), модифицированной гидроксильной функциональной полиметилфенилсилоксановой смолой, алкоксифункциональным полиметилсилоксаном, силановыми связующими агентами с амино- и эпоксигруппами, и карбоксильным ангидридом в качестве отвердителя [45].

Реакционноспособный гиперразветвленный полисилоксан (ГРСЭ), оканчивающийся эпоксигруппами, был использован для разработки новой высокоэффективной модифицированной бисмалеид-триазиновой смолы (БТ),

которая, как ожидается, будет иметь комбинированные преимущества как сверхразветвленных полимеров, так и БТ-смол. Полученная новая полимерная система показала отличные диэлектрические свойства, хорошую ударную вязкость, высокую термостойкость и низкое водопоглощение [46]. Органо-неорганические композиты, демонстрирующие улучшенные свойства при повышенных температурах, были получены на основе эпоксидной смолы, АГМ-9, (3-изоцианатопропил) триэтоксисилан (ИПТЭС) и ТЭОС в качестве исходного компонента для синтеза решётки диоксида кремния [47].

Органо-неорганические гибриды были получены с использованием триглицидилового эфира типа DGEBA эпоксидной смолы и модифицированного силаном изоциануровой кислоты с помощью золь-гель процесса. Эпоксидная смола была модифицирована ИПТЭС, что улучшило совместимость органических и неорганических фаз (схемы 1.11-12) [48]. Термическая стабильность гибридов увеличивалась с содержанием неорганических компонентов и включением кремния и азота в сетку гибридного материала.

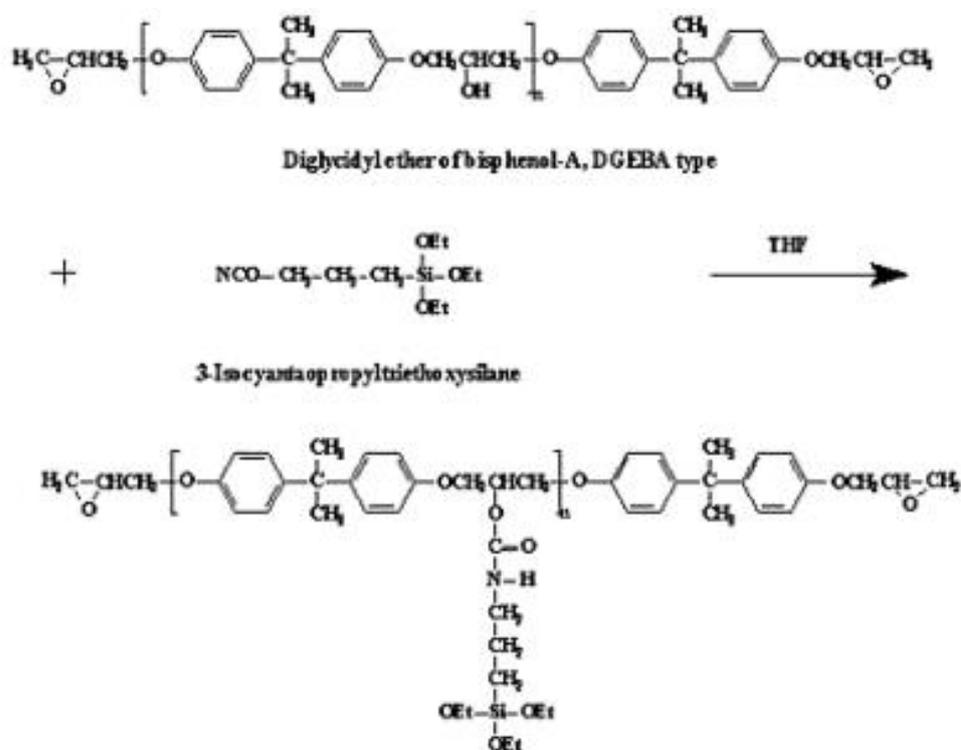


Схема 1.11- Синтез и структура ИПТЭС – эпоксидная смола

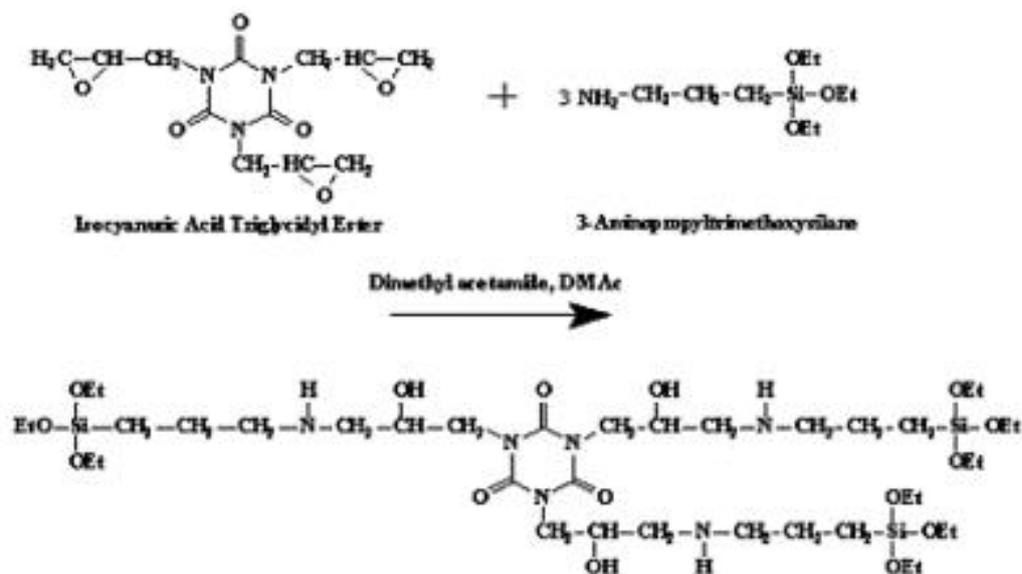


Схема 1.12- Синтез и структура модифицированного силианом триглицидилового эфира изоциануровой кислоты (МСТЭИК)

Разработана новая методика получения взаимопроникающих полимерных сеток (IPN) эпоксидной смолы (DGEBA) и полидиметилсилоксана (СКТН) [49].

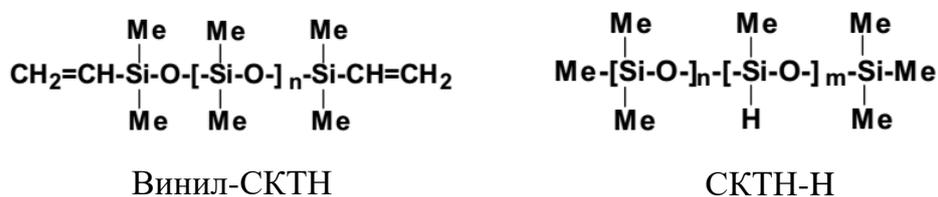


Рисунок. 1.11-Химические структуры винил-СКТН и СКТН-Н.

Винильные концевые группы СКТН (винил-СКТН) частично сшивали с СКТН, содержащим гидросилоксанные звенья (СКТН-Н) (Рис.1.11), и далее проводили реакцию с DGEBA, модифицированным кремнеземом (м-кремнезем) (схема 1.13) и метилтетрагидрофтальевым ангидридом (МТГФА) в качестве отвердителя. Впоследствии реакции отверждения DGEBA / м-кремнезема и СКТН происходили раздельно и одновременно приводили к IPN.

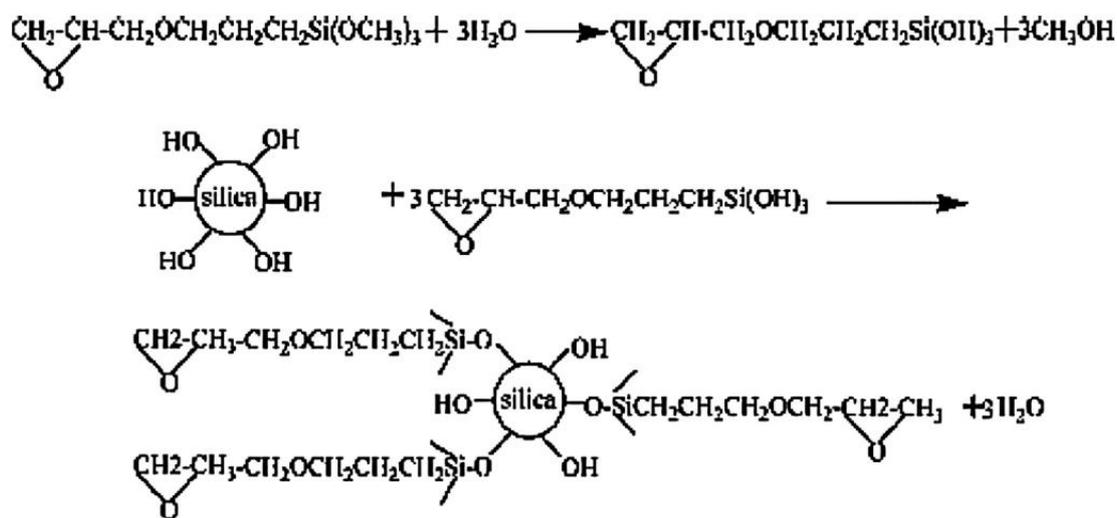


Схема 1.13- Схема реакции модификации диоксида кремния эпоксигруппами

M-кремнезем играл двойную роль: взаимодействие с DGEBA и взаимодействие с атомами кислорода в сегментах СКТН, и, таким образом, выступал в качестве совмещающего агента между DGEBA и СКТН и способствовал образованию структуры IPN. Эта модификация привела к усилению механических свойств нанокompозита на основе DGEBA [49].

1.4 Эпоксидные композиты, модифицированные полиуретанами и силанами

Эпоксидные смолы представляют собой важный класс плотно сшитых термоотверждающихся полимеров, которые демонстрируют хрупкие свойства, низкую ударную вязкость и низкую вязкость разрушения. Эпоксидные смолы, модифицированные реакционноспособными жидкими эластомерами, например, карбоксил-концевыми полибутадиенакрилонитрильными каучуками (ККБН) или сшитыми эластомерами, диспергированными в эпоксидных смолах, показали повышенную ударную вязкость [50,51].

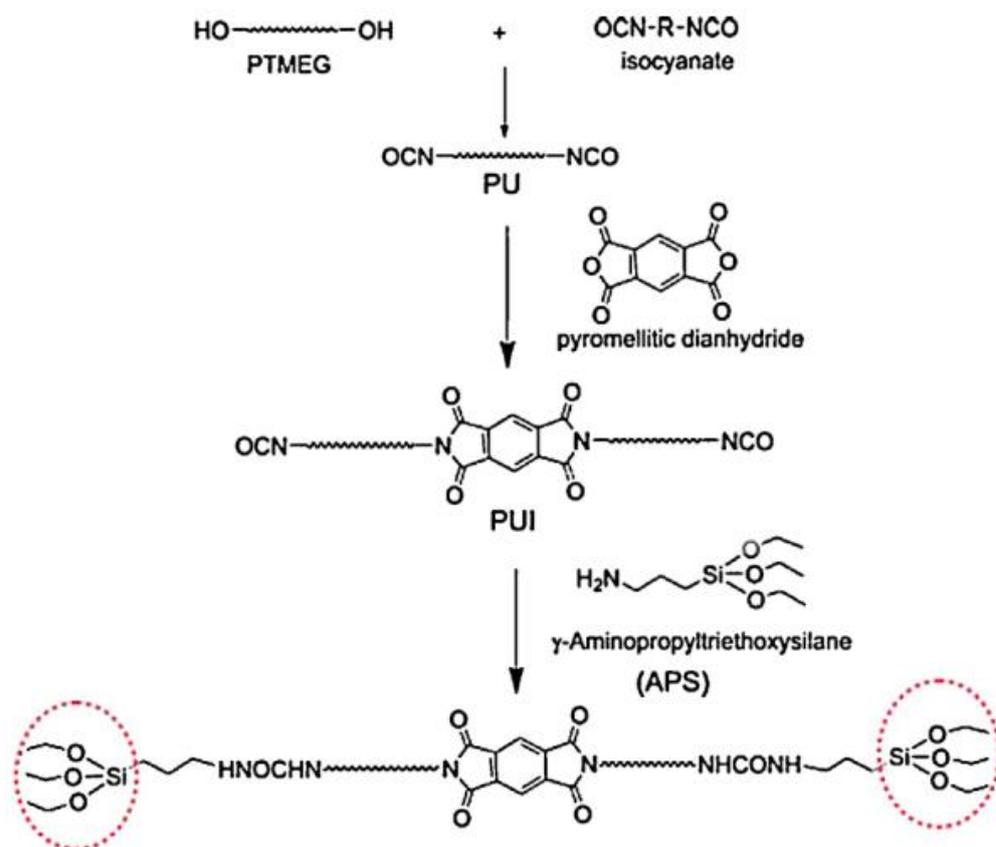


Схема 1.14- Синтез алкоксисиланозамещенного ПУИ-Si

В последнее время был получен новый тип блочных поли (уретановых-имитидных) эластомеров, которые проявили улучшенные теплофизические и физико-механические свойства, чем традиционные жидкие эластомеры [52]. Альтернативно механические свойства, химическая и термическая стабильность эпоксидных смол улучшались при диспергировании керамических частиц (например, диоксида кремния) в эпоксидной сетке. Золь-гель-процесс является одним из лучших способов получения высокоэффективных гибридов полимер-SiO₂ при низкой температуре. По сравнению со способом смешивания, *in situ* процесс через золь-гель реакцию вызывает гораздо более сильное взаимодействие между органической и неорганической фазами. В золь-гелевом способе алкоксисилан, например, ТЭОС, КФС и алкоксисилановые функциональные эластомеры часто используют в качестве исходных продуктов для синтеза неорганической фазы – диоксида кремния для модификации эпоксидной смолы. В работе [52] представлен синтез нового

полиэфирэфирированного полиэфира (ПУИ-Si) (схема 1.14), который был введен в эпоксидную матрицу для получения нанокомпозитов ЭП- ПУИ -Si посредством процесса золь-гель *in situ* и реакций сшивки.

Добавление 50 мас.% ПУИ-Si к эпоксидному олигомеру улучшило термические свойства нанокомпозиции за счет увеличения начальной температуры разложения на 150°C по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой. Нанокомпозит, содержащий 70 мас.% ПУИ-Si, показал гидрофобные свойства, характеризующиеся углом контакта с водой, который увеличивался до 97,4°C. В композициях ЭП-ПУИ -Si наночастицы кремнезема были меньше 20 нм и проявляли сильное взаимодействие с эпоксидной матрицей. Также наблюдалось улучшение предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве указанных нанокомпозиций.

В работе [53] показано, что полиуретановые (ПУ) композиты, содержащие имидную группу, при совмещении с эпоксидными смолами, демонстрируют более высокую термическую стабильность и значительно лучшую химическую стойкость благодаря наличию термически стабильной имидной структуры и взаимодействию между ПУ и эпоксидными смолами. Основываясь на этих данных, авторы другой работы попытались включить имидные структуры, диоксид кремния и эпоксидную смолу в ПУ для улучшения термической стабильности и расширения свойств нового композита на основе эпоксидной смолы, модифицированной ПУ [54]. Поли (уретан-имид) ПУИ синтезировали по реакции взаимодействия тримеллитового ангидрида с изоцианантированным ПУ-форполимером. Затем синтезированный ПУИ был непосредственно поликонденсирован с модифицированной силаном эпоксидной смолой DGEBA через полифункциональный азиридиновый сшивающий агент и золь-гель для получения новых гибридов ПУИ-эпоксид-SiO₂. Термическая стабильность и механические свойства композитов ПУИ-эпоксид-SiO₂ были улучшены благодаря присутствию эпоксидной смолы и частиц диоксида кремния.

В последние несколько десятилетий были получены гибридные эпоксидные композиции, содержащие два разных модификатора (один в жидком состоянии и другой в твердом состоянии) для улучшения термических и механических свойств хрупких эпоксидов. Использование обоих модификаторов может способствовать одновременному возникновению двух упрочняющих механизмов, обеспечивающих синергетический эффект, влияющий на вязкость разрушения. Шетти и Раи закачивали эпоксидную смолу (DGEBA) ПУ-эластомером с концевой гидроксильной группой и летучей золой, а также полиуретановым эластомером и обработанным силановым связующим гранитным порошком [55, 56]. В обоих случаях закаленные композиты показали улучшенные свойства по сравнению с немодифицированной матрицей. В работе [57] исследовали модифицированные эпоксидные смолы с ПУ и наноглиной (ММТ). Наблюдалось улучшение ударной вязкости, деформации при разрыве и при изгибе, что объяснялось увеличением содержания полимерной матрицы, а также образованием химических связей между гидроксильными группами эпоксидной смолы и изоцианатными группами ПУ. Композиты, содержащие эпоксидную смолу, модифицированную полиуретаном и армированные органомодифицированным ММТ, также обладают повышенными механическими свойствами без значительных изменений T_c [58].

1.5 Применение эпоксидных смол для коррозионной и обрастающей защиты.

1.5.1 Эпоксидно-силановые покрытия.

Сталь и другие металлы должны быть защищены от коррозионных процессов, которые происходят при воздействии на них окружающей среды. Традиционные методы защиты от коррозии стали включают обработку хроматами. Однако, поскольку хромат и подобные соединения шестивалентного хрома являются токсичными и канцерогенными, их использование и утилизация отходов ограничено природоохранным законодательством. Более низкие уровни по содержанию канцерогенных соединений при защите от коррозии были

достигнуты путем применения полимерных покрытий. Многие полимеры образуют тонкие пленки, которые обладают хорошими антикоррозионными свойствами. Были разработаны гибридные эпокисилановые покрытия для улучшения защиты от коррозии металлических поверхностей [59]. Гибридные покрытия, полученные гидролитической поликонденсацией аминифункциональных карбосиланов и других реакционноспособных силанов, обладают хорошими защитными свойствами. Модифицированные силаном полимерные защитные покрытия помогают решить проблему коррозии металла. Модификация функциональным силаном позволяет улучшить адгезию и физико-механические свойства коррозионностойкого эпоксидно-силанового покрытия.

Триалоксисиланы с общей структурой $X_3Si(CH_2)_nY$ и бис-алкиленесиланы со структурами $X_3Si(CH_2)_nSiX_3$, где X и Y, представляющие собой силиконовый эфир и органофункциональную группу, соответственно, были применены в «зеленых» технологиях в клеевых производствах. Более толстые пленки, образованные из продуктов гидролитической поликонденсации реакционноспособных силанов, обычно слишком хрупкие, а стабильность растворов, используемых для осаждения таких слоев, относительно невелика. Было предпринято несколько альтернативных методов, начиная с включения добавок силана, для образования пленок, закрепленных на поверхностях наноразмерных наполнителей, и заканчивая модификацией по силановой технологии с использованием обычной методики окраски. Химически стойкие эпокси-силоксановые гибриды были использованы в середине 1990-х годов [60]. Они были получены на основе алифатических эпоксидных смол, силиконов и аминосиланов. Покрытие может наноситься кистью, валиком, безвоздушным или обычным распылением на отпескоструйную сталь, подвергнутую ручной очистке или очистке с помощью электрических инструментов, на ржавую сталь, различные органические грунтовки и подготовленные окрашенные поверхности. Первый коммерчески успешный эпокси-силоксановый гибрид был разработан для улучшения устойчивости к атмосферным воздействиям эпоксидов без

ущерба для коррозии или химической стойкости. При внешнем воздействии обычные эпоксидные покрытия проявляют потемнение и теряют большую часть своего блеска через три-шесть месяцев. Гибриды эпокси-силоксанов показали примерно ту же устойчивость к коррозии, что и эпокси-полиамид, но проявили значительно лучшую устойчивость к воздействию кислоты и ускоренному выветриванию при УФ-облучении. Однослойное покрытие на основе эпоксисилоксана обеспечивает сравнимую стойкость к коррозии и лучшую устойчивость к атмосферным воздействиям по сравнению с двухслойными эпоксиуретановыми системами. Однако высокая плотность сшивки и усадка химически стойких эпокси-силоксановых гибридов могут привести к растрескиванию, расслаиванию или разрыхлению бетона. Использование модифицированных эластомеров эпоксисилоксанов позволяет решить эту проблему [61, 62].

Гибридные эпокси-силановые покрытия чаще всего применяются для защиты стали [63,64]. Например, в качестве матрицы в покрытиях использовались материалы, полученные с помощью реакции отверждения золь-геля амином ГС [65]. В качестве отвердителя использовали диэтилентриамин (ДЭТА) и отверждались композиции с различными соотношениями амина и эпоксигрупп. Эти материалы отверждались при комнатной температуре или при 150°C. Структуры гибридных систем изучались с помощью спектроскопии Raman, ИК- спектра и ²⁹Si- и ¹³C-ЯМР. Было показано, что образование двух видов сеток не происходит независимо, скорость и степень сшивки является прямым следствием скорости образования неорганической сетки и наоборот. Гидролиз ГС со стехиометрическим количеством подкисленной воды оставил неизменным количество эпоксидных групп. ДЭТА одновременно взаимодействовал с эпоксидными кольцами и катализировал конденсацию силанола с образованием органических и неорганических сеток при комнатной температуре. Увеличение концентрации ДЭТА повышало скорость образования органической сетки [65]. Неорганическая сетка состояла в основном из

разветвленных силоксановых звеньев $\text{MeSiO}_{1.5}$ (ТЗ) и была практически сформирована при комнатной температуре. Отверждение при 150°C способствовало формированию обеих сеток. Использование низкой концентрации ДЭТА приводило к образованию неплотной органической сетки при комнатной температуре и способствовало образованию неорганической сетки. Таким образом, составы с низким содержанием ДЭТА требовали термического отверждения для завершения формирования органической сетки, тогда как высокая концентрация ДЭТА приводила к получению сильно сшитой органической сетки, которая ограничивала и препятствовала образованию неорганической сетки [65].

Коррозия стали подавлялась как при высоких температурах, так и во влажных условиях путем добавления силановых связующих веществ: (N-2-аминоэтиламинопропил) триметоксисилан (ААПС), ГС и бис[3-(триметоксисилил)-1-фенилпропил]тетрасульфид] (БТМСТС), которые наносили на сталь с эпоксидным покрытием в качестве грунтовки. Покрытия на основе эпоксидного связующего, модифицированного ААПС, продемонстрировали лучшую защиту от коррозии. ААПС сформировал плотную силоксановую сетку, которая была термически устойчива при повышенных температурах и устойчива к диффузии воды к поверхности раздела между материалом покрытия и сталью. В случае ААПС связи FeOOOSi с поверхностью стали образовывались посредством химической реакции между группами SiOOH и FeOOH . Покрытия на основе эпоксидной смолы, модифицированной ГС и эпоксидной смолы, модифицированной БТМСТС, показали более низкую антикоррозионную защиту по сравнению с покрытиями на основе эпоксидной смолы, модифицированной ААПС. Система эпоксидная смола – ААПС (ААПС: эпоксидная смола = 6: 4) подавляла коррозию стали при 400°C в течение 10 минут на воздухе и в течение 5 дней при 60°C при 100% относительной влажности [65].

Полимерные покрытия были использованы против коррозии и обрастания стальных поверхностей, днищ судов, резервуаров и поверхностей трубопроводов. Еще одной серьезной проблемой в морской промышленности является биологическое обрастание, поэтому широко используются краски против обрастания на корпусе судов. В течение последних 40 лет в качестве противообрастающих покрытий использовались главным образом соединения меди и трибутилолова (ТБТ). В последнее время некоторые биоциды, такие как свинец, медь, мышьяк, ртуть и их органические производные, были ограничены в использовании из-за экологических рисков. По-видимому, в качестве заменителей ТБТ применяются нетоксичные краски для флеров, содержащие любые тяжелые металлы. Работа [73] разработала нанопокрyтия из материала DGEBA в качестве модификатора, трис (п-изоцианатофенил) тиофосфата в качестве модификатора и ПОСС-NH₂ в качестве нанонаполнителя, отвержденного полиамидоимидазолином и полиамидоамином. Было отмечено, что молекулярная структура отверждающего агента, а также нанореактивный эффект ПОСС-NH₂ значительно влияют на процессы коррозии и обрастания. Также был отмечен синергетический эффект отверждающего агента и усиливающий эффект нанонаполнителей на коррозионную стойкость и ингибирование бактериальной адгезии на стальных панелях с покрытием [66].

Эпоксидные смолы довольно часто используются в качестве антикоррозионных покрытий, особенно из-за их хорошей химической стойкости и прочной адгезии к металлам. Снижение проницаемости коррозионных реагентов (например, O₂ и H₂O) через покрывающие мембраны также влияет на защиту от коррозии. Защитные свойства (паропроницаемость и газопроницаемость) полимерно-глинистых нанокомпозитных материалов (ПГНМ) изучались в работе [67]. ПГНМ получали на основе эпоксидной смолы (DGEBA), модифицированной силоксанами и монтмориллонитовой глиной (ММГ); 1,3-бис (3-аминопропил) -1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, использовали в качестве отвердителя. Слои наноглины, диспергированные в эпоксидной

матрице, модифицированной силоксаном, значительно увеличивают время диффузии кислорода и воды и повышают барьерные свойства покрытия. ПГНМ обладают преимуществами по сравнению с типичными эпоксидными смолами: повышенная температура стеклования (T_g), более высокая прочность на растяжение, более низкая усадка при отверждении и более низкое поглощение воды [67]. Эффективность органического покрытия определяется, прежде всего, адгезионной прочностью между металлической поверхностью и полимерными покрытиями. Обычно ожидается, что надлежащие ингибиторы коррозии продлят срок службы стали. С этой целью различные силановые связующие агенты были использованы в качестве грунтовок для повышения антикоррозионного защитного эффекта за счет повышения адгезионной прочности между металлическими поверхностями и полимерными покрытиями. В работе [68] получены антикоррозионные покрытия на основе золь-гель-процесса DGEBA и ГС и оценен их антикоррозионный эффект на поверхности стали. Повышение антикоррозионного защитного эффекта эпоксидно-кремниевых покрытий объясняется увеличением адгезионной прочности и гидрофобности поверхности гибридных золь-гелевых покрытий на стальных подложках по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой. При проведении золь-гель процесса в результате реакции гидролиза и конденсации алкоксиды металлов образуют конденсированную пленку, которая выступает в качестве барьерного слоя на металлической подложке. Органофункциональные алкоксисиланы часто использовались в качестве мономеров для золь-гель синтеза, в качестве промоторов адгезии между полимерными покрытиями и металлической поверхностью. Более высокая эффективность защиты от коррозии наблюдалась при использовании ТЭОС или ТМОС по сравнению с немодифицированными полимерным покрытием [68].

Двухкомпонентные эпокси-силоксановые антикоррозионные покрытия были также получены из эпоксидных смол и (3-метакрилоксипропил)-триметоксисилана и (3-глицидоксипропил)триметоксисилана. АГМ-9 служил

как отвердителем, реагируя с эпоксидной группой, инициируя сшивку, так и в качестве связующих агентов для усиления адгезии гибридной полимерной смолы к поверхности металла [69, 70]. Полимерные покрытия на основе двухкомпонентной эпоксидно-силикон-полиамидной смолы, содержащей портландцемент в качестве наполнителя, диоксида титана и фосфата цинка в качестве основных пигментов, показали хорошие антикоррозионные свойства на стальных арматурах в бетоне [71].

Композиции, содержащие неароматические эпоксиды, полисилоксановые ингредиенты, амин-отвердители и оловоорганические катализаторы, на стадии отверждения образуют не взаимопроникающую полимерную сетку, пригодную в качестве защитных покрытий. Композиции обладают отличной атмосферостойкостью при солнечном свете и превосходной химической и коррозионной стойкостью [72]. Композиции эпоксидных смол с активированными силанами, используемыми в комбинации с диорганосилоксанами с концевыми ОН группами, давали упругие пленки с хорошими свойствами замораживания и улучшенной стойкостью к истиранию [73]. Распыляемые, кровельные покрытия на основе эпоксидного полисилоксана и композиции для полов, демонстрирующие исключительную химическую, коррозионную и ударную стойкость после отверждения и отличную стойкость к атмосферным воздействиям на солнце, были изготовлены из неароматических эпоксидных смол, полисилоксанов, триалкоксисиланов и дифункционального аminosиланового отвердителя и оловоорганического катализатора [74]. Материал для антикоррозионных покрытий был получен при взаимодействии циклотетрасилоксана, имеющего две аминопропильные группы, с новолачной эпоксидной смолой и отвержденного м-фенилендиамином [75]. Для эпоксидно-силиконовых пленок наблюдался так называемый эффект закрепления волос, при котором сегменты силоксановых цепей мигрируют и «закрепляются» на поверхности покрытия [76].

Сетчатые полимеры (IPN) были получены из смесей эпоксидных смол и карбофункциональных силанов (КФС), несущих amino- и эпокси-группы, одновременно протекающими реакциями отверждения оксирановых колец с аминогруппами и гидролитической поликонденсацией силанов. Покрытия, содержащие IPN, демонстрируют превосходную термическую стабильность, большую химическую стойкость, устойчивость к атмосферным воздействиям и коррозии, чем покрытия, содержащие чистый эпоксидный полимер. Они могут использоваться для антикоррозионной защиты стальных конструкций химических перерабатывающих заводов, нефтеперерабатывающих заводов, угольных электростанций, морских буровых платформ и внутренних поверхностей резервуаров, используемых при перевозке химических веществ [77].

Было также установлено, что гибриды эпокси-кремнезема, полученные из силанфункциональных олигомеров смолы DGEBA с различными молекулярными массами, модифицированные анионами молибдата, являются полезными в качестве антикоррозионных защитных покрытий. Многие преимущества связаны с включением анионов молибдата в силоксановую сеть гибридов эпоксидно-кремнеземных соединений, особенно когда виды молибдата добавляются в форме соли амина, полученной в результате реакции отвердителя амина и молибденовой кислоты. Допирование силоксановой сети с молибденовыми соединениями не только уплотняло сеть неорганических доменов, но также приводило к увеличению T_c органической фазы [63].

В работах [78,79] получены гибридные органические неорганические покрытия в золь-гелевых процессах: (1) из эпоксидных смол и аминосиланов или (2) реакциями гидролиза и конденсации смеси (диэтилфосфонатэтил)триэтоксисилана и ТЭОС с различными молярными соотношениями в растворе этанол-вода. Эти кремнийорганические барьерные покрытия улучшили адгезию и коррозионную стойкость благодаря взаимодействию фосфатных групп с поверхностью магния и его сплавов.

Полученные покрытия показали улучшенные свойства по сравнению с продуктами, описанными ранее в литературе, однако их характеристики проверялись только в течение двух недель в мягких условиях. В работе [80] синтезированы органические неорганические золь-гелевые покрытия путем сополимеризации эпоксисилоксанов с алкоксидами титана или циркония. Добавление трис(триметилсилил)фосфата вызывало значительное улучшение коррозионной стойкости магниевых сплавов в течение относительно короткого времени погружения (всего одна или две недели).

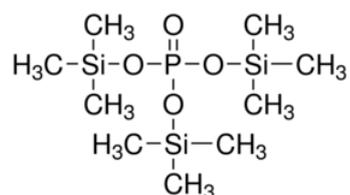


Рис. 1.14- Химическая структура трис(триметилсилил)фосфата (ТМС-Ф)

Новые гибридные эпоксисилановые покрытия были получены, используя силановые связующие вещества (АГМ-9, АПТМС, ГС и ТМС-Ф) в качестве функциональных добавок для улучшения рабочих характеристик и долговечности, и особенно для повышения антикоррозионной защиты материалов из магния. Раствор для покрытия состоял из трех основных компонентов: силана, эпоксидного компонента (смола DGEBA) и диэтилентриамин. Показано, что коррозионная стойкость и барьерные свойства таких покрытий зависят от химической структуры вышеуказанных карбофункциональных силанов [81].

Другие полисилоксановые модифицированные эпоксидные покрытия (ППСА) были получены с использованием смеси поли(аминопропил, метил)силоксана (ПАПМС) и N-(2-гидроксиэтил)этилендиамина в качестве отвердителей и карданола в качестве совместителя. Олигомер ПАПМС получали контролируемой гидролитической поликонденсацией (3-аминопропил)-диметоксиметилсилана. Для сравнения обычные эпоксидные смолы также были получены отверждением с помощью фенолкарбамола (ФЭОА). Антикоррозионные

свойства оксидных покрытий на основе ППСА - или ФЭОА были тщательно изучены методами электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), соляного тумана и экспериментов по иммерсии в кислоте (25 мас.% H_2SO_4), щелочи (25 мас.% NaOH) и в солевом растворе (3 мас.% NaCl). Карданол улучшал смешиваемость ППСА с оксидными смолами. Полисилоксановые модифицированные оксидные покрытия имели значительно лучшую коррозионную стойкость, чем традиционные оксидные покрытия (ФЭОА) [82].

В работе [83] была сделана оценка влияния добавления смеси POSS-соединений, замещенных 3-аминопропильными и изобутильными группами (АП₄иБ₄-ПОСС) (Рис.1.15), на антикоррозионные свойства золь-гелевых покрытий, полученных из (3-глицидоксипропил) триметоксисилана (ГС).

АП₄иБ₄-ПОСС функционализирован четырьмя аминогруппами, что позволило осуществить сшивку с эпоксигруппами ГС. Кроме того, молекулы ГС взаимодействовали между собой посредством процессов гидролиза и конденсации триметоксисилановых групп при катализе 0,1 М раствором KF.

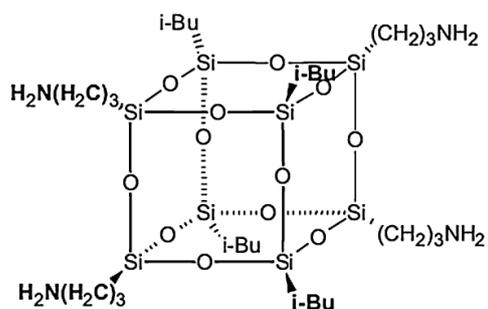


Рисунок 1.15- Молекулярная структура изомера тетра (3-Аминопропил) тетраизобутилоктазилсесквиоксана (АП₄иБ₄-ПОСС).

Результаты Raman и ИК измерений показали, что молярное соотношение ГС: $H_2O = 1: 3$ было более выгодным, чем молярное отношение 1: 1,5 для получения золь-гелевых покрытий. Антикоррозионные свойства смешанных покрытий ГС/ПОСС, нанесенных на алюминиевый сплав, испытывали с использованием потенциодинамических электрохимических измерений и

испытания в соляной камере. Было установлено, что смешанные покрытия ГС/ПОСС показали улучшенные антикоррозионные свойства по сравнению с чистыми ГС или ПОСС покрытиями [83].

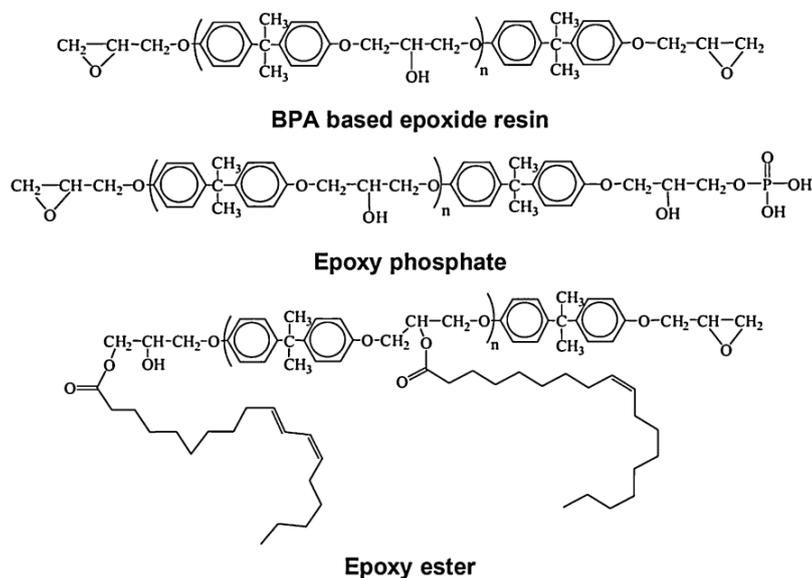
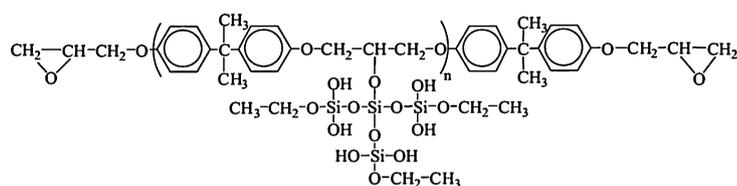
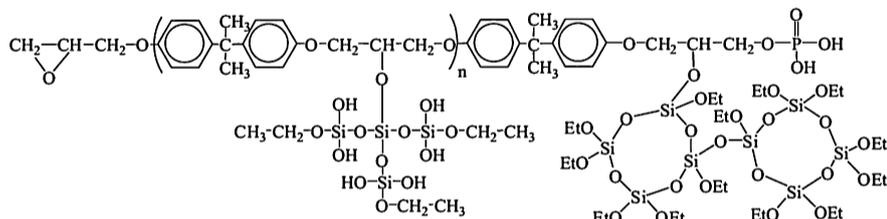


Рисунок 1.16- Химические структуры эпоксидных производных

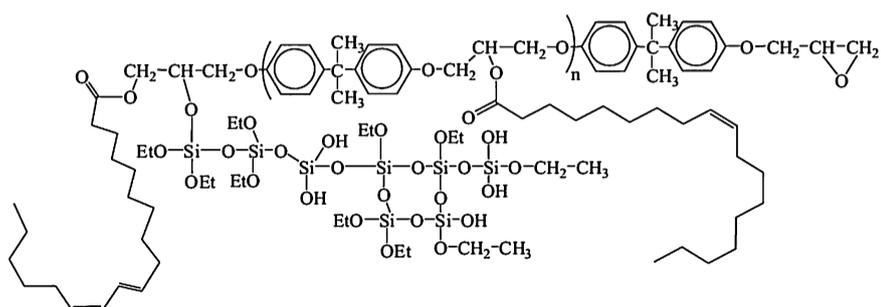
Телехелиновые смолы с реакционноспособными концевыми группами эпокси-фосфата и эпоксиэфира были синтезированы из эпоксида бисфенола А (Рис.1.16) [84]. Эпоксидные смолы на основе бисфенола-А, эпокси-фосфат и эпоксиэфирный сложный эфир модифицировали олигомерами ТЭОС, которые получали путем гидролиза и конденсации мономера ТЭОС с водой в кислых условиях.



TEOS modified epoxide



TEOS modified epoxy phosphate



TEOS modified epoxy ester

Рисунок 1.17- Химические структуры эпоксидных олигомеров, модифицированных олигомерами ТЭОС

Модифицированные эпоксидные смолы (Рис. 1.17) были отлиты на стальных подложках и термически отверждены меламиноформальдегидной смолой. Вязкоэластичные свойства гибридных систем также оценивали, как функцию полисиликатного содержимого. Характеристики покрытия модифицированных эпоксидных олигомеров оценивали по твердости карандаша, адгезии скрещивания, обратной и прямой ударной вязкости, изгибу оправки и адгезии при растяжении. Коррозионные характеристики оценивали по методу солевого тумана (тумана) в течение 264 часов. Анализ солевого тумана показал, что неорганические модифицированные эпоксидные смолы показывают улучшение по сравнению с немодифицированными эпоксидными смолами в отношении как коррозионной стойкости, так и адгезии к стальным подложкам [84].

Защитные покрытия всегда подвергаются риску повреждения или царапин на микроуровне во время транспортировки, установки и обслуживания. Концепция самовосстановления была успешно доказана для автономного восстановления микротрещин в покрытии, а микрокапсуляция была наиболее достаточным и широко используемым способом среди ряда подходов к разработке самовосстанавливающихся материалов. В работе [85] использованы *1H, 1H, 2H, 2H*-перфтороктилтриэтоксисилан (ПОТС) в микрокапсулированной форме в качестве отвердителя. Микрокапсулы ПОТС были включены в эпоксидную смолу и покрыты стальной подложкой, обеспечивая коррозионностойкое органическое покрытие. Наблюдался механизм самовосстановления инкапсулированной ПОТС, которая гидролизуетс^я водой при царапании.

В работах [87, 88] описана модификация эпоксидной смолы (DGEBA) через золь-гель-процесс с использованием алкоксисиланового функционального поликапролактона (ПКЛ-Si) [86] и смеси поликапролактона и СКТН с концевыми [(триалкоксисилан)пропил]уретанами (ПКЛ-СКТН) в присутствии полиамидоамина, используемого в качестве отвердителя. Прочность, термическая стабильность, химическая стойкость и механические свойства модифицированных систем были значительно улучшены за счет образования в эпоксидной матрице сетки Si-O-Si. Добавление 3-триэтоксисил-*N*- (1,3-диметилбутилен) пропиламина повышает совместимость между ПКЛ-Si и DGEBA [86].

В качестве новых функциональных материалов были рекомендованы органические неорганические гибридные материалы, сочетающие желаемые свойства органических полимеров (вязкость, эластичность) и свойства неорганических твердых веществ (твердость, химическая стойкость). До настоящего времени большинство органически- неорганических гибридных материалов представляют собой эпокси-силикаты-полиакрилаты и эпокси-полиакрилаты [89-91]. Акриловые смолы обладают гидролитической и

окислительной стабильностью. Эпоксидные смолы имеют функциональные эпоксидные группы и обладают следующими превосходными характеристиками, такими как термостойкость и хорошая адгезия. Материалы из силиката обладают отличной устойчивостью к свету, теплу и воде. Ожидалось, что усиление межфазных взаимодействий через водородные связи или ковалентные связи между органической и неорганической фазами приведет к превосходным свойствам по сравнению с классическими композитами. В работе [92] получены органическое- неорганическое эпоксидно-кремнезем-акрилатное гибридное покрытие с помощью радикальной сополимеризации в растворе и золь-гель-процесс смеси (акриловой смолы на основе метакрилоксипропил) триметоксисилана, эпоксидной смолы и ТЭОС. Этот композит, отвержденный АГМ-9, образует прозрачные гибридные покрытия с гомогенным распределением наноразмерных неорганических частиц в полимерной матрице. С увеличением содержания ТЭОС ($> 20\%$) коэффициент пропускания в видимой области и желтый индекс (ЖИ) гибридных покрытий после УФ-облучения уменьшались, в то время как температура начала разложения и максимальная температура потери веса возрастали.

Смешение или добавление термопластичных полимеров к терморезистивной эпоксидной смоле часто используют для упрочнения эпоксидных материалов. Для этой цели в основном использовались эластомеры (карбоксо-, амино- или гидроксилтерифицированные акрилонитриловые бутадиеновые каучуки), полиуретан и др., благодаря их улучшенной ударной вязкости и хорошей устойчивости к растворителям [93-95]. Силиконовые каучуки, особенно СКТН с его привлекательными свойствами, в том числе высокой цепной гибкостью, высокой термической и окислительной стабильностью, низким T_g и хорошим гидрофобным действием, могут быть эффективным модификатором для эпоксидных смол. Однако из-за плохой совместимости между сегментами силоксановых цепей и полярных твердых сегментов в эпоксидных смолах чистый СКТН редко использовался в качестве

упрочняющего агента. Эти материалы либо были макроскопически несмешиваемы, либо мигрировали из сшитой матрицы во время отверждения при обычном введении силоксановых фрагментов в полимеры путем смешивания [96-98]. Сообщалось, что для преодоления этого ограничения и улучшения взаимодействия между СКТН и эпоксидными матрицами используют силановые связующие агенты [99,100] или химическое включение СКТН в основную цепь эпоксидной смолы с образованием взаимопроникающей сетки [96,101].

КФПС с более короткой длиной цепи являются более реакционноспособными и смешивающимися с эпоксидными смолами и пригодны для модификации свойств эпоксидной матрицы, таких как устойчивость к истиранию и ударопрочность. Композиции с более длинными силоксановыми цепями уменьшают смешиваемость с эпоксидами, а свойства модифицированных смол меньше регулируются концевыми органофункциональными группами и больше частью СКТН молекулы. В этих случаях силиконы действовали главным образом как поверхностные модификаторы, обеспечивающие смазывающую способность, низкую поверхностную энергию и водоотталкивающую способность [76].

Тетрафункциональные эпоксидные смолы с более мягким алифатическим остовом, отвержденные 4,4'-диаминодифенилсульфоном в присутствии ускорителя отверждения: трифенилфосфин, были модифицированы с помощью СКТН с концевыми аминными группами [102]. Модифицированные СКТН эпоксидные смолы показали более высокую реакционную способность. Новая методика получения взаимопроникающих полимерных сеток (IPN) между эпоксидной смолой DGEBA и СКТН предложена в работе [49]. Частично сшитый СКТН с концевыми винильными концевыми группами с СКТН, содержащим группы SiH, смешивали с DGEBA, модифицированным диоксидом кремния и ангидридным отверждающим агентом. Модифицированный диоксид кремния сыграл двойную роль: в качестве отвердителя с DGEBA и в качестве

совместителя между DGEBA и PDMS (СКТН), препятствующего разделению фаз обоих компонентов, таким образом обеспечивалось формирование структуры IPN. Введение кремнезема с образованием гибрида эпоксидно-кремнеземного типа с помощью золь-гелевого процесса также улучшило свойства эпоксидной смолы, такие как ударная вязкость и термическая деструкция.

Механические свойства композитов на основе силиконового каучука (СКТН), ПУ и эпоксидной смолы в различных пропорциях были изучены в работе [102]. Структура ПУ состояла из полибутиленадипата, бутандиола и толуол-2,4-диизоцианатных звеньев. Изучение межмолекулярного взаимодействия трехфазных систем проводилось с помощью динамического механического анализа. Реакции между СКТН, ПУ и эпоксидным олигомером показаны на рис. 1.18-19.

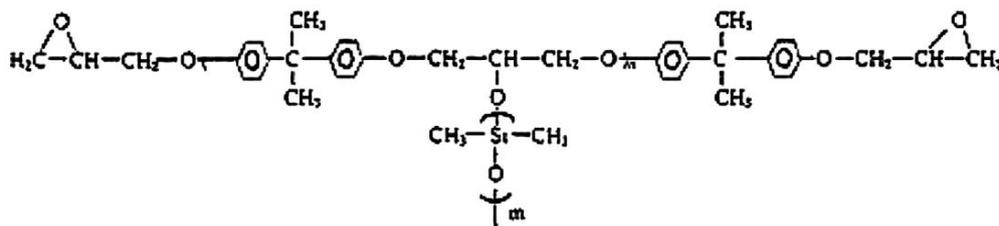


Рисунок 1.18- Структура силиконового каучуко-эпоксидного сополимера

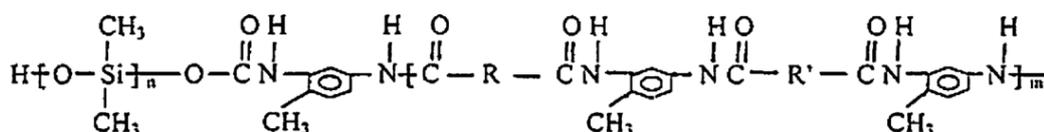


Рисунок 1.19- Структура силиконового каучука-ПУ-сополимера

Были измерены механические свойства, в том числе напряжение, сжатие, сдвиг и разрывная прочность. Из взаимосвязи между межмолекулярным взаимодействием и механическими свойствами было обнаружено, что на структуру трехфазных смесей влияет реакция между силиконовым и PU, силиконовым и EP, а также PU и EP, влияющим на плотность сшивания и структуру IPN, Таким образом показано, что механические свойства были тесно связаны со структурой IPN [102].

Механические свойства IPN на основе эпоксидных смол и 5-20 мас.% полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами (СКТН) были исследованы в работе [103]. Основной целью этого исследования было использование СКТН в качестве модификатора ударной вязкости для эпоксидных смол. Новые IPN между эпоксидными смолами и различным содержанием СКТН были приготовлены в присутствии ТЭОС в качестве сшивающего агента и триэтилентетрамина (ТЭТА) в качестве отвердителя для эпоксидной смолы. Прочность на растяжение ($\sigma_{\text{рас}}$) эпоксид-СКТН IPN уменьшалась с увеличением содержания СКТН, в то время как удлинение при разрыве ($E_{\text{рас}}$) увеличивалось. СКТН действовал как потенциальное упрочнение для эпоксидной смолы, при этом ударная вязкость эпоксидной смолы увеличивалась при добавлении СКТН с оптимальной концентрацией-5 мас.%. Результаты ДМА показали также увеличение гибкости системы при добавлении СКТН. Жесткость полученного материала также была чувствительна к изменению температуры [103].

1.5.2 Эпоксидные композиции, модифицированные нано ZnO.

Биологическое обрастание - это нежелательное накопление и рост морских микро и макроорганизмов на затопленных поверхностях. Обычно он начинается с адгезии микроорганизмов, таких как бактерии и микроводоросли, за которыми следует прикрепление личинок и спор макроорганизмов, например, мшанок, ракушек, двустворчатых моллюсков и водорослей (Wahl 1989). Биологическое обрастание вызывает серьезные проблемы в морской отрасли промышленности, приводящие к коррозии металла, влияющие на производительность оборудования и установок в морской воде, таких как трубопроводы, узлы системы охлаждения, водозаборы морской воды и мембраны обратного осмоса опреснительных установок.

Кроме того, биообрастание на корпусах судов и лодок приводит к снижению эффективности использования топлива и снижению крейсерской скорости, что вызывает увеличение выбросов углекислого газа. Таким образом,

искоренение и предотвращение биологического обрастания очень важны для деятельности морской отрасли промышленности.

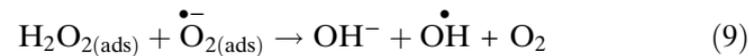
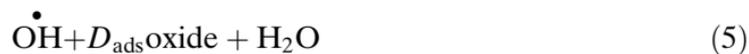
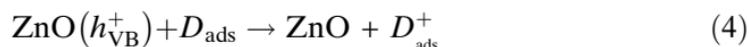
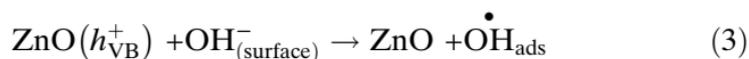
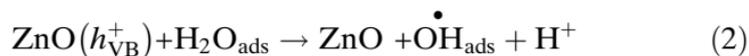
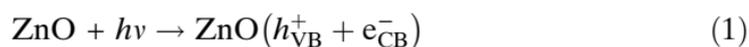
Общие методы, используемые для защиты от биологического обрастания, включают использование биоцидов. Тем не менее, биоциды оказывают значительное воздействие на нецелевые организмы, так как часто высокие концентрации требуются для искоренения загрязнения, что приводит к обширному загрязнению окружающей среды.

Из-за проблем, сопровождающих существующие подходы против обрастания (ПО), были предприняты многочисленные усилия для разработки новых, менее токсичных, но эффективных методов предотвращения биообрастания. Были предприняты некоторые попытки изготовления ПО-покрытий путем модификации свойств поверхности. Было высказано предположение, что физико-химические свойства наноструктурированных покрытий предотвращают биологическое обрастание. Например, наночастицы серебра могут предотвращать образование биопленки *Pseudomonas aeruginosa*. Было показано, что нанослои оксидов металлов могут предотвращать рост некоторых микроорганизмов, например, бактерий и грибов, посредством фотокаталитического процесса. Этот процесс основан на генерировании активных форм кислорода (АФК) и медленном выделении ионов токсичных металлов, когда металлооксидные наноматериалы освещались светом определенной длины волны. Диоксид титана (TiO_2), оксид серебра (AgO), углеродные нанотрубки и наночастицы оксида цинка (ZnO) и наностержни использовались в качестве антимикробных агентов для дезинфекции пресной воды и в биомедицинских применениях.

В работе [104] изучалось влияние оксида цинка в микро- и наноразмерном масштабе на кинетику реакции отверждения эпоксидной / полиаминоамидной системы с использованием изотермического метода ДСК. Результаты показали, что энергия активации реакции отверждения снижается в присутствии оксида цинка. Кроме того, можно сделать вывод, что в наноразмерном масштабе, где

увеличивается доля фазы оксида цинка и эпокси / полиаминоамида, энергия активации показала снижение. Это может быть связано с образованием комплекса между Zn^{++} и кислородом оксиранового кольца и карбоксилатной группы в эпоксидной смоле. Кроме того, уменьшение предэкспоненциального фактора, наблюдаемое в присутствии ZnO, может быть связано с барьерным эффектом оксида цинка или адсорбцией функциональных групп с поверхностью ZnO.

При наличии наночастиц ZnO в покрытии фотокаталитические реакции происходят на поверхности покрытия с кислородом и водой [105]. Фотокаталитическая активность наночастиц ZnO в лакокрасочной пленке происходит по следующему механизму:



Где D - органический материал, обитающий в морской воде. В этих фотокаталитических реакциях перекись водорода, супероксид-ионы, гидропероксидный радикал и OH^* производятся фотокаталитической реакцией

между водой и кислородом в присутствии ZnO и прикрепляются к клеточной мембране, которая их убивает.

Антикоррозионные свойства эпоксидного связующего, смешанного с нанокompозитами полианилиновых (ПАНИ) – ZnO, были изучены в [106]. Отмечено, что эпоксидное покрытие, содержащее проводящие нанокompозиты полианилиновых – ZnO, проявляет более высокую коррозионную стойкость и обеспечивает лучшие барьерные свойства в пленке краски по сравнению с чистыми эпоксидными и эпоксидными/ полианилиновыми покрытиями. Исследование водопоглощения показало, что эпоксидные покрытия, содержащие нанокompозит полианилиновых – ZnO, имеют более низкое водопоглощение, чем у эпоксидных покрытий, содержащих полианилин или без добавки. В присутствии нанокompозита проникновение воды в пленку краски снижается. Как уже упоминалось, наноразмерный ZnO с палочковидной морфологией может снизить диффузию воды в краске. Ясно, что в присутствии наностержней ZnO пути проникновения и диффузии молекул воды в лакокрасочной пленке ограничены, и характеристики покрытия против проникновения воды значительно улучшаются.

Равномерное распределение наночастиц (при низких нагрузках) как на поверхности, так и в объеме эпоксидного покрытия было получено при низких концентрациях наночастиц ZnO. Было обнаружено, что наночастицы имеют тенденцию вызывать некоторые агломерации и мигрировать в объем покрытия при высоких нагрузках. Увеличение T_c и уменьшение плотности сшивки получаются при низкой загрузке наночастиц. На отверждение эпоксидного покрытия отрицательно влияло присутствие наночастиц. Снижение T_c и плотности сшивания достигается за счет влияния наночастиц на степень отверждения покрытия. Коррозионная стойкость эпоксидного покрытия была значительно улучшена с помощью наночастиц ZnO. Наночастицы улучшали барьерные свойства и устойчивость покрытия к гидролитической деградации.

Результаты показывают, что агрегированные наночастицы не могут значительно улучшить коррозионную стойкость эпоксидного покрытия [107].

Дисперсия наночастиц в полимерной матрице является сложной задачей, которая часто приводит к агломерации наночастиц, приводящей к плохим характеристикам покрытия. Поэтому поверхность наночастиц должна быть модифицирована подходящими связующими агентами, чтобы обеспечить хорошее диспергирование и предотвратить агломерацию наночастиц. Функционализация наночастиц предотвращает десегрегацию во время отверждения, что приводит к более однородному покрытию. Кроме того, наночастицы имеют тенденцию занимать небольшие дефекты отверстий, образовавшиеся в результате локальной усадки во время отверждения смолы, и действуют как мостики, а также связывают большее количество молекул. Такие модификации приводят к увеличению жесткости покрытий, что приводит к улучшению барьерных свойств, необходимых для коррозии, защиты от обрастания и уменьшению образования пузырей покрытия или расслоения [108]. В работе [109] модификация поверхности наночастиц ZnO была достигнута с помощью связующего агента АГМ-9, а модифицированный поверхностью наночастиц ZnO в различных концентрациях был усилен эпоксидной смолой для создания армированных наночастиц ZnO. Функционализация наночастиц также предотвращает дезагрегацию эпоксидной смолы во время отверждения, что приводит к более однородному покрытию. Более того, наночастицы ZnO действовали как мостик, связывая больше молекул, что приводило к уменьшению общего свободного объема и увеличению плотности и жесткости сшивки [110,111] и обеспечивало улучшенную целостность и долговечность покрытий.

Исследованиями было установлено, что в покрытиях с добавлением 2,5 мас. % наночастиц ZnO улучшается эффект обрастания пленки, а когда количество добавляемых наночастиц ZnO составляет 5 мас.% и 7,5 мас.% эффект ухудшается. Причина, вызвавшая это изменение противоположного

свойства, может быть объяснена следующим. Когда добавка наночастиц ZnO составляет 2,5 мас.%, она хорошо распределяется в покрытии для эффективного ингибирования биообрастания. С другой стороны, если добавление наночастиц ZnO превышает 2,5 мас.% - избыточное добавление - вызывает неравномерное распределение наночастиц ZnO в пленке покрытия, что возможно приводит к образованию пор на поверхности покрытия. Эта пористая природа покрытия способствовала проникновению морских обрастающих организмов, тем самым придавая более низкую активность против обрастания [109]. Кроме того, содержание 2,5 мас.% наночастиц ZnO, показало лучшую коррозионную стойкость, что указывает на равномерное распределение наночастиц ZnO в эпоксидной матрице, обеспечивающей лучшую целостность покрытия.

Антибактериальная активность пленки краски с различными добавками, такими как наностержнями ZnO и нанокомпозитами полианилиновых – ZnO, была оценена с использованием бактерий *E. coli* и *S. eri* по сравнению с чистой эпоксидной пленкой. Результаты показывают, что антибактериальная активность эпоксидной краски значительно улучшилась благодаря добавлению наностержней ZnO и нанокомпозитов полианилиновых – ZnO. Ясно, что покрытие, содержащее эпоксидную смолу с наностержнями ZnO и нанокомпозит полианилиновых-ZnO, проявляло более высокую антибактериальную активность, и накопление бактерий на покрытии было значительно уменьшено по сравнению с исходной эпоксидной смолой, не проявляющей антибактериальную активность [106].

Таким образом, из-за небольшого размера нанодобавки оксида цинка, она удерживается в решетке покрытия и не вымывается из покрытия морской средой. Эти модифицированные эпоксидные нанопокрытия могут быть использованы для улучшения стойкости к загрязнению. Они также являются экологически чистыми покрытиями, которые можно наносить на корпуса судов или морских сооружений.

1.6 Выводы из литературного обзора

Проведенный литературный анализ позволяет заключить, что покрытия на основе силилированных эпоксидов обладают улучшенными свойствами при введении кремнийорганических модификаторов. Гибридные эпоксидно-силиконовые материалы особенно эффективны в качестве защитных покрытий для различных металлических или архитектурных поверхностей. Силиконовые компоненты повышают устойчивость к атмосферным воздействиям, так как эпокси-силоксановые покрытия сохраняют блеск в течение очень долгого времени и не меняют своих свойств при воздействии солнечного света или влаги.

Антикоррозионные покрытия из эпоксидных смол, модифицированных кремнийорганическими добавками, проявляют улучшенную долговечность и хорошую адгезию к стали, алюминию и другим металлическим поверхностям. Они обладают лучшей защитой от коррозии благодаря уменьшению поглощения воды в результате гидрофобных свойств силоксановых компонентов.

Недостатки силилирования эпоксидов заключаются в трудности введения кремнийорганических компонентов в эпоксидные смолы, поскольку совместимость между эпоксидной матрицей и кремнийорганическими веществами плохая, особенно с кремнийорганическими каучуками.

Из литературного анализа следует, что эпоксидные смолы, модифицированные наночастицами ZnO, обладают превосходной эффективностью против обрастания и антикоррозии. Можно сделать вывод, что наночастицы ZnO могут использоваться в качестве эффективного биоцида против обрастания в покрытиях. Недостатки при введении наночастиц ZnO в эпоксидную матрицу, можно нивелировать обеспечивая равномерность распределения их в матрице.

В данной диссертационной работе, с учетом описанных проблем, решались следующие задачи:

- Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы.

- Модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А.
- Исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых полимеров.
- Модификация полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров наночастицами ZnO.
- Изучение свойств покрытий, полученных на основе разработанных полимеров.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследований

В качестве связующего были использованы эпоксидные олигомеры ЭД-20.

1. Эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84).

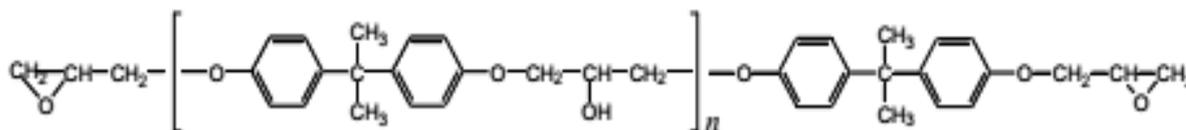


Таблица 2.1 - Основные характеристики эпоксидной смолы ЭД-20

№ п/п	Наименование показателя	Фактические показатели
1	Внешний вид	Вязкая прозрачная
2	Цвет по железокобальтовой шкале, не более	3
3	Массовая доля гидроксильных групп, не более %	1,7
4	Массовая доля эпоксидных групп, %	20-22,5
5	Время желатинизации, часов, не менее	8
6	Динамическая вязкость при 25 ⁰ С, Па.с	12-25
7	Содержание общего хлора,%, не более	0,3
8	Содержание летучих веществ не более	0,2
9	Плотность, г/см ³	1,13- 1,25
10	Молекулярная масса	390-430

В качестве отвердителя применяли изофорондиамин, производства компании Evonik Industries AG (Германия).

2. Изофорондиамин — циклоалифатический амин, является продуктом многостадийного синтеза. Обладает низкой вязкостью, имеет светлый цвет и слабый запах аминов.

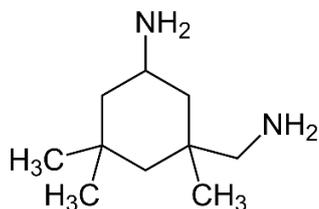


Таблица 2.2 - Основные технические характеристики Изофорондиамина

Наименование показателя	Значение
Молекулярная масса	170,3
Температура, °С:	
- плавления	10
- кипения	247
- вспышки	112
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,92
Динамическая вязкость при 20°С, мПа.с	18
Массовая доля, % не менее:	
- общего азота	16,4
- основного вещества, % не менее	99,7
Аминный эквивалентный вес, г/эquiv	43

Жизнеспособность со смолой ЭД-20 при 20°С -120 мин

Стехиометрический коэффициент - 0,99

Рекомендуемые режимы отверждения для композиций, содержащих 20,8 г изофорондиамина и 100 г смолы ЭД-20 (21% эпоксидных групп):

1. обычный - 24 ч при (20 - 25)°С
2. ускоренного отверждения- 0,5 ч при 80°С

В качестве модификаторов при разработке связующих были использованы:

3. Desmodur RFE производства компании BAYER.

Desmodur RFE представляет собой прозрачный желто-коричневый раствор трис(п-изоцианатофенил)тиофосфата в этилацетате.

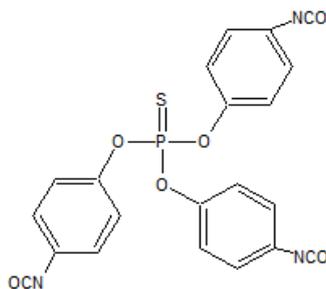


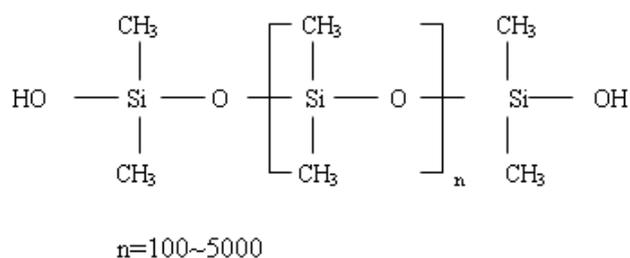
Рисунок 2.1- Основные технические характеристики

Таблица 2.3 - Основные технические характеристики Desmodur RFE

Наименование показателя	Значение
Содержание NCO-групп, %	7,2
Содержание нелетучих соединений, %	27
Плотность при 20 ⁰ С, г/см ³	1
Динамическая вязкость при 20 ⁰ С, мПа.с	3
Растворитель	этилацетат

4. Диметилсилоксановый каучук СКТН-А (ГОСТ 13835-73)

Каучук СКТН-А представляет собой синтетический низкомолекулярный диметилсилоксановый полимер с ОН концевыми группами.



Преимущества:

- СКТН обладают хорошими показателями термостойкости, при этом сохраняют высокую эластичность в диапазоне рабочих температур от -60⁰С до +250⁰С.
- Просты в переработке.
- Обладают высокими диэлектрическими свойствами.

- Обладают высокой гидрофобностью; материалы стойки к воздействию атмосферных факторов, кислот, к действию грибков и микроорганизмов.
- Характеризуются высокой прочностью, упругостью и вибростойкостью.
- Обладают химической инертностью.
- Характеризуются сопротивлением к действию озона, ультрафиолетовых лучей.
- Характеризуются физиологической инертностью, ткане- и гемосовместимостью (по сравнению с другими биоинертными имплантатами, силоксановые каучуки в отлично имитируют мягкие ткани человека).
- Характеризуются газопроницаемостью
- Экономичны, надежны и долговечны, даже в экстремальных условиях.

5. 3-аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 (ТУ 6-02-724-77)

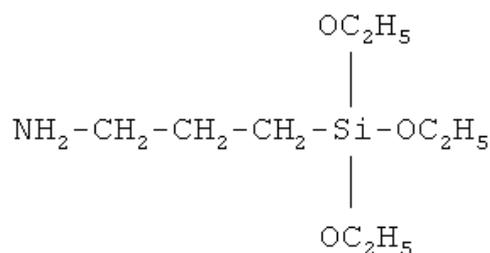


Таблица 2.5 - Основные технические характеристики АГМ-9

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Прозрачная бесцветная жидкость
Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	962
Динамическая вязкость при 20 ⁰ С, мПа.с	4-5
Молекулярная масса	221
Содержание аминогрупп, %	7-7,5

6. Наночастицы ZnO

Наночастицы ZnO производства компании Vochemie, Czeck (nZ-BOCH 01)

Таблица 2.6 - Основные технические характеристики наночастиц ZnO

Наименование показателя	Значение
Кристаллическая фаза, %ZnO	100
Размер первичных частиц – кристаллитов, нм	13
Размер первичных частиц (D50 Number), нм	10-11
Размер частиц (D50 Number), нм	21-23
Размер специфической поверхности, м ² /г	90-110
Форма частиц	Близок к сферическому
Содержание Cl-, масс. доля %	0,1
Окраска образца	сметанная

В качестве пигмента для изготовления покрытия использовали:

7. Двуокись титана TiO₂ DuPont R-706 (США)

DuPont R-706 – рутильная форма диоксида титана, получаемая в промышленности хлоридным методом. Поставляется в виде белого порошка с голубоватым оттенком мелкой дисперсии.

Универсальный пигмент, который придает превосходные свойства наружным и внутренним покрытиям, а также покрытиям промышленного назначения. Материал оптимален для получения покрытий, которые обладают высоким изначальным гляncем.

Таблица 2.7 - Основные технические характеристики двуокиси титана

Наименование показателя	Значение
Массовая доля TiO ₂ , не менее, %	93,7
Глинозем, массовая доля (Al ₂ O ₃), %	2,5
Кремнезем, массовая доля (SiO ₂), %	3,0
Средний размер частиц, мкм	0,27
Масляное число на 100г пигмента, г	13
pH	8

8. Деаэратор ВУК- А 530

ВУК-А 530 эффективный деаэратор для предотвращения образования пены во время производства и применения систем с эпоксидной смолой, благодаря чему системы не имеют пузырьков и точечных дефектов, а получаемые поверхности - гладкие.

9. Смачивающая и диспергирующая добавка ВУК- 2155.

ВУК-2155 - это смачивающая и диспергирующая добавка для систем на основе растворителей и без растворителей и пигментных концентратов. Этот продукт, благодаря содержанию твердых веществ, идеально подходит для систем с высоким содержанием твердых веществ. ВУК 2155 показывает превосходную совместимость со всеми распространенными связующими красками, такими как алкиды, нитроцеллюлоза, хлорированный каучук, эпоксидные смолы, ОН-полиолы и полиуретан. Соответственно, может быть достигнуто более высокое содержание пигмента для систем покрытий на основе растворителей и без растворителей, напольных покрытий и печатных красок.

Растворители:

10. Тетрагидрофуран -ТГФ (ТУ 2631-125-44493179-08)

11. Ксилол (ГОСТ 9410-78)

12. Ацетон (ГОСТ 2603-79)

13. Бутилацетат (ГОСТ 22300-76)

14. Этиловый спирт (ТУ 6-09-1710-77)

2.2 Методы исследования

Процесс отверждения исследуемых композиций изучен методами ротационной вискозиметрии.

Метод ротационной вискозиметрии.

Процесс отверждения был изучен вискозиметрическим методом. Исследуемую композицию помещали в клинообразную щель, образующуюся

между неподвижной пластиной и конусом с радиусом R , который вращается с постоянной скоростью ω [18].

При работе с исследуемой системой, прибор проводил измерение параметра α через определенные промежутки времени при различных температурах.

Напряжения сдвига (τ) рассчитывали по формуле:

$$\tau = \alpha * c,$$

где:

c – постоянная конуса -10^{-1} Па/деление.

Для I диапазона $c = 16,9$; а для II диапазона $c = 171,74$;

α - показание на индикаторном приборе, деления;

Динамическую вязкость высчитывали (Па·с) по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{D},$$

где D – скорость сдвига (c^{-1}).



Рисунок 2.3 – Прибор Реотест-2.1

Термомеханический анализ (ТМА)

Для снятия термомеханических кривых (ТМК) используется консистометр Хешлера.

Регистрация термомеханических кривых происходит для образцов, приготовленных для испытания в виде таблеток высотой 10 мм и диаметром 10 мм, при нагрузке 1 кгс/см² в интервале температур от 0 до +250°С, на воздухе. Прибор показал зависимости деформации от температуры.

По термомеханическим свойствам полимеров и их T_c можно оценить кинетическую гибкость цепи по так называемому кинетическому сегменту цепи — определить его молекулярную массу (M_c , г/моль) и плотность структурной сетки (N_c , моль/см³), рассчитать модуль высокоэластичности (E_B , МПа).

Молекулярная масса (г/моль) кинетического сегмента цепи:

$$M_c = \gamma \frac{3\rho RT}{E_B}$$

Модуль высокоэластичности (E_B , МПа)

$$E_B = \frac{F\varepsilon_0}{S\Delta\varepsilon},$$

где:

- S – площадь сечения образца, см²;
- ε_0 – начальная высота образца, мм;
- ρ – плотность испытуемого образца, г/см³;
- F – нагрузка на образец, кгс;
- $\Delta\varepsilon$ – высокоэластическая деформация, мм;
- T – начальная температура высокоэластического состояния, К;
- R – газовая постоянная, равная 84,8 кгс·см/моль·К; $\gamma = 1$;

Плотность сшивки (N_c):

$$N_c = \frac{\rho}{M_c}$$



Рисунок 2.4 – консистометр Хепплера

Консольный метод определения остаточных напряжений

Для определения величины остаточных напряжений использовали консольный метод, основанный на изменении отклонения при изгибе образцов. Исследуемую композицию наносили на стальные пластины, один конец закрепляли в зажимах, один конец был свободным. В результате отверждения композиций, пластина изгибается и свободный конец консоли отклоняется от первоначального положения. Был использован специальный прибор для измерения величины отклонения и по величине отклонения рассчитывали внутренние напряжения:

$$\sigma = \frac{hE\delta_1^3}{3l^2(\delta_1 + \delta_2)\delta_2(1 - \mu^2)}$$

где μ - коэффициент Пуассона (0,2); E - модуль упругости стали (200 ГПа); l – длина свободного конца подложки, см; δ_1 - толщина стальной подложки, см; δ_2 - толщина пленки связующего, см; h - отклонение свободного конца подложки, см.

Методика определения смачивания

С помощью катетометра измеряли геометрические размеры капли (диаметр основания d и высота h), расположенной на поверхности

исследованных композиций. В результате вычисляли краевой угол смачивания по формуле:

$$\cos(\theta) = 1 - \frac{2h^2}{\frac{d^4}{4} + h^2}$$

ИК-спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия до сих пор продолжает широко использоваться для исследования полимеров.

Спектры используют как для качественного, так и для количественного анализа. Положение максимумов полос в электромагнитном спектре является важнейшей характеристикой любого вещества и определяется только природой вещества и не зависит от его концентрации.

Для получения спектров полимеров, которые прессовались в таблетки с бромистым калием, был применен спектрометр Nicolet-380 (Thermo Scientific, США).



Рисунок 2.5 – Прибор Thermo Scientific Nicolet-380

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

(ЯМР спектроскопия)

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – это метод широко применяется для исследования структуры полимеров и сополимеров.



Рисунок 2.6 – Прибор Bruker 200 МГц NMR

В качестве параметров спектров ЯМР, используемых для расшифровки структуры макромолекул, используют значение химического сдвига между пиками и значение констант сверхтонкого расщепления, определяющих структуру самого пика поглощения. Так как химический сдвиг характеризует электронное экранирование ядер, то различным группировкам будет соответствовать определенное значение химического сдвига.

В работе применяли спектрометр Bruker 200 МГц NMR для регистрации спектроскопии протонного магнитного резонанса ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР с $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ и CDCl_3 в качестве растворителей.

Технические характеристики:

- Измерение химических сдвигов на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{31}P , ^{97}Mo , ^{109}Ag .
- Спектры ЯМР растворов регистрируют на многофункциональном импульсном спектрометре BRUKER AC-200 с рабочей частотой 200 МГц (^1H).
- Измерения проводятся в режиме Фурье-преобразования в ампулах диаметром 5 и 10 мм при различных температурах.
- Химические сдвиги измеряются относительно внутреннего стандарта - тетраметилсилана. Точность измерений ± 0.005 ppm.

Динамический механический анализ (ДМА)

ДМА - это метод термического анализа, в котором образец подвергают действию синусоидально меняющихся деформации или напряжению.

- Модуль упругости E' характеризует часть механической работы, которая накапливается в образце в виде упругой энергии и обратимо возвращается при разгрузке.

- Модуль потерь E'' описывает часть механической работы, которая необратимо рассеивается в каждом цикле в виде тепла.

- Коэффициент потерь, $\text{tg}\delta$, соответствует отношению E'' к E' .

Прибор Perkin Elmer DMA8000 использован для исследования ДМА. Режим измерения - двухконсольный изгиб. Образцы представляли собой плоский параллелепипед с размерами 40 мм*10 мм*2 мм.

Таблица 2.8 - Основные технические характеристики DMA 8000

Температурный диапазон:	от -190 до 600 °С
Скорость нагрева/охлаждения:	0 - 20 / 0 - 40 °С/мин
Диапазон частот:	0 - 300 Гц, до 100 частот за эксперимент
Разрешение частот:	0,001 Гц
Диапазон сдвига:	0 - 1000 мкм
Диапазон измерения модулей:	$10^3 - 10^{16}$ Па, разрешение 0,0001 Па
Разрешение Tan Delta:	0,00001
Диапазон нагрузки:	± 10 Н, разрешение 0,002 Н
Диапазон ТМА:	± 1000 мкм
Чувствительность ТМА:	10нм
Измерительные системы:	1, 2 и 3 точечный изгиб; сжатие, сдавливание, сдвиг.



Рисунок 2.7- Прибор Perkin Elmer DMA8000

Условия испытания:

- скорость нагревания - $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
- амплитуда прогиба 0,05 мм;
- частота колебаний - 1Гц;
- температурный диапазон: от 30 до 200°C

Метод термогравиметрического анализа (ТГА)

ТГА – это динамический метод, в основе которого лежит непрерывное взвешивание образца полимера в зависимости от температуры при постоянной скорости нагревания или при постоянной температуре в зависимости от времени.

В работе применяли прибор NETZSCH STA 449 F5 Jupiter –. При этом образец (массой 10-15 мг) нагревается от 30°C до 600°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха.

В результате получают кривые зависимости потери массы образца от времени или от температуры.



Рисунок 2.8 - Прибор NETZSCH STA 449 F5 Jupiter

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия была использована для исследования морфологии поверхности. Из микрофотографий можно наблюдать характер поверхности, распределение частиц, распределение фаз. В работе использовали микроскопа JEOL 1610LV. Было проведено сканирование поверхностей образцов в виде пленок.



Рисунок. 2.9 - Микроскоп JEOL 1610LV

Методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов (ГОСТ 9.050-75)

1) сначала проводится подготовка к испытаниям:

▪ Пересев, выращивание и хранение культур грибов:

- *Aspergillus niger* van Tieghem,
- *Penicillium funiculosum* Thom,
- *Aspergillus terreus* Thom,
- *Penicillium ochro-chloron* Biourge,
- *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud,
- *Trichoderma viride* Pers. ex S. F. Gray,
- *Paecilomyces variotii* Bainier,
- *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier;

▪ готовится посуда, применяемая для испытаний, чашки Петри для контроля жизнеспособности спор грибов, камеры, эксикаторы, кассеты, подставки;

▪ образцы (3 образца:1;2;3) очищают от внешних загрязнений. Очистку производят бязевым тампоном, смоченным теплой водой, нагретой до (50 ± 10) °C с мылом, а также бязевым тампоном или мягкой кисточкой, смоченными в этиловом спирте;

▪ образцы заражают водной суспензией спор грибов путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора, не допуская слияния капель;

▪ зараженные образцы выдерживают в боксе при температуре (25 ± 10) °C и относительной влажности воздуха до 80% до высыхания капель, но не более 60 мин.

2) Образцы и контрольные чашки Петри помещают в камеру или эксикатор. Камеру (эксикатор) закрывают.

3) Испытания проводят при температуре (29 ± 2) °C и относительной влажности воздуха более 90%. Выдерживают (7,10,14, 21, 28) суток.

4) Контрольные чашки Петри осматривают через 5 суток.

5) После окончания (7,10,14, 21, 28) суток, образцы извлекают из камеры и осматривают невооруженным глазом в рассеянном свете при освещенности от

2000 до 3000 лк и при увеличении 56-60 и производят оценку грибостойкости покрытия по интенсивности развития грибов.

По результатам внешнего осмотра делают заключение о грибостойкости образцов по шестибальной шкале. Образец считают грибостойким, если развитие грибов на нем не превышает балл, установленный ТУ.

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности

Необходимо делать фотографию после каждого раза осмотра образцов



Физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства определяли по стандартным методикам:

- Определение разрушающего напряжения при сжатии по ГОСТ 4651-2014;
- Определение адгезионной прочности при сдвиге по ГОСТ 14759-69;

- Определение адгезии покрытия по методу решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78;
- Определение твердости покрытия по карандашу по ГОСТ Р 54586-2011;
- Определение прочности покрытия при изгибе по ГОСТ 52740-2007;
- Определение прочности и относительного удлинения при растяжении по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине Р-5 «Точприбор»;
- Определение ударной вязкости на приборе типа Динстат по ГОСТ 14235-69;
- Определение стойкости к действию агрессивных сред по ГОСТ 12020-72. Применяли кислоты (10% H_2SO_4), (10% $NaOH$) и (10% $NaCl$) и судили по изменению массы и ударной вязкости отвержденных образцов;
- Стойкость покрытия к действию агрессивных сред определили по ГОСТ 9.403-80. После испытаний в растворах солей (3,5% $NaCl$), определяют декоративные и защитные свойства покрытий;
- Водопоглощение исследуемых материалов определяли по ГОСТ 4650-73
- Методы ускоренных коррозионных испытаний по ГОСТ 9.308-85

Подготовка окрашиваемой поверхности

- Окрашиваемая поверхность тщательно очищается от загрязнений.
- Стальные пластинки подвергают механической обработке абразивным инструментом.
- Тщательно удаляют ржавчины, окалины, цветные наносы.
- Пластинки промывают нефрасом и уайт-спиритом после их механической очистки.
- Проверяют чистоту пластинок, проводя по поверхности ватным тампоном или белой фильтровальной бумагой.

- Перед окрашиванием очищенные пластинки хранят в защищенном от пыли месте.

Методы получения покрытия для испытания по

ГОСТ 8832-76

– Покрытие получают нанесением слоя материала на поверхность пластины.

– Наносят лакокрасочный материал кистью.

– Три раза смачивают покрытие, чтобы обеспечить получение покрытия с толщиной 15-25 мкм.

– Нанесенный на окрашиваемую поверхность лакокрасочный материал сушат.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров.

На основании проведенного литературного анализа было установлено, что модификация эпоксидных смол силиксанами приводит к улучшению физико-механических свойств, термической стабильности и антикоррозионных характеристик. Однако неполярная природа силиксанов вместе с очень низким уровнем межмолекулярного притяжения приводит к термодинамически и механически несовместимым смесям практически со всеми другими полимерными системами, включая эпоксидные смолы. Поэтому представляется целесообразным введение полидиметилсилоксанов в различные полимерные системы, включая эпоксидные смолы, методами химической модификации. В этой части настоящего исследования представлен синтез полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров. Процесс включает 2 стадии:

3.1.1 Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы (EU).

Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы (EU) осуществляли следующим образом.

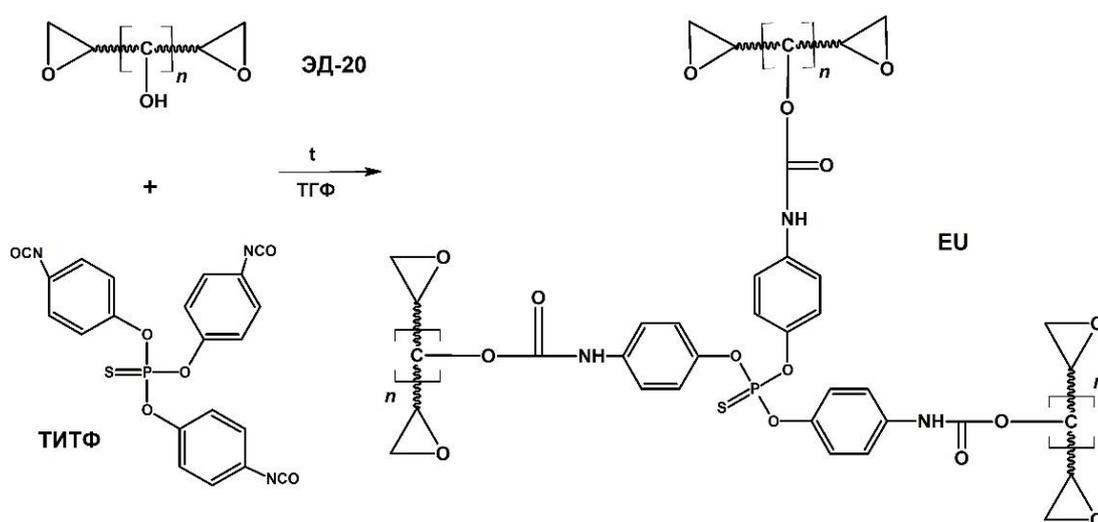


Схема 3.1- Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы (EU)

Сначала смоле ЭД-20 выдерживали при 80 °С в течение 1ч. Затем ЭД-20 охлаждали до комнатной температуры и смешивали с ТГФ в круглодонной

колбе. Далее в реакционную смесь вводили ТИТФ и перемешивали при 60°C в течение 3 часов. Полученный однородный раствор светло-жёлтого цвета вакуумировали при 60°C до полного удаления растворителя. Полученные смеси EU3, EU5; EU7 и т.д. различаются массовым соотношением компонентов (табл. 3.1.).

Полученные продукты представляют собой жёлто-коричневые вязкие жидкости.

Таблица 3.1- Состав композиций на основе ЭД-20.

Марки смолы	Состав модификаторов (м.ч)				Количество отвердителя
	ЭД-20	ТИТФ	АГМ-9	СКНТ-А	
Е-0	100				27.5
Е-5Si	100		3	5	26
Е-10Si	100		3	10	26
Е-15Si	100		3	15	26
EU3-0	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
EU5-0	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
EU7-0	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

Взаимодействие между смолой ЭД-20 и ТИТФ было изучено методами ИК и ЯМР-спектроскопии.

На ИК-спектре ТИТФ (рис.3.3) наблюдаются следующие характерные пики: 1192 см^{-1} и $925\text{--}946\text{ см}^{-1}$ (P–O–Ph), 839 см^{-1} (–P=S), пик 2270 см^{-1} , подтверждающие наличие изоцианатной группы(–NCO). На ИК-спектре ЭД-20 (Рис.3.1) подтверждается наличие вторичной –ОН группы при $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Взаимодействие между –NCO в ТИТФ и вторичной –ОН группы в ЭД-20 (рис.3.5) было подтверждено по исчезновению пика, характерного для группы –NCO и появлению пиков связи –NH, –CO и –CN, наблюдаемых при $3300\text{--}3500$, 1734 и 1409 см^{-1} . Это подтверждает наличие уретановых групп в модифицированной ЭД-20 [113].

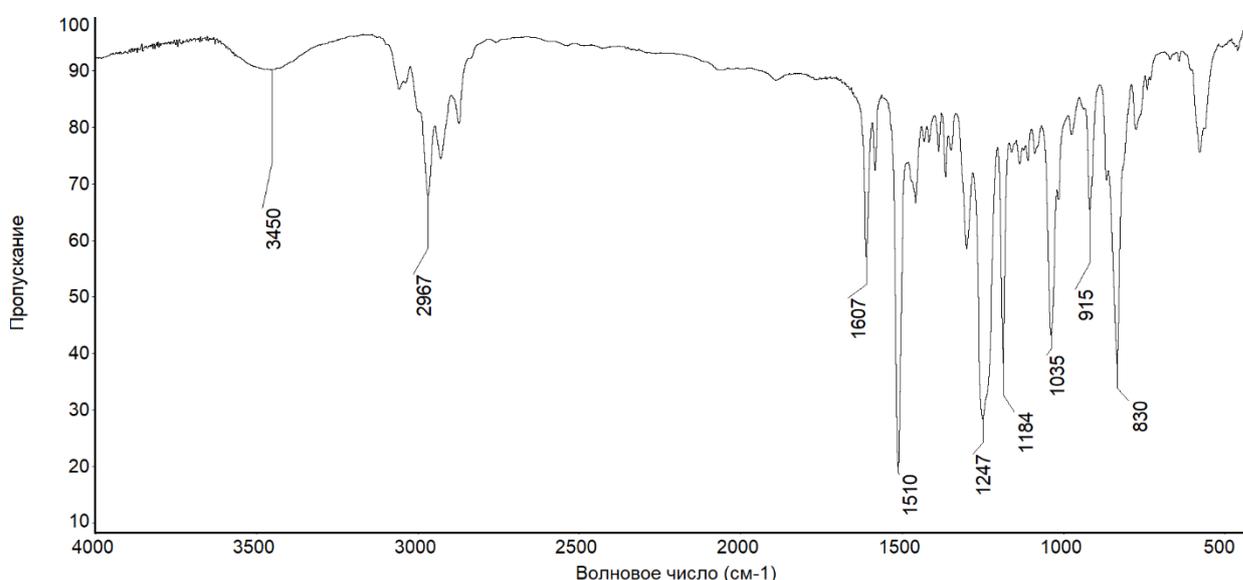


Рис. 3.1- ИК-Спектр ЭД-20

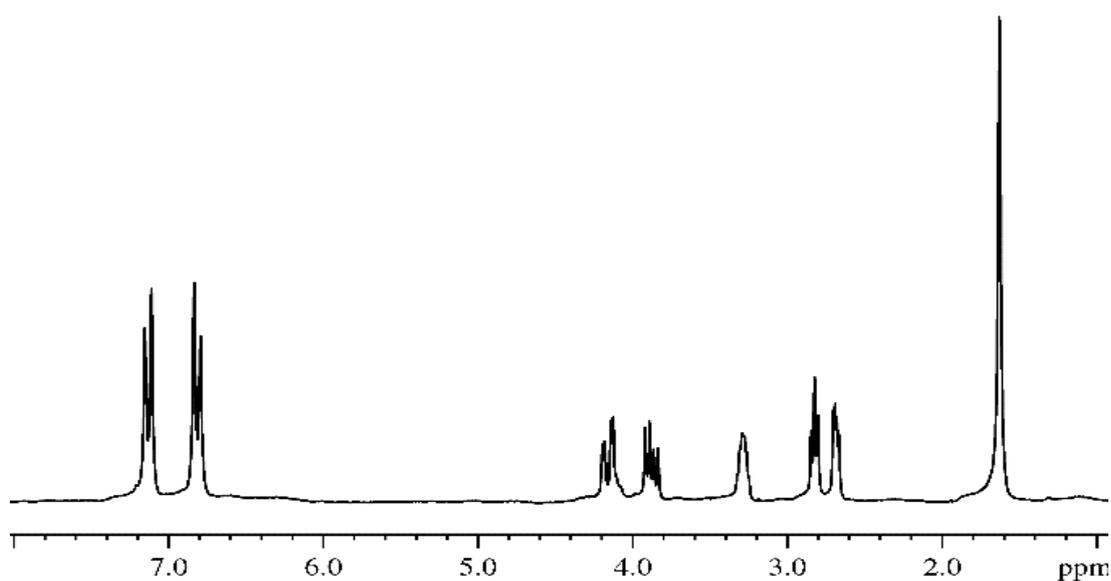


Рис. 3.2- Спектр 1H ЯМР ЭД-20

На Рис.3.2 представлен спектр ^1H ЯМР ЭД-20. Химические сдвиги (CH -) эпоксидной группы, фениленов и $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -группы появились при 3,28; 7,11; 6,81 и 1,6 м.д соответственно; Химические сдвиги $-\text{CH}_2-$ эпоксидной группы расщепляется на два пика при 2,69 и 2,83 м.д, а также на $-\text{CH}_2-$ соседние его эпоксидной группы при 3,89 и 4,14; Химический сдвиг OH - отсутствовал, по-видимому, из-за их высокой активности, что, возможно, также подавляло в пиках соседних атомов $\text{CH}(\text{OH})$ и $-\text{CH}_2-$. Реакцию между группой $-\text{NCO}$ в ТИТФ и вторичной $-\text{OH}$ в ЭД-20 приводит к получению уретановых групп, которых определяли по спектру ^1H -ЯМР, как показано на Рис.3.6.

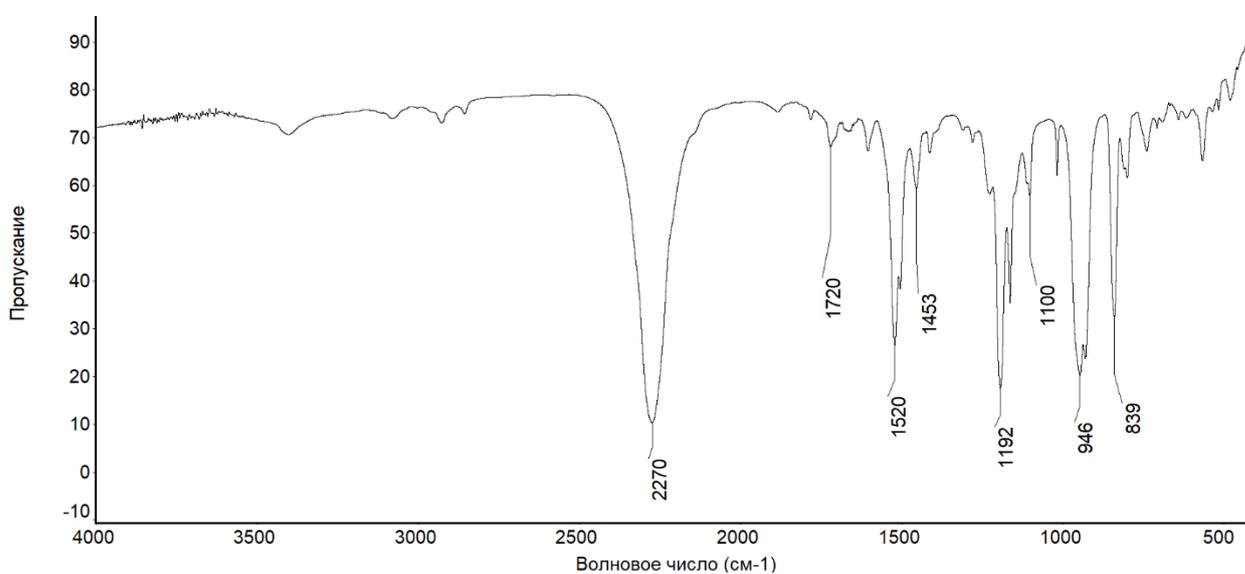


Рис. 3.3- ИК спектр ТИТФ

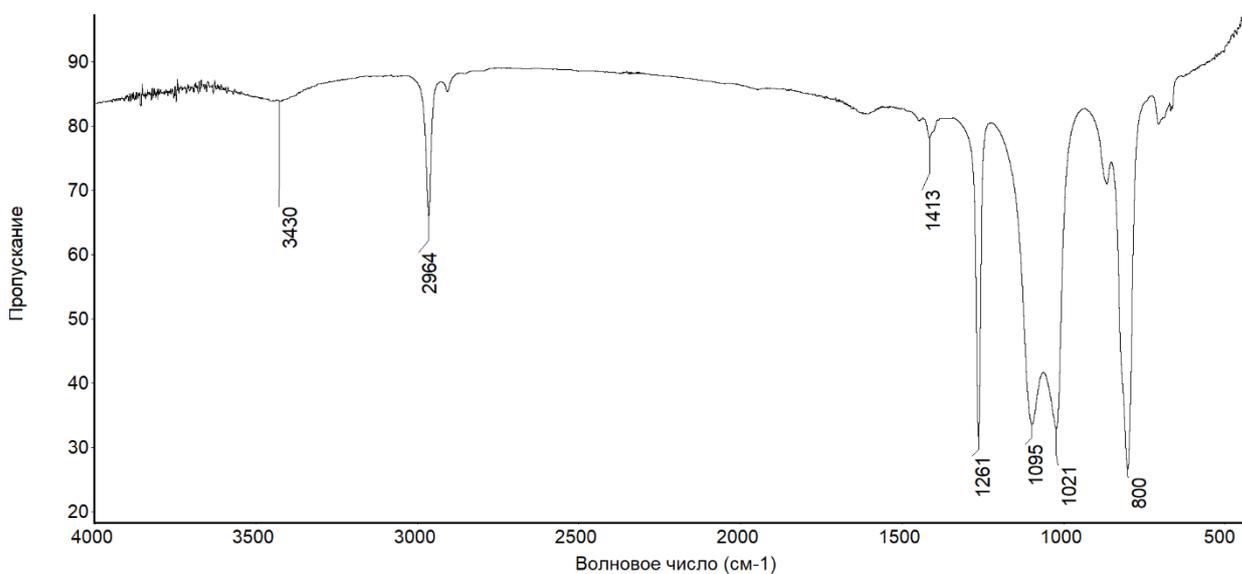


Рис.3. 4- ИК спектр СКТН-А

Химический сдвиг -NH при 7,2 м.д, и химический сдвиг -CH-O- при 2,9 м.д, подтверждают образование уретановых связей. Кроме того, химические сдвиги 2,69-3,28; 4,0 и 6,8-7,2 м.д подтверждают наличие оксиранового кольца, метиленовой группы и ароматического кольца в модифицированной эпоксидной смоле [114].

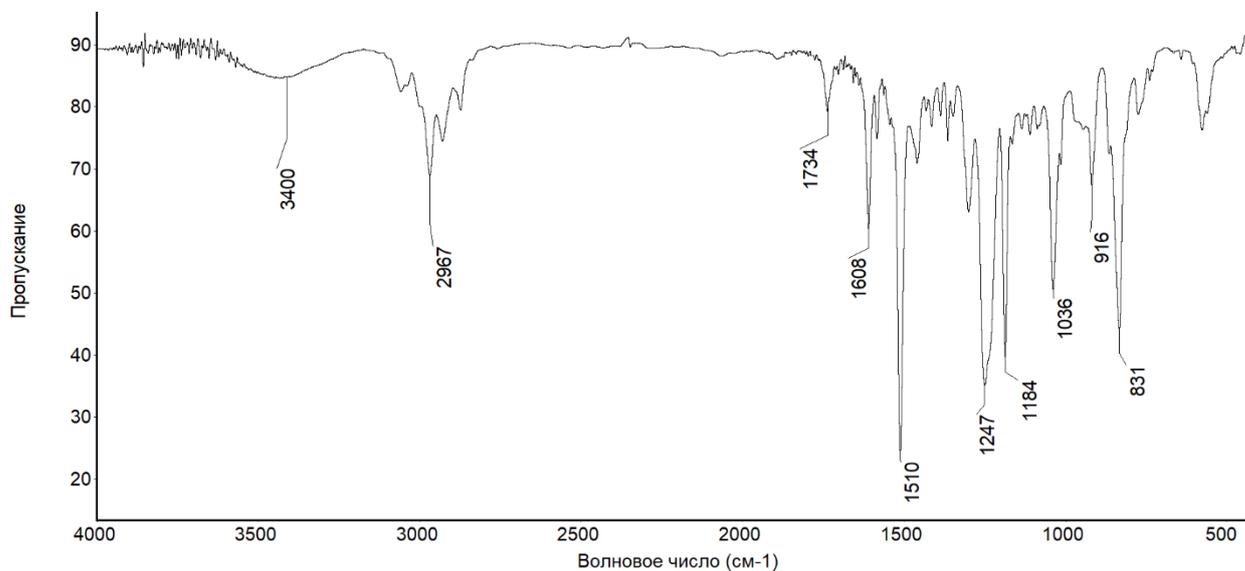


Рис.3.5- ИК спектр EU

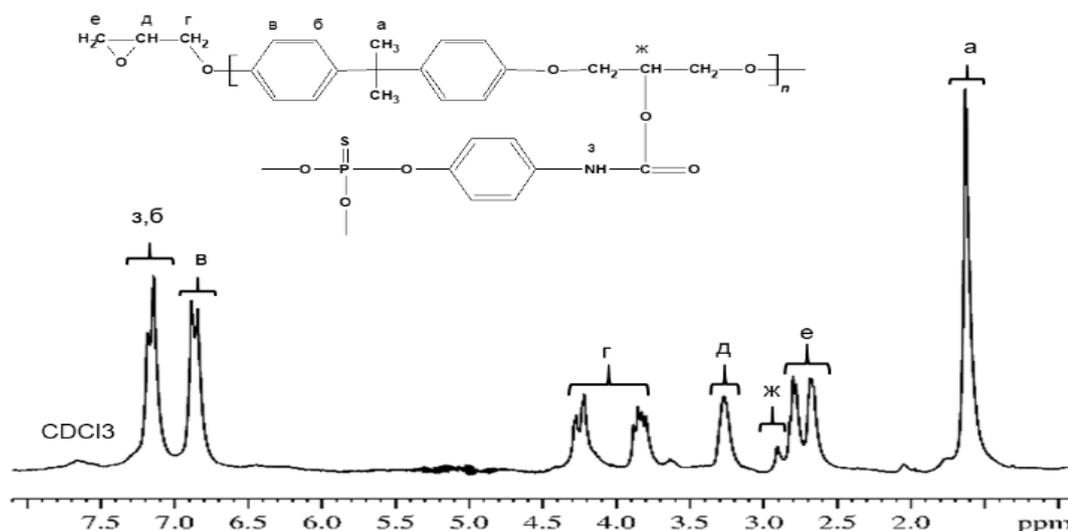


Рис.3.6- Спектр ¹H ЯМР продукта EU

Спектр ¹³C ЯМР продукта EU изображен на рисунке 3.7. Химический сдвиг при 157.4 м.д соответствуют группе -C(=O)-N, химические сдвиги оксиранового группы при 43.8-49.8 м.д, ароматического ядра при 100-160 м.д, химические сдвиги -CH₂- при 68-69 м.д и CH₃-C-CH₃, появляющийся при 41,2 м.д, подтверждает структуру модифицированной эпоксидной смолы [115]. ³¹P- ЯМР

спектр модифицированной эпоксидной смолы (рис.3.8) включает один сигнал (14,75 м.д), что указывает на присутствие фосфора.

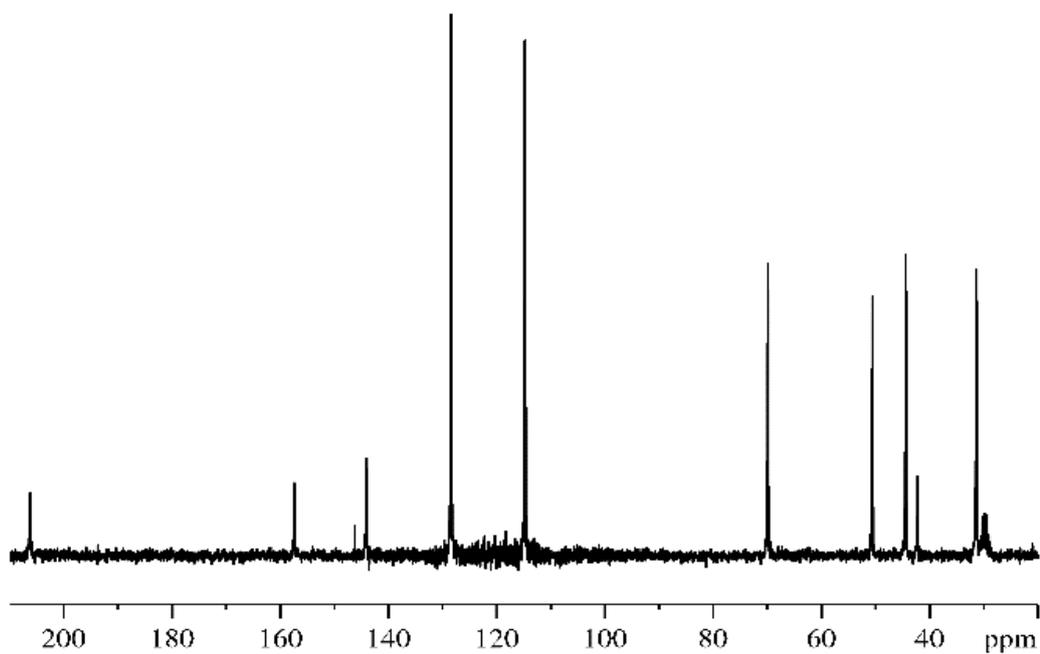


Рис.3.7- Спектр ^{13}C ЯМР продукта EU

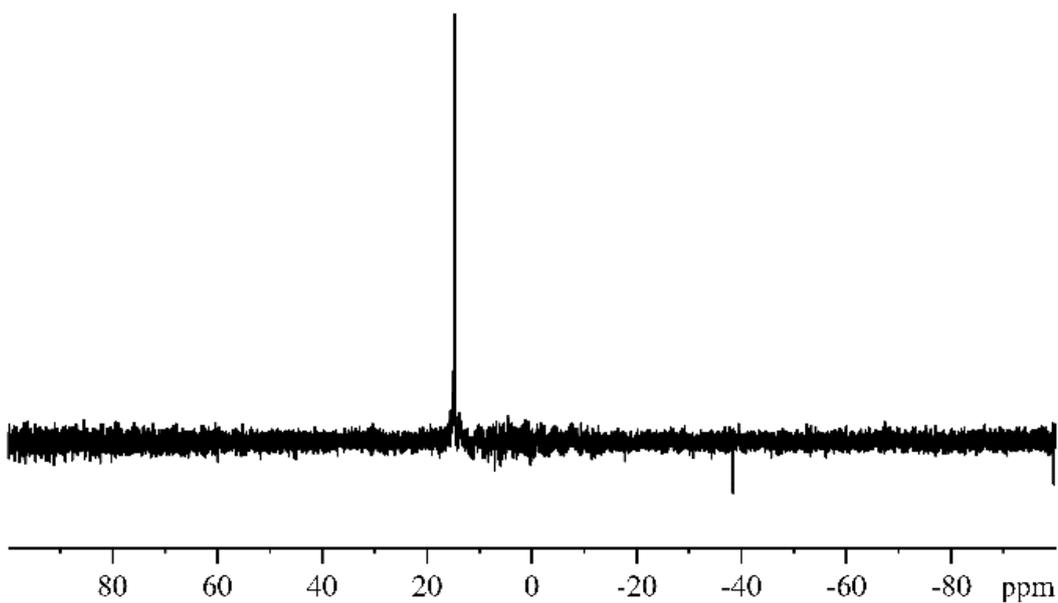


Рис.3.8- Спектр ^{31}P ЯМР EU

3.1.2 Модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А.

Модификацию фосфорсодержащей полиуретановой эпоксидной смолы с синтетическим низкомолекулярным диметилсилоксановым каучуком (получение EU-Si) осуществляли следующим образом. В фосфорсодержащую эпоксиуретановую смолу (EU) добавляли АГМ-9, перемешивали до однородного состояния, затем добавляли СКНТ-А и 3 капли оловоорганического соединения (DBTDL). Смесь перемешивали при 80 °С в течение 30 минут, затем вакуумировали для удаления воздуха и этанола (продукт реакции).

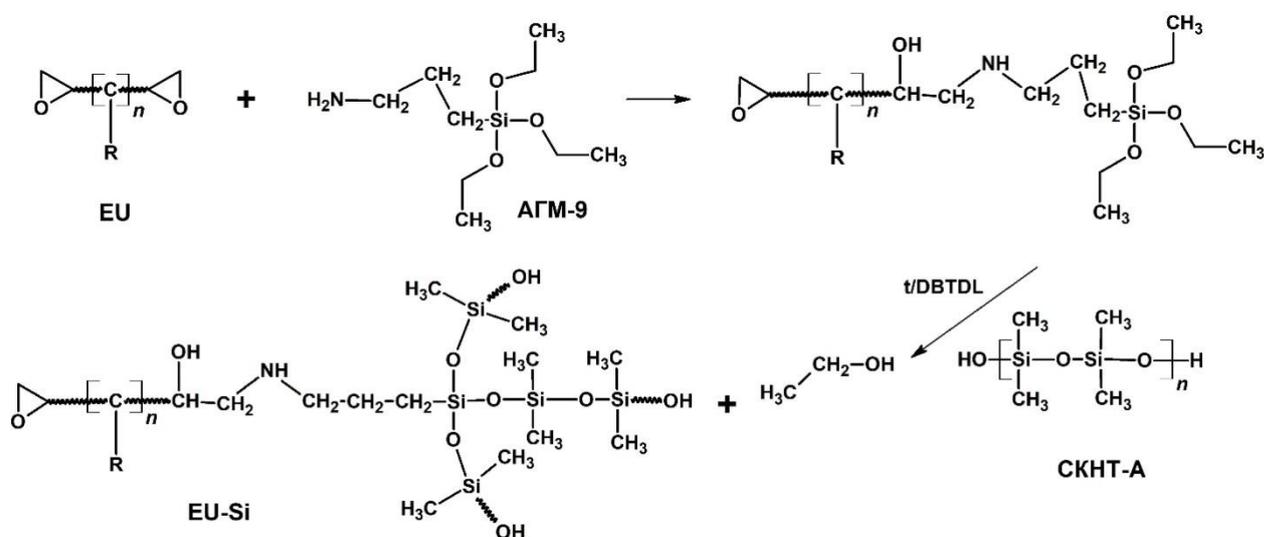


Схема 3.2- Получение связующего EU-Si

Полученные продукты представляют собой белую вязкую жидкость.

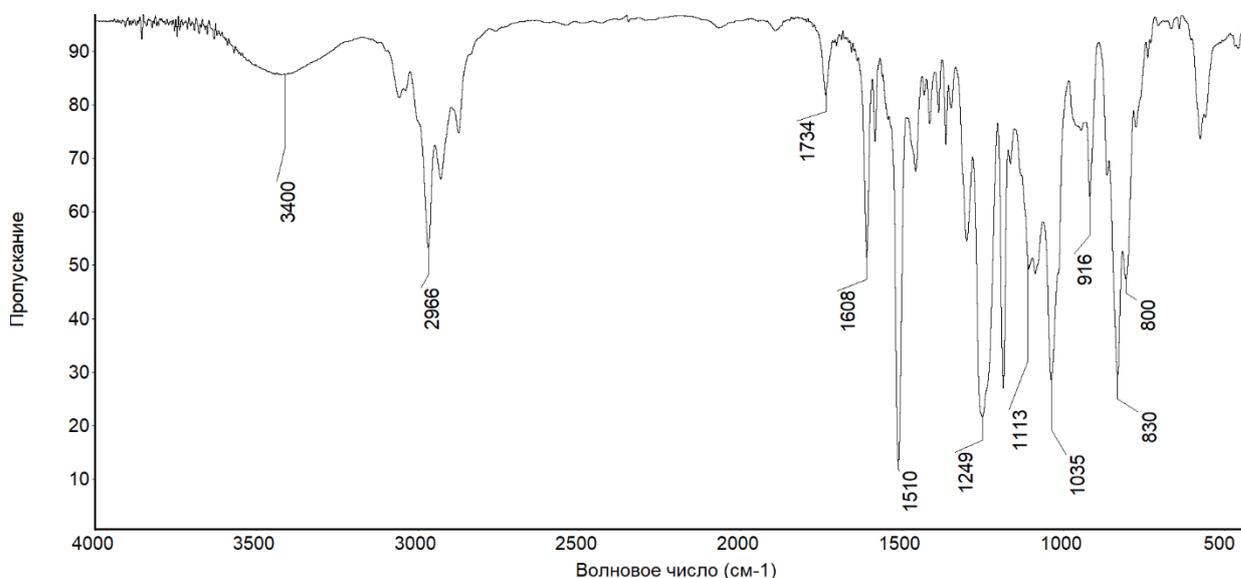


Рис.3.9-ИК спектр EU-Si

Взаимодействие между эпоксидной в EU аминокруппой и этоксисилановой группой в АГМ-9 и гидроксильной группой в СКНТ-А, подтверждено методом ИК-спектроскопии по снижению интенсивности пика, характерного для эпоксидной группы (913 см^{-1}), повышению интенсивности пиков гидроксильной группы в эпоксидной смоле (3400 см^{-1}) и первичной аминокруппы в АГМ-9 (1495 см^{-1}), а также по снижению интенсивности пика $-\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (2850 см^{-1}) и образованию связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (1133 см^{-1}). Другой характерный пик наблюдается при 800 см^{-1} , что представляет собой асимметричный пик качания $\text{Si}-\text{CH}_3$ (рис.3.9).

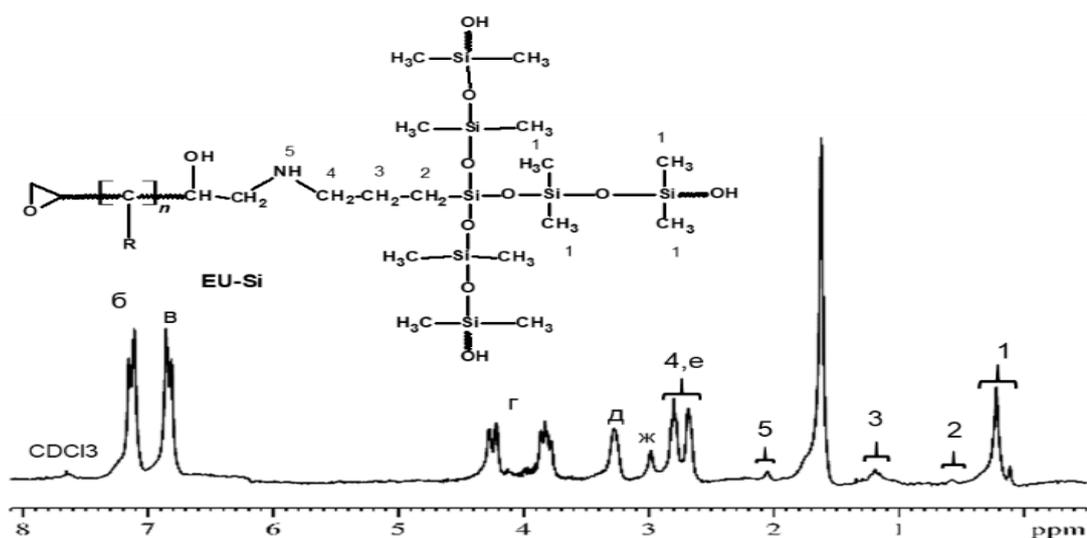


Рис.3.10- ЯМР ^1H спектр продукты EU-Si

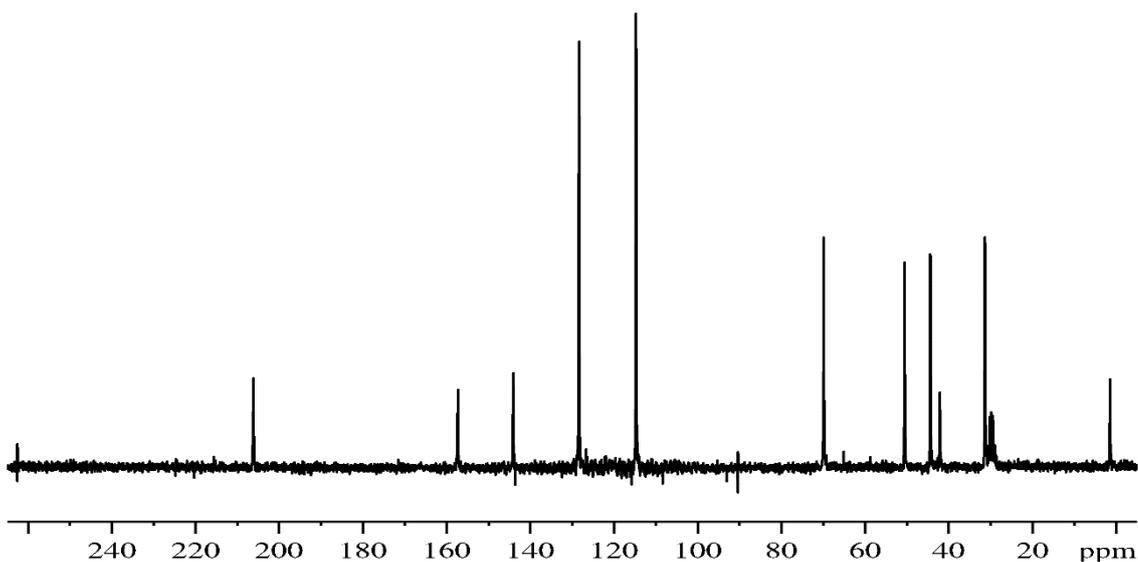


Рис.3.11- Спектр ^{13}C ЯМР EU-Si

Спектры ^1H ЯМР EU-Si представлены на рисунке 3.10. Из спектра видно, что большой верхний пик при 0,1-0,22 м.д. соответствует химическим сдвигом метильной группы связи Si-CH₃. Химические сдвиги -CH₂-, происходящие из -Si-²CH₂-³CH₂-⁴CH₂-NH в АГМ-9 были обнаружены в 2 - 0,5; 3- 1,2 и 4- 2,6 м.д соответственно. Спектры ^{13}C ЯМР EU-Si представлены на рисунке 3.11: химические сдвиги Si-CH₃ при 1,42 м.д и CH-OH при 65,2 м.д [116].

Таким образом, методами ИК-, ЯМР- спектроскопии подтверждено образование силицированных эпоксиуретановых олигомеров.

3.1.3 Оптимизация содержания трис(п-изоцианатофенил)тиофосфата ТИТФ, диметилсилоксанового каучука СКН-А в эпоксидном смоле ЭД-20.

Основная цель данной части работы – установление оптимального соотношения ЭД-20: ТИТФ: СКН-А. Для этого необходимо было исследовать физико-механические, термомеханические свойства составов, представленных в таблице 3.1.

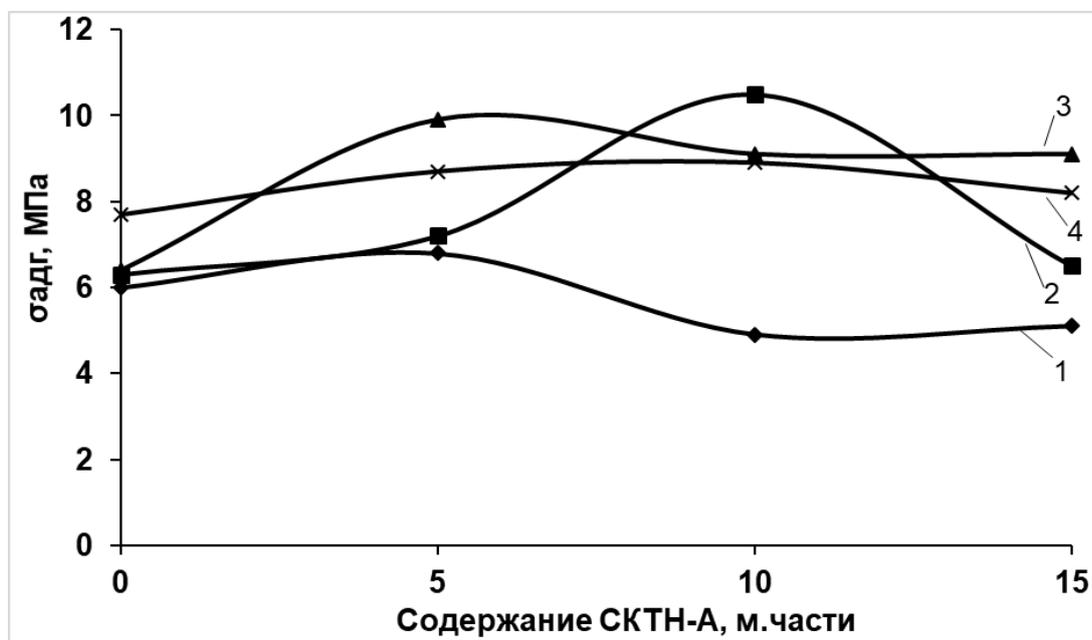


Рис. 3.12- Зависимость адгезионной прочности композиций на основе ЭД-20 от содержания СКН-А: 1– Е, 2 – ЕУ3, 3 – ЕУ5, 4 – ЕУ7.

Результаты исследования влияния кремнийорганического каучука СКНТ-А на адгезионную прочность ($\sigma_{адг}$) эпоксидных и эпоксиуретановых композиций представлены на рисунке 3.12.

При содержании СКНТ-А в эпоксидной матрице более 5 м.ч. происходит уменьшение адгезионной прочности, что является результатом снижения совместимости компонентов, при этом наблюдается миграция модификатора к поверхности композиции. В эпоксиуретановых системах при введении СКНТ-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), тем самым повышая стабильность систем.

Введение трис(п-изоцианатофенил)тиофосфата (ТИТФ) в количестве до 7 м.ч. в эпоксидную смолу привело к повышению прочности при растяжении (σ_p), по-видимому, в результате образования эпоксиуретановых связей в EU-связующем (рис.3.13).

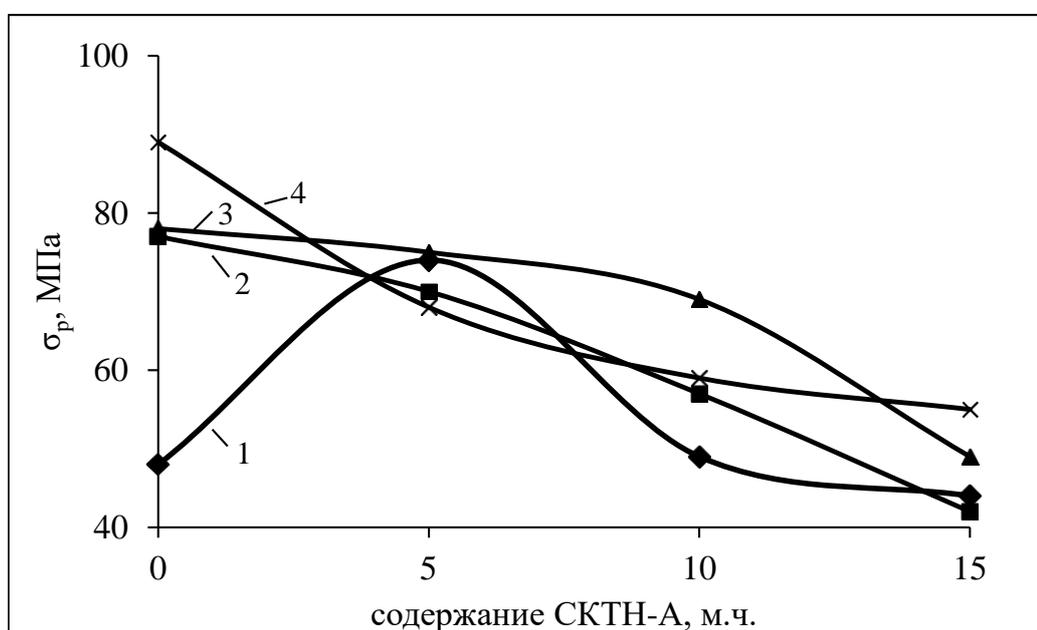


Рис. 3.13- Зависимость разрывной прочности композиций на основе ЭД-20 от содержания СКНТ-А: 1– E, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

При добавлении в эпоксиуретановые композиции кремнийорганического каучука СКНТ-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. Однако, отмечается также повышение прочности при растяжении в композициях E-5Si, EU5-5Si и EU5-10Si, что объясняется химическим взаимодействием в системе и формированием дополнительной сетки химических связей.

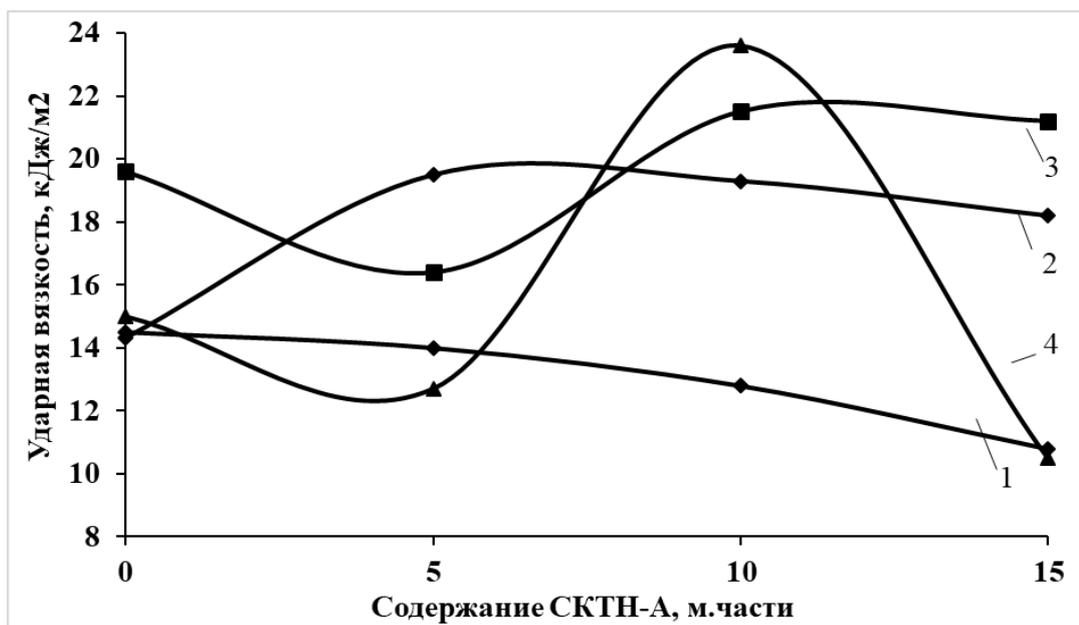


Рис. 3.14- Зависимость ударной вязкости композиций на основе ЭД-20 от содержания СКНТ-А: 1 – E, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

Установлено, что ударная вязкость заметно возрастает при введении в эпоксидную матрицу ТИТФ и СКНТ-А (рис. 3.14). Значения ударной вязкости возрастают с включением ТИТФ в системы из-за их гибкости и упругого поведения. Значения ударной вязкости дополнительно улучшаются в системах из силиконовых компонентов благодаря упругой и последующей способности рассеивания силоксана. Например, ударопрочность немодифицированного E составляет 14.5 кДж/м^2 , модифицированный EU5 составляет 19.6 кДж/м^2 , а для 10% силиконовой модифицированной системы EU5-10Si она составляет 21.5 кДж/м^2 .

Влияние СКНТ-А на свойства эпоксиуретновых связующих проявляется и в зависимости деформации полученных композиций от приложенной нагрузки (рис. 3.15).

Введение ТИТФ и СКНТ-А в ЭД-20 повышает удлинение в модифицированных системах в 2 раза. Эта тенденция объясняется как пластифицирующим эффектом, так и образованием гибкой сетки химических связей. Образцы с ТИТФ и СКНТ-А обладают большим удлинением (по сравнению с немодифицированной ЭД-20), что позволяет достичь высоких значений нагрузки до разрушения образцов.

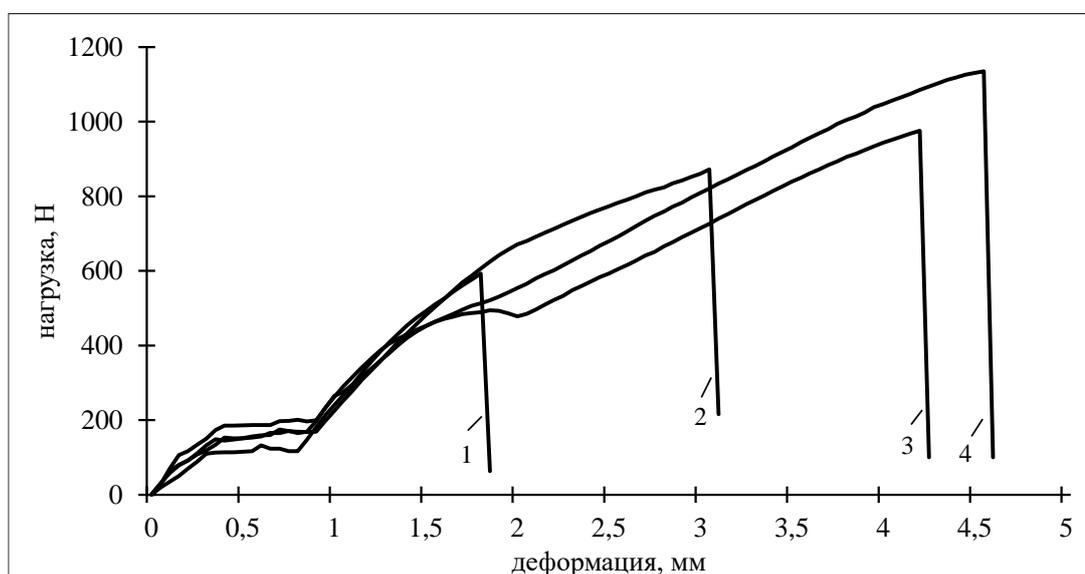


Рис. 3.15- Динамометрические кривые растяжения образцов на основе эпоксидных связующих: 1 – Е, 2 – EU3-10Si, 3 – EU5-10Si, 4 – EU7-10Si.

Данные, полученные термомеханическим методом, хорошо согласуются с физико-механическими исследованиями и данными динамометрического анализа (рис. 3.16-17).

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

Как видно из рисунка 3.16, введение ТИТФ (5 – 15 м.ч.) в немодифицированную эпоксидную смолу ЭД-20 (Е) снижает температуру стеклования систем (T_c). Например, полученные значения T_c для

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

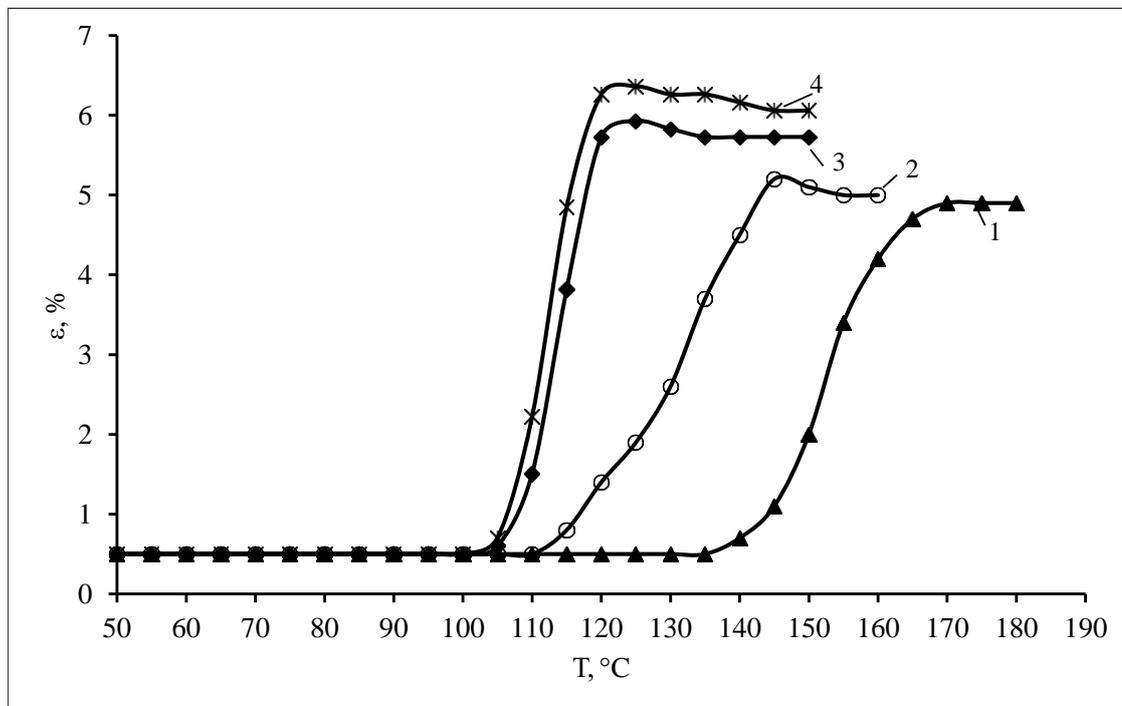


Рис. 3.16- Термомеханические зависимости образцов на основе эпоксиуретановых связующих: 1– E, 2 – EU3, 3 – EU5, 4 – EU7.

Введение СКТН-А в эпоксиуретановые связующие приводило к повышению значения T_c и деформации (рис. 3.17).

Значения T_c , полученные для композиций EU5-5Si, EU5-10Si, EU5-15Si, соответственно равны 107, 122, 118 °С, а для системы без СКТН-А (EU5) T_c составляет 106 °С. Это результаты связаны с взаимодействием в системе эпоксиуретановая смола – кремнийорганический каучук. Плотность сшивки 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/см³.

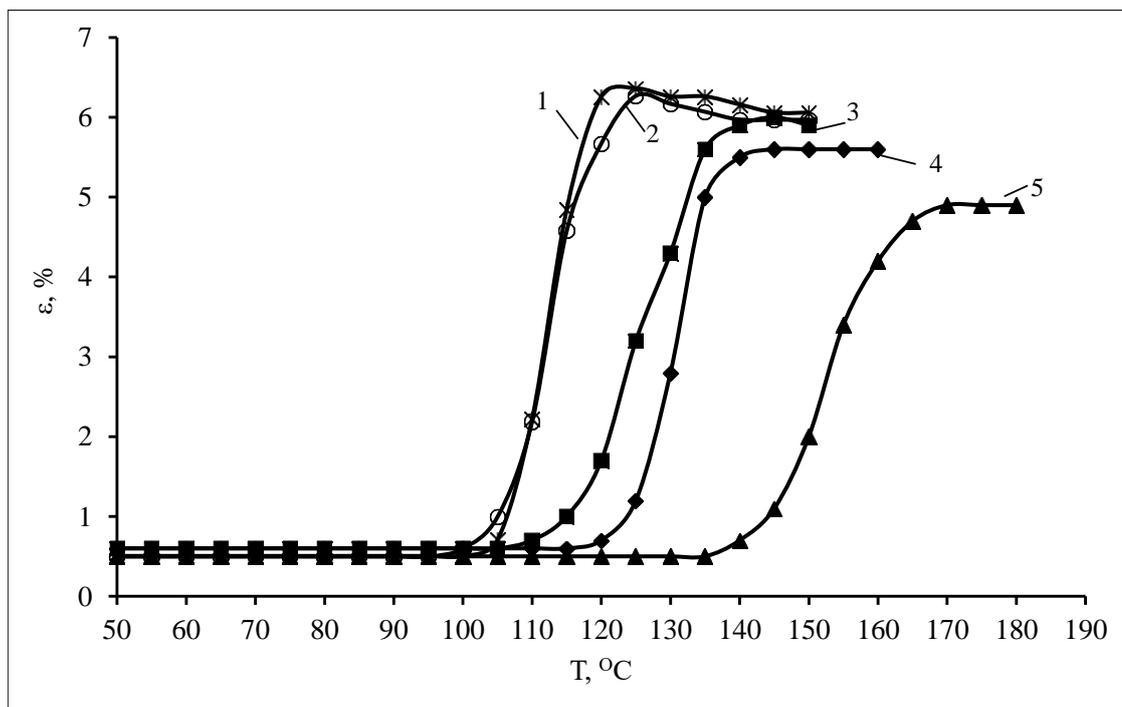


Рис. 3.17- Термомеханические зависимости образцов на основе эпоксиуретановых связующих, модифицированных СКТН-А:

1 – EU5-15Si, 2 – EU5-5Si, 3 – EU5-15Si, 4 – EU5-10Si, 5 – Е.

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.

Таким образом, на основании полученных результатов был выбран состав EU5-10Si, обладающий наилучшей адгезионной прочностью, прочностью при разрыве, ударной вязкостью, температурой стеклования. Данный состав представляет интерес для создания композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

3.2 Исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых полимеров.

В данной части работы проведено обширное исследование структуры и термомеханических свойств и морфологии полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций, а также оценка их стойкости к действию химических сред.

3.2.1 Изучение процесса отверждения полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.

Для отработки технологии получения материалов на основе эпоксидных олигомеров важным является изучение процесса отверждения. Поэтому в работе было проведено исследование реокинетики структурирования модифицированных эпоксидных систем. Первую стадию процесса отверждения – гелеобразование – удобно исследовать методом вискозиметрии.

Были получены зависимости вязкости от времени отверждения для исходной и модифицированных систем при температуре отверждения 80 °С, на которых отмечается снижение индукционного периода в композициях EU и EU-Si, что объясняется химическим взаимодействием в системе и формированием дополнительной сетки химических связей (рис. 3.18).

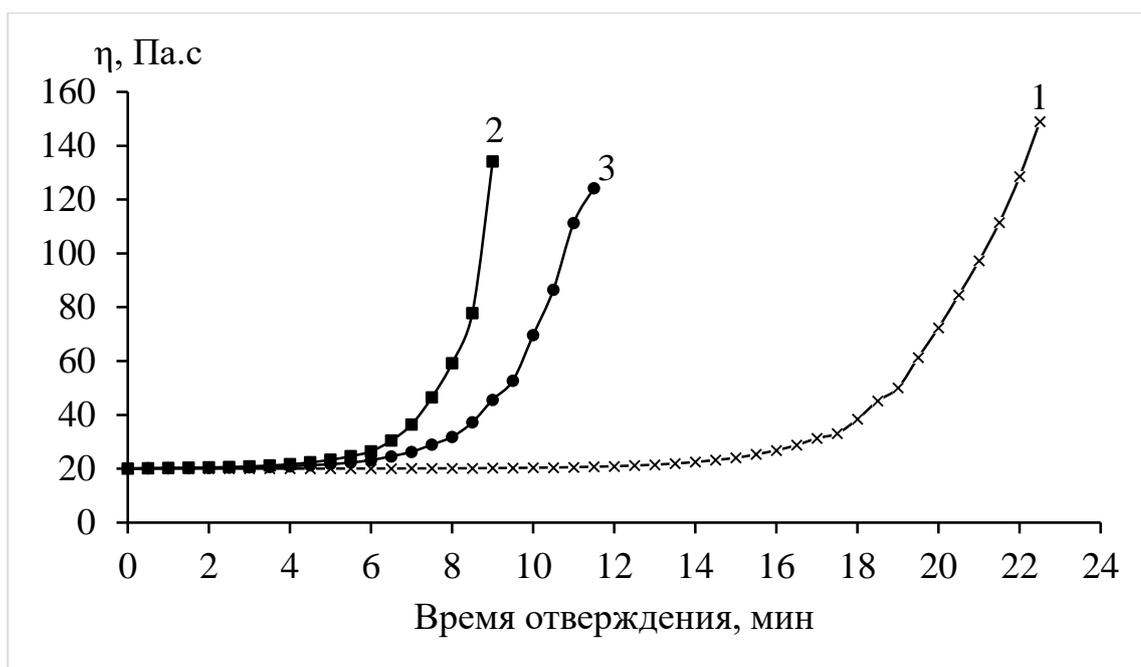


Рис.3.18- Зависимость вязкости композиции от времени отверждения при температурах 80 °С: 1 – E; 2 – EU5; 3 – EU5-Si10

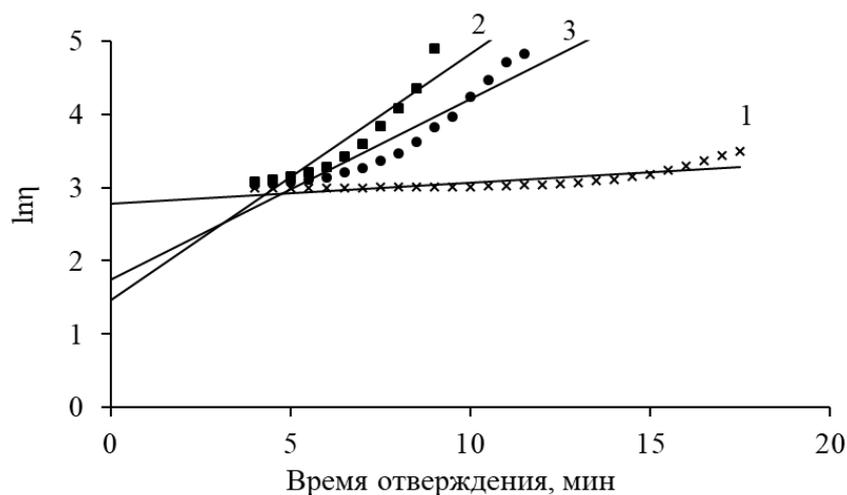


Рис.3.19- Зависимость натурального логарифма вязкости от времени отверждения композиции : 1 – E; 2 – EU; 3 – EU-Si

Как видно из рис.3.19, для всех изученных систем изменение вязкости от времени отверждения может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением (3.1):

$$\eta = \eta_0 \exp(kt), \quad (3.1)$$

где η_0 – начальная вязкость; k – константа нарастания вязкости.

Время гелеобразования определяли экстраполяцией к нулю зависимости $1/\eta = f(t)$ на заключительной стадии отверждения (рис. 3.20).

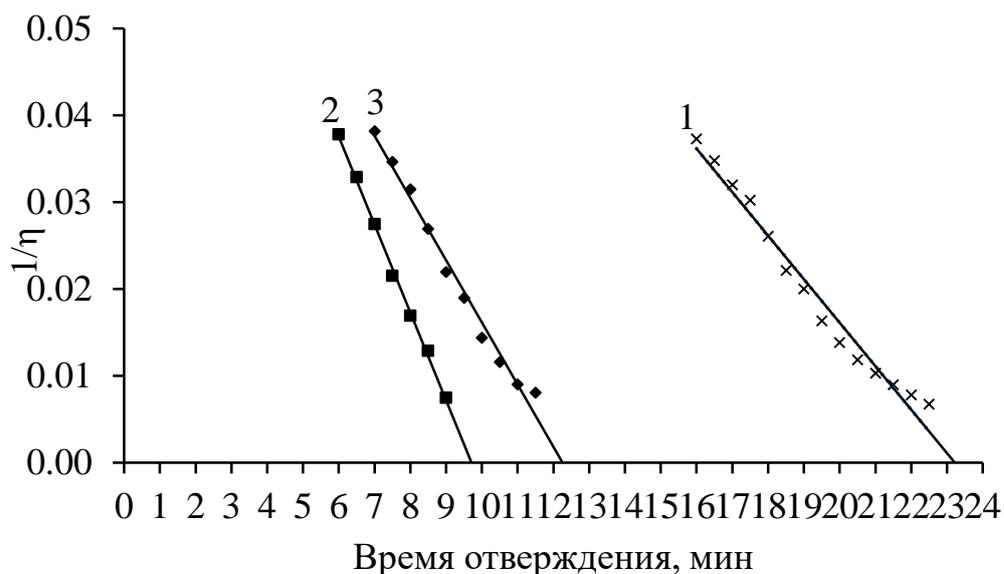


Рис.3.20- Определение времени гелеобразования композиции при отверждении 80⁰C: 1 – E; 2 – EU; 3 – EU-Si

Установлено, что время гелеобразования модифицированных эпоксиуретановых композиций значительно снижается: 23 мин – для начальной композиции E; 10 мин – для EU и 12 мин – для EU-Si.

Кинетику отверждения эпоксидных композиций исследовали методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности пика при 915 см^{-1} , характерного для эпоксидных групп. В качестве эталона использовали интегральную интенсивность пика при 1608 см^{-1} , отнесенную к аналогичной величине пика ароматического кольца (рис.3. 21).

Степень превращения эпоксидных групп рассчитывали по уравнению (3.2) для отвержденных и неотвержденных образцов:

$$\alpha = 100 \times \left[1 - \frac{(A_{915}/A_{1608})_t}{(A_{915}/A_{1608})_{t_0}} \right], \quad (3.2)$$

где α – степень превращения, %; A_{915} – площадь пика 915 см^{-1} ; A_{1608} – площадь пика 1608 см^{-1} ; t – время реакции, мин; t_0 – начальный момент реакции.

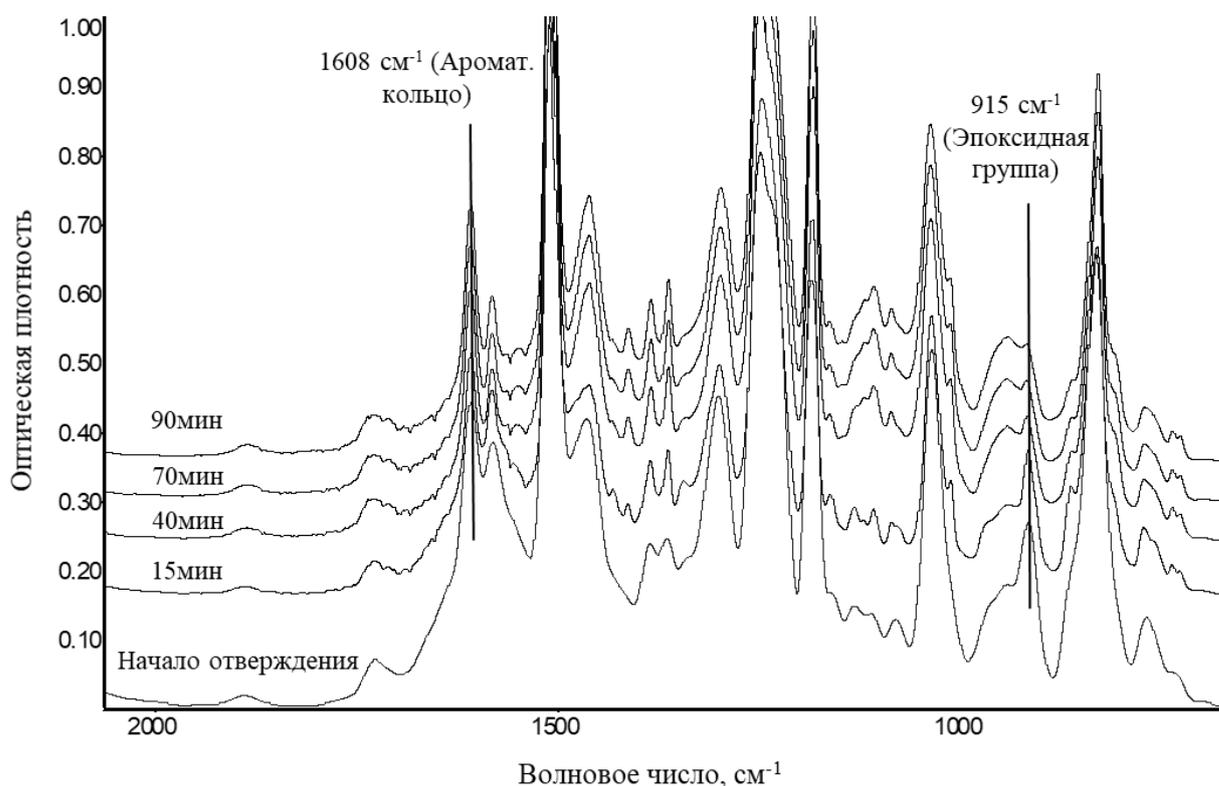


Рис.3.21- Спектры ИК системы EU в процессе отверждения

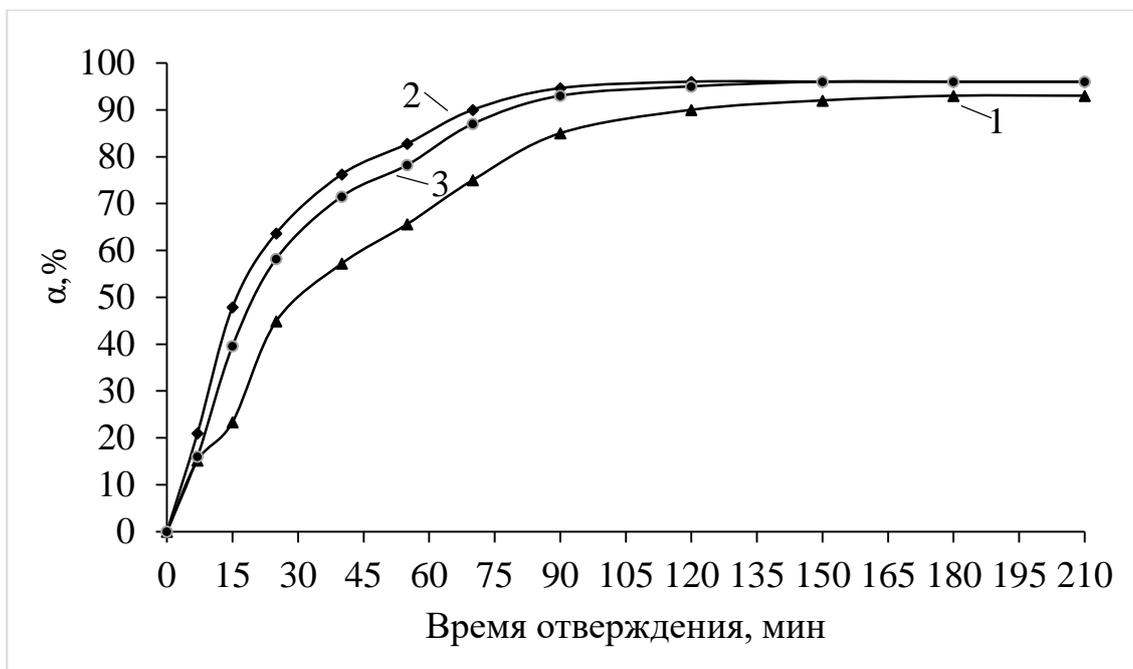


Рис.3.22- Изменение степени превращения композиций в процессе отверждения: 1- E; 2- EU5; 3- EU5-10Si

Из полученных результатов видно, что степень конверсии эпоксидных групп существенно зависит от присутствия как ТИТФ, так и СКНТ-А (рис. 3.22). Так, в эпоксиуретановых композициях EU степень конверсии эпоксидных групп выше, чем в немодифицированной смоле ЭД-20 (E), а введение СКНТ-А приводит к некоторому уменьшению степени превращения по сравнению с EU-олигомером, вероятно, вследствие того, что каучук препятствует взаимодействию изофорондиаминa с ЭД-20.

3.2.2 Изучение термических свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.

Исследование релаксационных процессов показало (рис.3.23), что наименьшая величина модуля упругости E соответствует эпоксиуретановым композициям, модифицированным кремнийорганическим каучуком (EU-Si), подтверждая тем самым пластификационный эффект связей Si-O-Si. Эпоксиуретановые системы имеют максимальное значение модуля упругости, которое объясняется увеличением плотности сшивки в этих композициях.

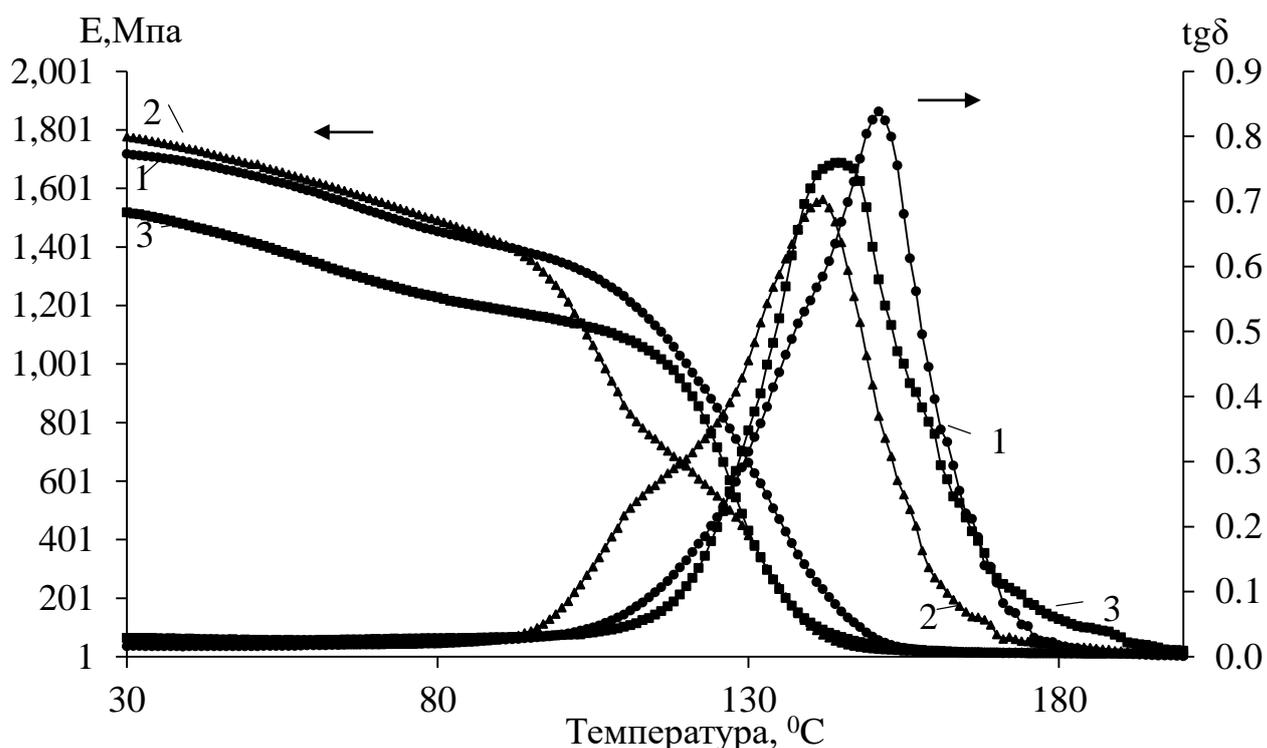


Рис.3.23- Температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь композиций: 1- E; 2- EU; 3- EU-Si

Из рисунка 3.23 также видно, что тангенс угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) для немодифицированной композиции (смола ЭД-20) проходит через выраженный максимум при 152°C , что соответствует температуре стеклования (T_g) отвержденной системы. Эпоксипуретановая композиция имеет гибкую цепь и более низкую температуру стеклования (141°C). В случае систем EU-Si, содержащих кремнийорганический каучук, сдвиг T_g происходит в сторону более высоких значений по сравнению с эпоксипуретановыми системами EU, что объясняется, вероятно, образованием Si–O–Si-связей в матрице. Кроме того, для $\text{tg}\delta$ систем EU-Si наблюдается широкий пик, который, как правило, указывает на увеличение демпфирующих свойств материала.

Термическая стабильность исследуемых модифицированных эпоксидных композиций, представлены в таблице 3.2.

Как видно из таблицы 3.2 и рисунка 3.24, включение полиуретановых звеньев в эпоксидную смолу несколько снижает термическую стабильность

систем. Это можно объяснить наличием термически слабой уретановой связи в эпоксидной основной цепи, которая уменьшает тепловую энергию, необходимую для достижения такой же потери веса в процентах, что и для немодифицированной эпоксидной системы.

Таблица 3.2- Потеря массы и изменение водопоглощения образцов разработанных композиций

Композиция	Температура изменения массы образцов, °С				Водопоглощение, %
	на 10%	на 30%	на 50%	на 80%	
Е	347	369	385	448	0,095
EU	342	365	381	455	0,125
EU-Si	355	373	387	490	0,085

Примечание. Количество каучука в композиции EU-Si составляло 10 мас. ч.

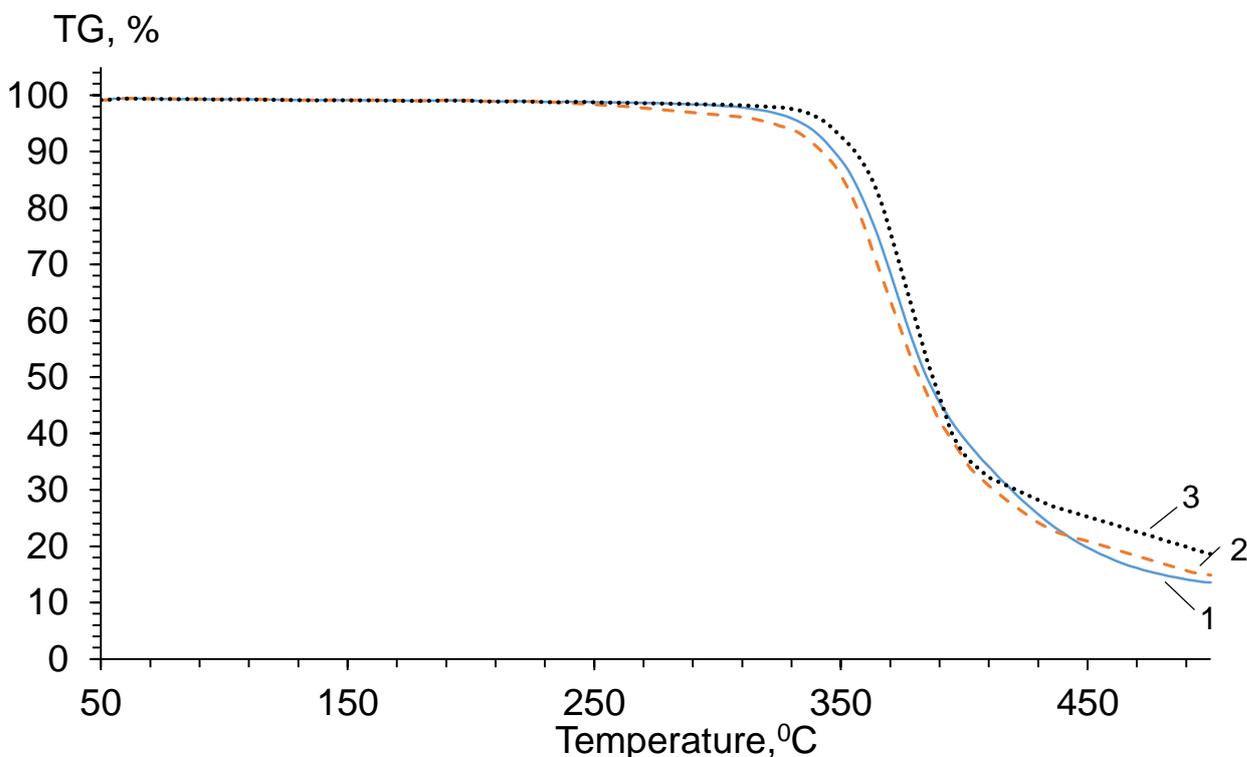


Рис.3.24- Термограммы ТГА: 1- Е; 2- EU и 3- EU-Si

Однако, введение кремнийорганического каучука в EU-олигомер в количествах от 10 м.ч. приводит к повышению термической стабильности системы, что можно объяснить образованием термически стабильных силоксановых связей: снижение массы на 10 % для композиции EU-Si – при 355°C, для композиции EU – при 342°C. Также отмечено, что введение кремнийорганического каучука в количестве 10 м.ч и более, без расслоения системы, возможно в случае эпоксиуретановой матрицы.

3.2.3 Исследование морфологии и гидрофобности полисилоксаносодержащих эпоксиуретановых композиций.

Для исследования морфологии поверхности модифицированных эпоксидных систем применяли метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис.3.25):

СЭМ-микрофотографии поверхности немодифицированной эпоксидной смолы, показывают гладкую, стеклообразную и однородную микроструктуру без какой-либо пластической деформации (рис.3.25.1). Поверхности, модифицированные полиуретаном EU5 почти аналогичны системам E и имеют однородную морфологию благодаря эффективному взаимодействию полиуретана и эпоксидной смолы (рис.3.25.2). Поверхности полисилоксаносодержащих эпоксиуретановых матриц EU5-5Si; EU5-10Si имеют однородную микроструктуру без особых пластических деформаций (рис.3.25.3-4). Примечательно, что мы не наблюдаем агломерацию частиц каучука даже при содержании СКНТ-А 10 м.ч. Равномерное распределение частиц каучука в матрице обусловлено вероятно тем, что СКНТ-А ковалентно связана с эпоксидной цепью уретановыми связями и АГМ-9. Можно отметить, что это является результатом улучшения совместимости между кремнийорганическими каучуками и эпоксидными смолами, и отличаются от результатов, описанных в работах [117, 118], в которые не использовались уретановые модификаторы. С другой стороны, СЭМ-микрофотография поверхности полисилоксаносодержащих эпоксиуретановых матриц EU5-15Si показала

наличие гетерогенной морфологии (рис.3.25.5). Показано появление сферических доменов СКНТ-А с диаметром от 1 до 4 мкм, которые были равномерно распределены по всей непрерывной матрице EU.

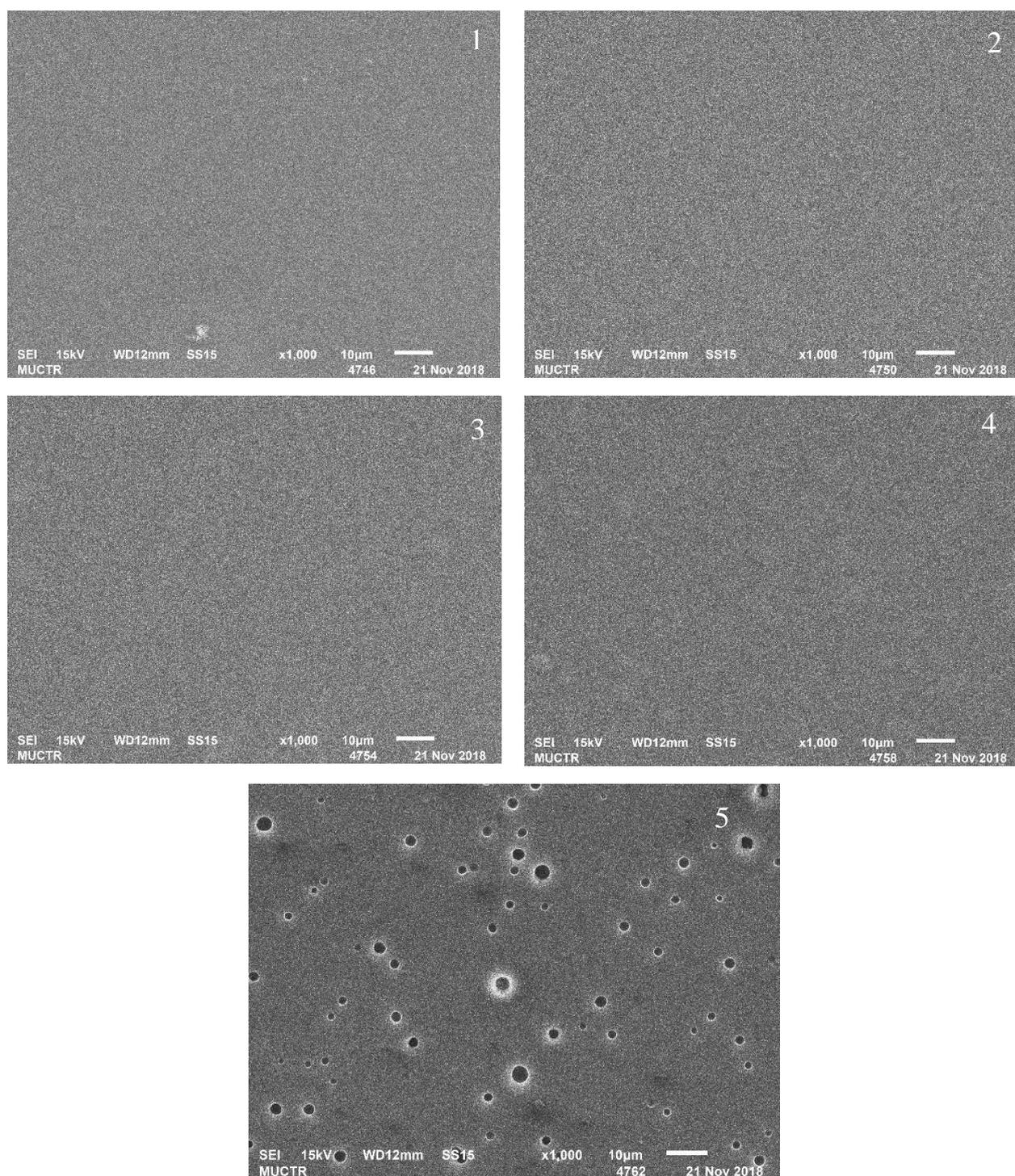


Рис.3.25- СЭМ-изображение поверхности образцов 1- E; 2- EU; 3- EU5-5Si; 4- EU5-10Si и 5- EU5-15Si.

Кинетика выделения новых фаз в отверждающихся эпоксидных системах зависит в значительной степени от скорости диффузии макромолекул в расплаве. Характер микроструктуры в расслаивающихся полимерах зависит от многих факторов, и нахождение путей управления их структурой будет способствовать улучшению характеристик эпоксидных материалов и созданию новых композиций с новыми свойствами.

Для оценки гидрофобности модифицированных эпоксидных смол был измерен краевой угол смачивания водой покрытий на их основе, нанесенных на металлическую подложку. На рисунке 3.26 представлены результаты исследований.

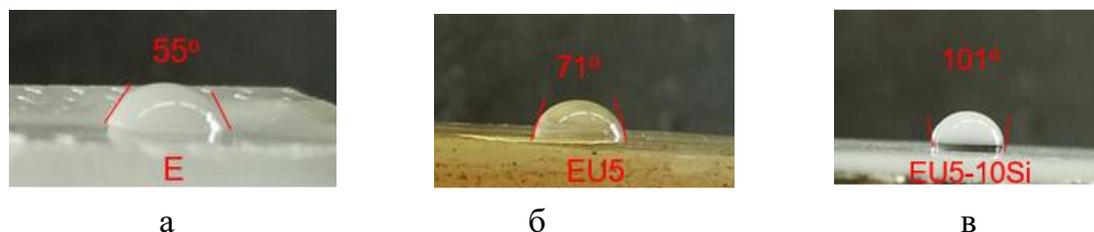


Рис.3.26- Значения краевого угла смачивания водой покрытий на основе ЭД-20: а) E, б) EU5, в) EU5-10Si.

Как видно из рисунка наблюдаются краевые 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 E и EU. Данное наблюдение можно объяснить тем, что гибкие цепи СКНТ-А оказывают влияние на шероховатость поверхности. Кроме того, концевые группы макромолекул СКНТ-А направлены к воздушной фазе, тем самым повышая гидрофобность поверхности.

3.2.4 Исследование химической стойкости полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.

Испытание на стойкость к действию химических сред проводили в соответствии с ГОСТ 12020-72. Изучалось изменение ударной вязкости отвержденных образцов E; EU и EU-Si после выдерживания в течение 7 дней в агрессивной среде. Из рисунка 3.27 видно, что повышение ударной вязкости

наблюдается у всех композиций после выдержки как в кислой, так и в щелочной среде. В солевом растворе ударная вязкость повышается только для композита EU-Si (на 3%), в остальных случаях она понижается (9% для E и 13% для EU). Такое поведение можно объяснить стойкостью эпоксиаминных композитов к кислой и основной средам. В солевом растворе эффект достигается за счет модификации силиконовым составом.

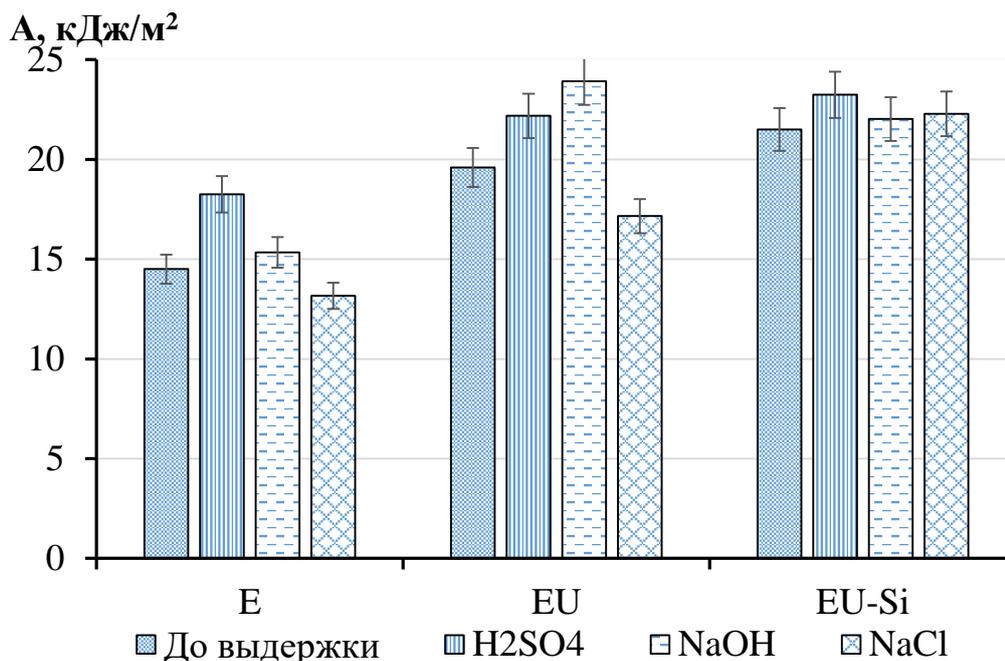


Рис.3.27- Изменение ударной вязкости после выдержки образцов в химических средах

Стойкость композитов к действию агрессивных сред определяется также по изменению их массы после выдержки в данных средах.

Из рисунка 3.28а видно, что изменение массы всех композитов в кислоте меньше 10%, что говорит об устойчивости исследуемых композитов к действию кислоты, при этом степень набухания композитов EU-Si значительно меньше E и EU. Можно предположить, что при введении СКНТ-А формируются сетчатые структуры, что затрудняет диффузию кислоты внутрь полимера.

На рисунке 3.28b и 3.29 представлены кривые набухания исследуемых композитов в щелочной среде и солевом растворе, откуда следует, что степень

набухания в данных средах значительно ниже, чем в кислоте (меньше 1,2%). При этом, в щелочной среде композиты Е и ЕU после 60 дней выдержки показывают снижение массы, что, вероятно, связано с химической деструкцией.

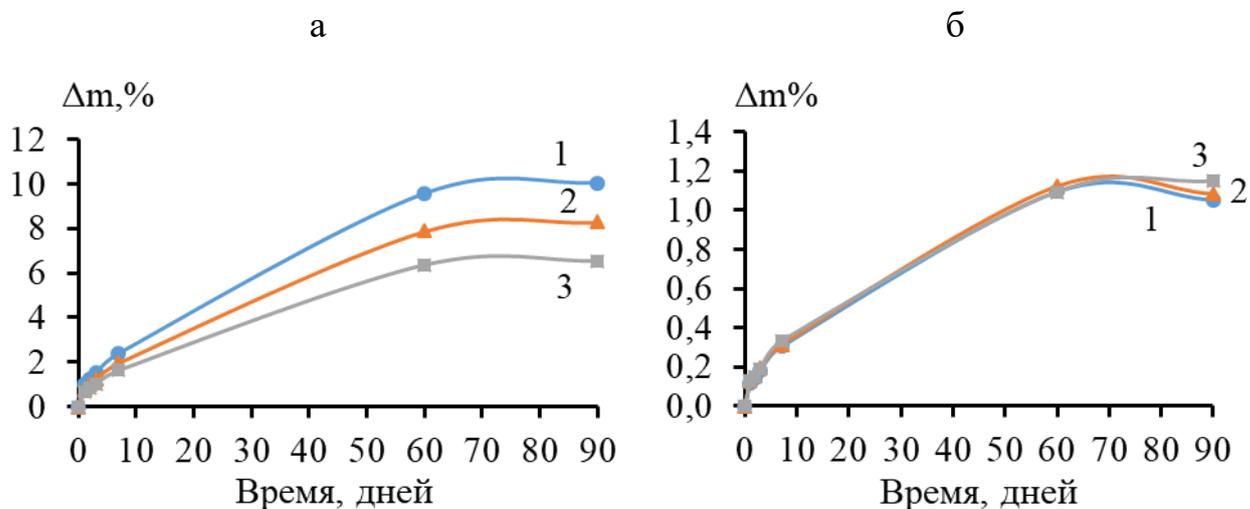


Рис.3.28- Кривые набухания композитов (1- Е; 2- EU; 3- EU-Si) в агрессивных средах: а- в растворе 10% H₂SO₄; б- в растворе 10% NaOH

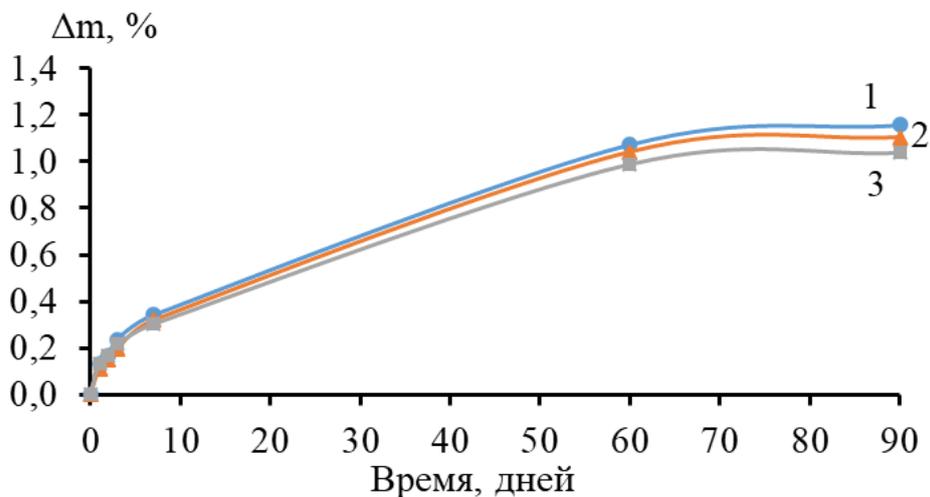


Рис.3.29- Кривые набухания композитов (1- Е; 2- EU; 3- EU-Si) в растворе 10% NaCl

При изучении водопоглощения исследуемые композиты показали невысокую степень набухания (табл.3.2). Для композитов Е; EU и EU-Si она составила после 24 часов 0,095%; 0,125% и 0,085% соответственно. Введение полиуретана в эпоксидную систему увеличивает поглощение воды. Увеличение

поглощения воды для системы, содержащей полиуретан, обусловлено полярным и гидрофильным характером полиуретановых связей. Однако, введение силикона (10 м.ч) в EU снижает поглощение воды (табл.3.2). Такое поведение может быть связано с гидрофобной природой молекулы силикона.

Таким образом, композиты E; EU и EU-Si устойчивы к действию агрессивных химических сред; EU-Si показывает наибольшую стойкость по сравнению с остальными композитами. Очевидно, это связано с сетчатой структурой и гидрофобностью поверхности композита EU-Si.

Модификация полимеров кремнийорганическими соединениями позволяет существенно расширить области их применения и удовлетворить увеличивающиеся потребности народного хозяйства в новых материалах с ценными свойствами. Поэтому изучение механизмов модификации эпоксидных связующих силоксановыми каучуками, изучение взаимосвязи структуры и свойств модифицированных полимеров представляет значительный интерес и имеет большое теоретическое и практическое значение.

3.3 Модификация полисилоксаносодержащих эпоксиуретановых олигомеров наночастицами ZnO

Нано-оксид цинка является одним из наиболее часто используемых неорганических наночастиц и многофункциональных наночастиц, используемых для производства многофункциональных нанопокровов. Он обладает высокой твердостью и низким коэффициентом преломления, гидрофобностью и превосходным рассеиванием без наличия агрегатов. В данной части работы проведено изучение влияния наночастиц ZnO на механические свойства, смачиваемость, антикоррозионные свойства и морфологию поверхности, а также структурные исследования разработанных полисилоксаносодержащих эпоксиуретановых покрытий.

Введение наночастиц ZnO в EU5-10Si осуществляли методом интеркаляции: порошкообразные наночастицы ZnO растворяли в смеси растворителей (30 мас.% этилового спирта +70 мас.% ксилола) при массовом

соотношении 8:2, чтобы вызвать набухание наноразмерных частиц в растворителе. Затем этот раствор подвергали магнитному перемешиванию со скоростью вращения 800 об/мин в течение 30 мин, затем в течение 15 минут обрабатывали ультразвуком. Растворенные наночастицы добавляли к EU-Si по массовому соотношению, показанному в таблице 3.3, и перемешивали в течение 20 мин при 1000 об/мин, затем проводили 15 мин обработку ультразвуком перед добавлением отвердителя.

Таблица 3.3- Соотношение компонентов в композиции.

Обозначение композиции	Содержание компонентов (м.ч)		
	EU5-10Si	Наночастицы ZnO	Отвердитель
EU-Si	100	0	26
EZnO ₁	100	1	26
EZnO ₂	100	2	26
EZnO ₄	100	4	26
EZnO ₆	100	6	26

Влияние внедренных наночастиц ZnO на химическую структуру полимерной матрицы отвержденного полисилоксансодержащего эпоксиуретанового олигомера изучали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры, записанные для систем EU-Si, EZnO₁, EZnO₂, EZnO₄ и EZnO₆, показаны на рисунке 3.30.

В работе [120] сообщалось, что включение наноструктур ZnO в полианиловую матрицу может показать некоторый пиковый сдвиг в ИК спектрах, а также возможно наблюдать значительные изменения интенсивности пиков. Кроме того, показано, что по мере увеличения содержания ZnO, сдвиги пиков увеличиваются.

На рисунке 3.30 показано, что включение наночастиц ZnO влияет на ИК спектры гибридной полимерной матрицы эпоксидной смолы. Видно, что

введение наночастиц ZnO приводит к повышению интенсивности пика при 558-425 см^{-1} для ZnO (рис.3.3) [119].

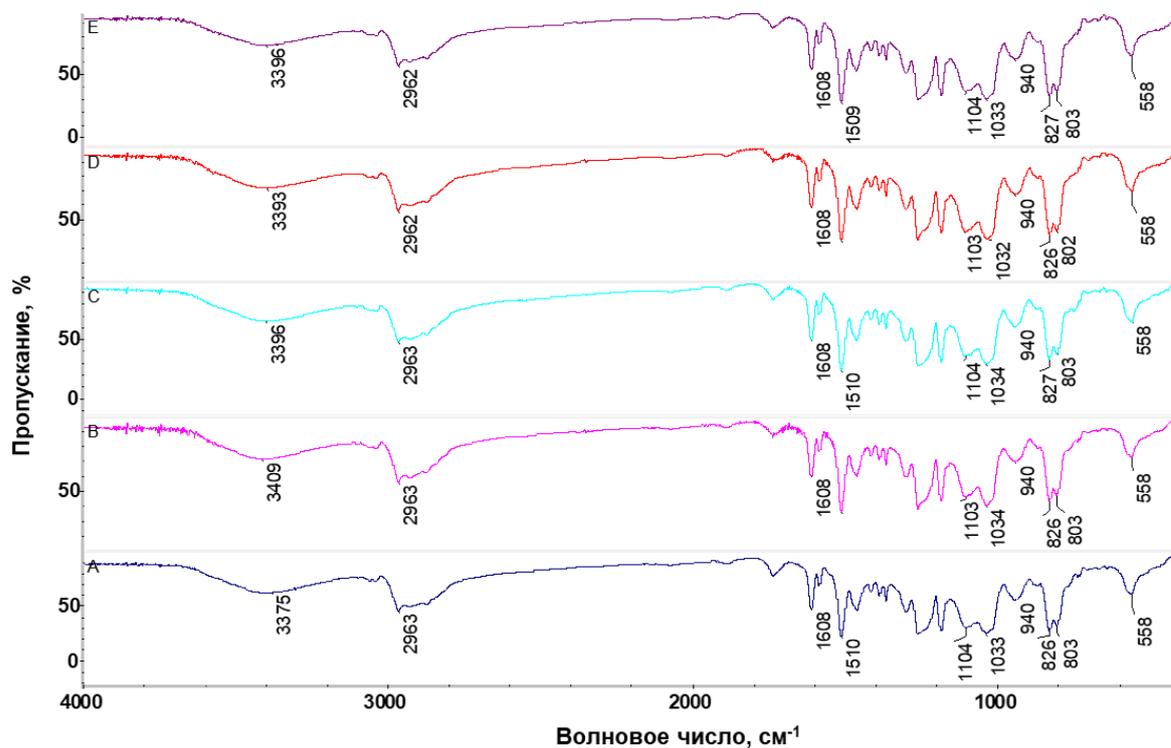


Рис. 3.30- ИК спектры отвержденных композиций: А- EU-Si; В- EZnO₁; С- EZnO₂; D- EZnO₄ и E- EZnO₆

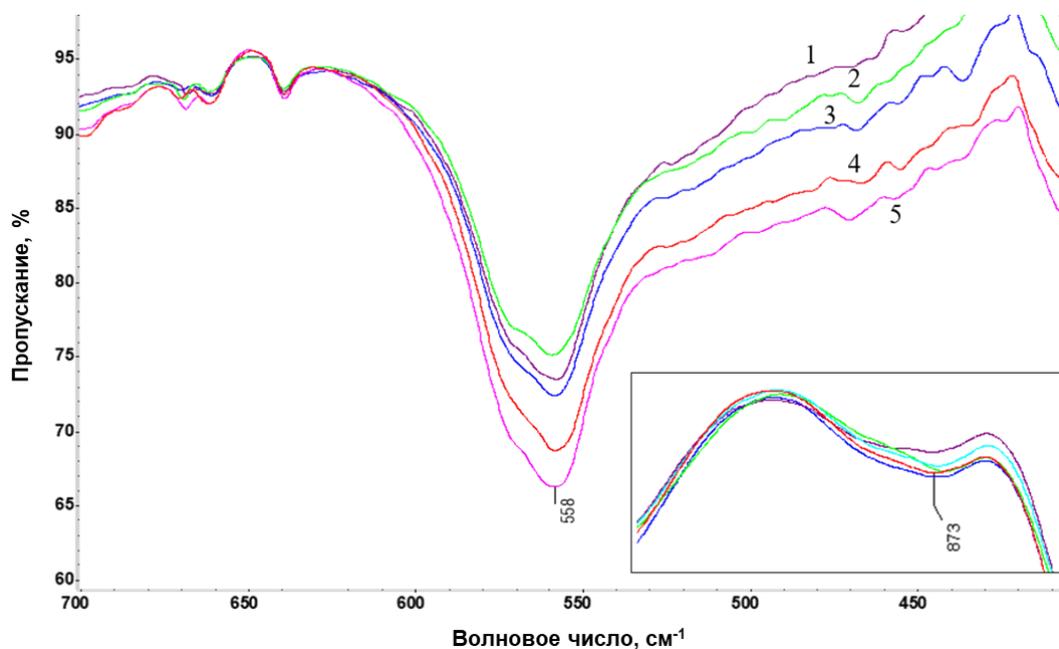


Рис.3.31- ИК спектры отвержденных композиций:

1-EU-Si; 2- EZnO₁; 3- EZnO₂; 4- EZnO₄ и 5- EZnO₆

Эффекты внедренных наноструктур ZnO наиболее ярко выражены в связях NH, Si-O-Si и Si-C [122]. При этом происходят сдвиги характерных полос – в области 3375-3410 см^{-1} для полосы OH, от 1104 см^{-1} до 1033 см^{-1} для Si-O-Si [119] и от 803 см^{-1} до 799 см^{-1} для полосы Si-C, так как содержание наночастиц ZnO увеличивается до 6 м.ч [123].

При увеличении содержания наночастиц ZnO происходит повышение интенсивности пиков: 803 см^{-1} и 1033-1104 см^{-1} и уменьшение интенсивности пика 3375-3410 см^{-1} (табл. 3.4). Следует также отметить появление пика при 873 см^{-1} для Zn-O-Si [121]. Данные наблюдения могут говорить о том, что между гидроксильными группами наночастиц ZnO и этоксигруппами АГМ-9 происходит химическая реакция.

Таблица 3.4- Интенсивность пиков ИК-спектра, вычисляющая по площади пика.

Композиция	Интенсивность пика			
	Si-C(803 см^{-1})	ZnOSi (873 см^{-1})	SiOSi (1033-1104 см^{-1})	NH-, OH- (3375-3410 см^{-1})
EZnO ₁	2,72	0,32	35,9	18,1
EZnO ₂	2,72	0.42	36,3	17,4
EZnO ₄	3,1	0.48	38,8	16,9
EZnO ₆	3,3	0.49	40,7	15,3

3.3.1 Изучение влияния наночастиц на физико- механические свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций

Результаты исследования влияния наночастиц ZnO на механические свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций представлены на рисунке 3.32. Наблюдается, что адгезионная прочность и ударная вязкость увеличиваются на 8% и 9% соответственно при содержании наночастицы ZnO в количестве 2 м.ч, а затем постепенно уменьшаются с увеличением содержания наночастиц. Улучшение ударной прочности может

быть связано с хорошей дисперсией наночастиц, что ограничивает подвижность полимерных цепей под действием внешних сил, а также хорошей межфазной адгезией между частицами и матрицей. Наблюдалось снижение ударной прочности при увеличении содержания наночастиц ZnO выше 2 м.ч. Это уменьшение может быть связано с агломерацией наночастиц и недостаточным содержанием EU-Si смолы для распределения большого содержания наночастиц ZnO. Отмечено, что адгезионная прочность была максимальной при введении 2 м.ч наночастиц, что способствует усилению антикоррозионной защиты нанокompозитных покрытий.

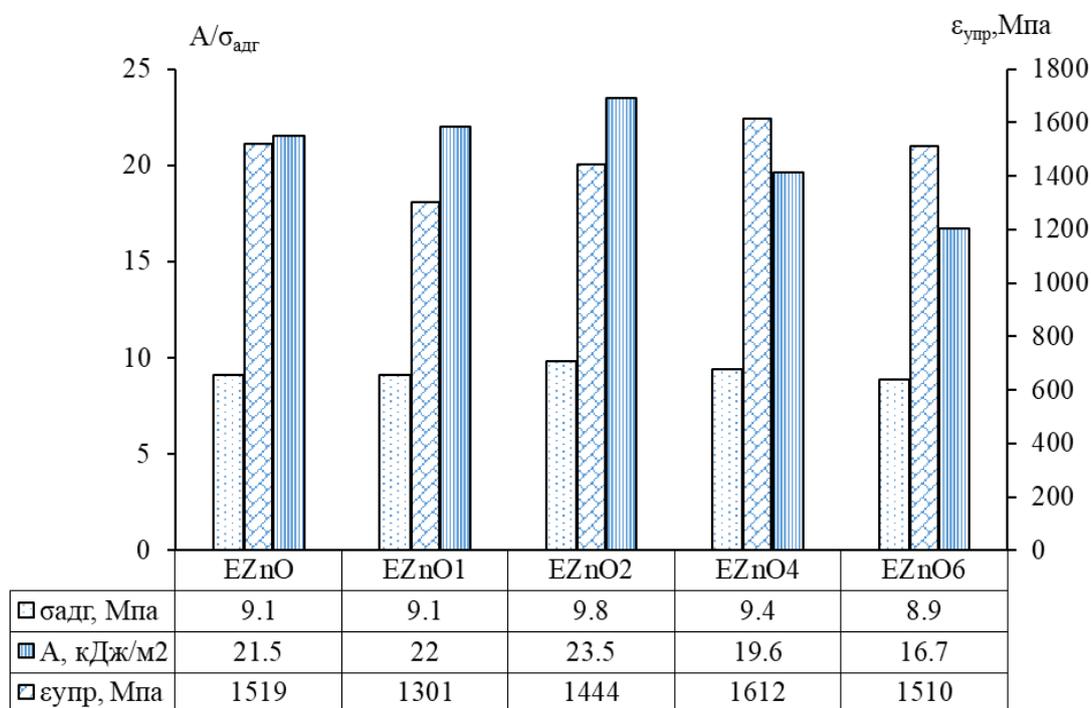


Рис. 3.32- Физико-механические свойства эпоксидных нанокompозиций

При содержании наночастиц ZnO в 1 м.ч, наблюдается снижение модуля упругости; с увеличением содержания наночастиц модуль упругости значительно повышается, что указывает на улучшение деформационно-прочностных свойств композита при более высоком содержании наночастиц ZnO.

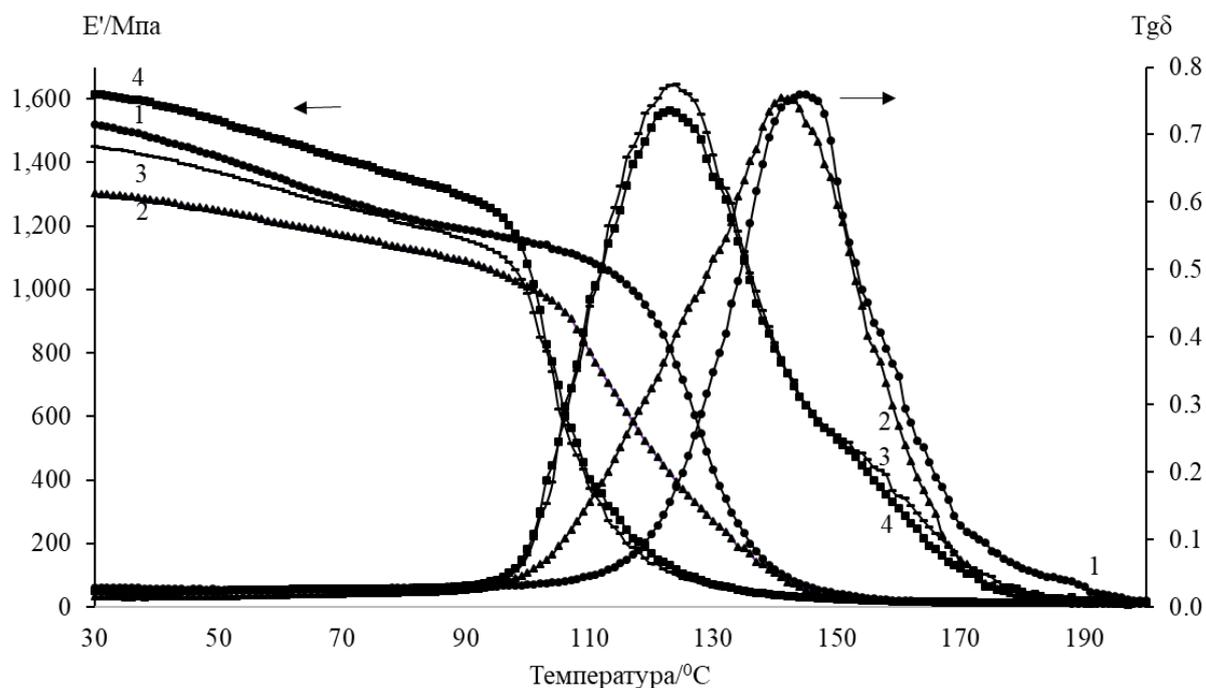


Рис. 3.33- Температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь композиций: 1- EU-Si; 2- EZnO1; 3- EZnO2; 4- EZnO4

Динамический механический анализ использовали для изучения динамических механических свойств EU-Si композиций, модифицированных наночастицами ZnO с температурным интервалом от комнатной температуры до 200°C. На рисунке 3.33 показано, что модуль накопления и $\text{tg}\delta$ являются функцией температуры. Исходя из полученного результата, показано, что T_g для модифицированной EU-Si смолы ниже на 22°C по сравнению с немодифицированной EU-Si смолой, она снизилась с 145°C до 123°C при содержании наночастиц ZnO в количестве 4 м.ч. Снижение значения T_g с увеличением содержания наночастиц ZnO связано, вероятно, с уменьшением плотности сшивания EU-Si смолы. Можно предположить, что наночастицы могут уменьшить степень отверждения композиции. Увеличение вязкости композиции, а также влияние стерических затруднений при введении наночастиц может быть причиной более низкой реакционной способности функциональных групп композиции. Снижение степени полимеризации может

привести к снижению плотности сшивания покрытия. Снижение плотности сшивания может также вызвать снижение T_g композиций.

Кроме того, наблюдали увеличение ширины пика на кривой механических потерь в стеклообразной и эластичной области наномодифицированной EU-Si смолы с повышением содержания наночастиц ZnO. В случае нанокомпозита, содержащего 2 м.ч частиц нано-ZnO, наблюдается увеличение ширины и высоты пика на кривой механических потерь, в то время как сшивание уменьшалось. Это может указывать на то, что влияние частиц минерального нано-ZnO на улучшение механических свойств нанокомпозита является более важным, чем уменьшение сшивания. Более высокий и широкий пик на кривой механических потерь объясняется гомогенным распределением наночастиц и более высокими демпфирующими свойствами эпоксидного покрытия, включающего 2 м.ч наночастиц ZnO.

3.3.2 Изучение влияния наночастиц на морфологию и гидрофобность полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций.

Измерение краевого угла смачивания водой использовали для исследования нанокомпозитных покрытий, содержащих наночастицы ZnO. Для немодифицированных эпоксидных покрытий угол смачивания составляет 55° (рис.3.34) что указывает на гидрофильный характер поверхности покрытий. При этом для достижения улучшенной гидрофобной твердой поверхности необходимо учитывать два основных фактора. Во-первых, химический состав играет важную роль в повышении гидрофобности поверхности: выше было показано, что краевой угол смачивания увеличивается при введении кремнийорганического каучука СКНТ-А в эпоксидную матрицу.

Во-вторых, улучшение гидрофобности покрытия может быть непосредственно связано с увеличением шероховатости поверхности, что, в свою очередь, вызвано включением наночастиц ZnO в EU-Si матрицу [124]. Наиболее выраженный эффект наблюдали для образца с 2 м.ч наночастиц ZnO, где проявлялся наибольший краевой угол (117°) среди покрытий, разработанных

в настоящем исследовании. С другой стороны, когда концентрация наночастиц ZnO превышает 2 м.ч, гидрофобность поверхности уменьшается, что может быть обусловлено склонностью наночастиц к образованию агрегатов при их высокой концентрации [125].

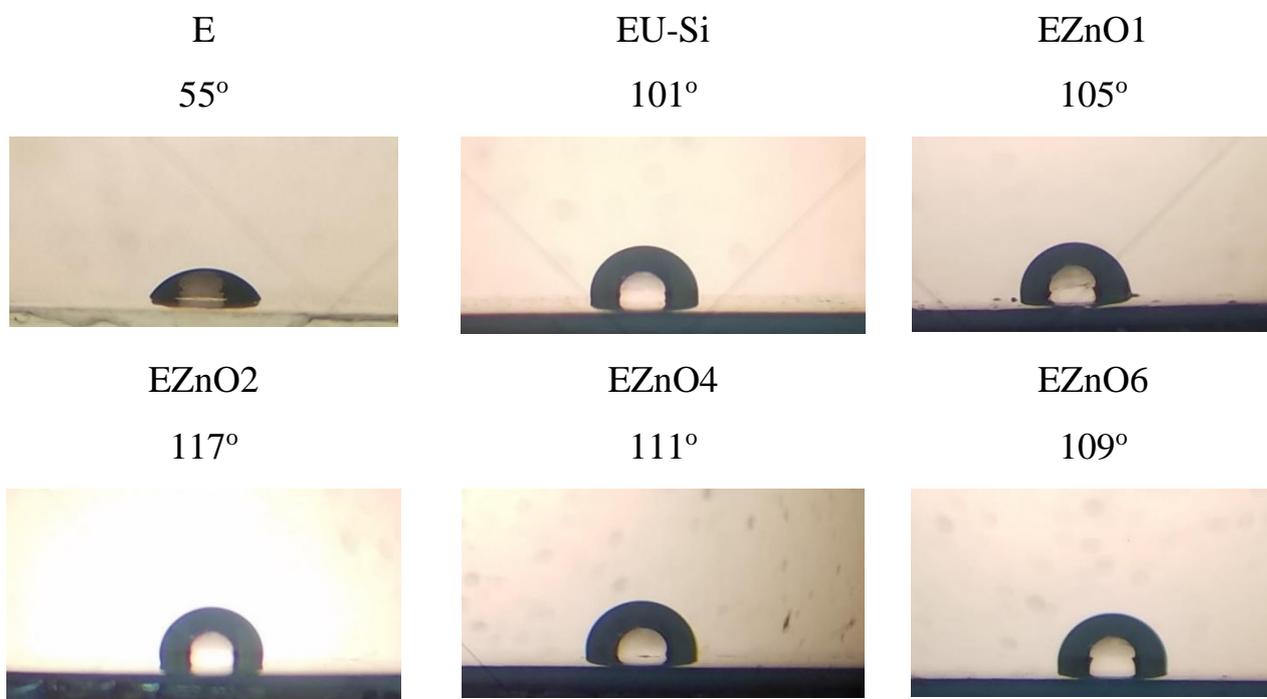


Рис.3.34- Значения угла смачивания водой покрытий на основе модифицированных эпоксидных смол и наночастиц ZnO.

Увеличение гидрофобности при введении оксида цинка в EU-Si-матрицу достигается за счет образования воздушных карманов между водой и поверхностью.

Широко известно, что на смачиваемость поверхности покрытия влияет поверхностная микроструктура и шероховатость, которые могут быть легко изучены методом СЭМ. На рисунке 3.35 приведены СЭМ-изображения поверхности образцов эпоксидной смолы, модифицированной силиконом, и нанокомпозитов, содержащих ZnO.

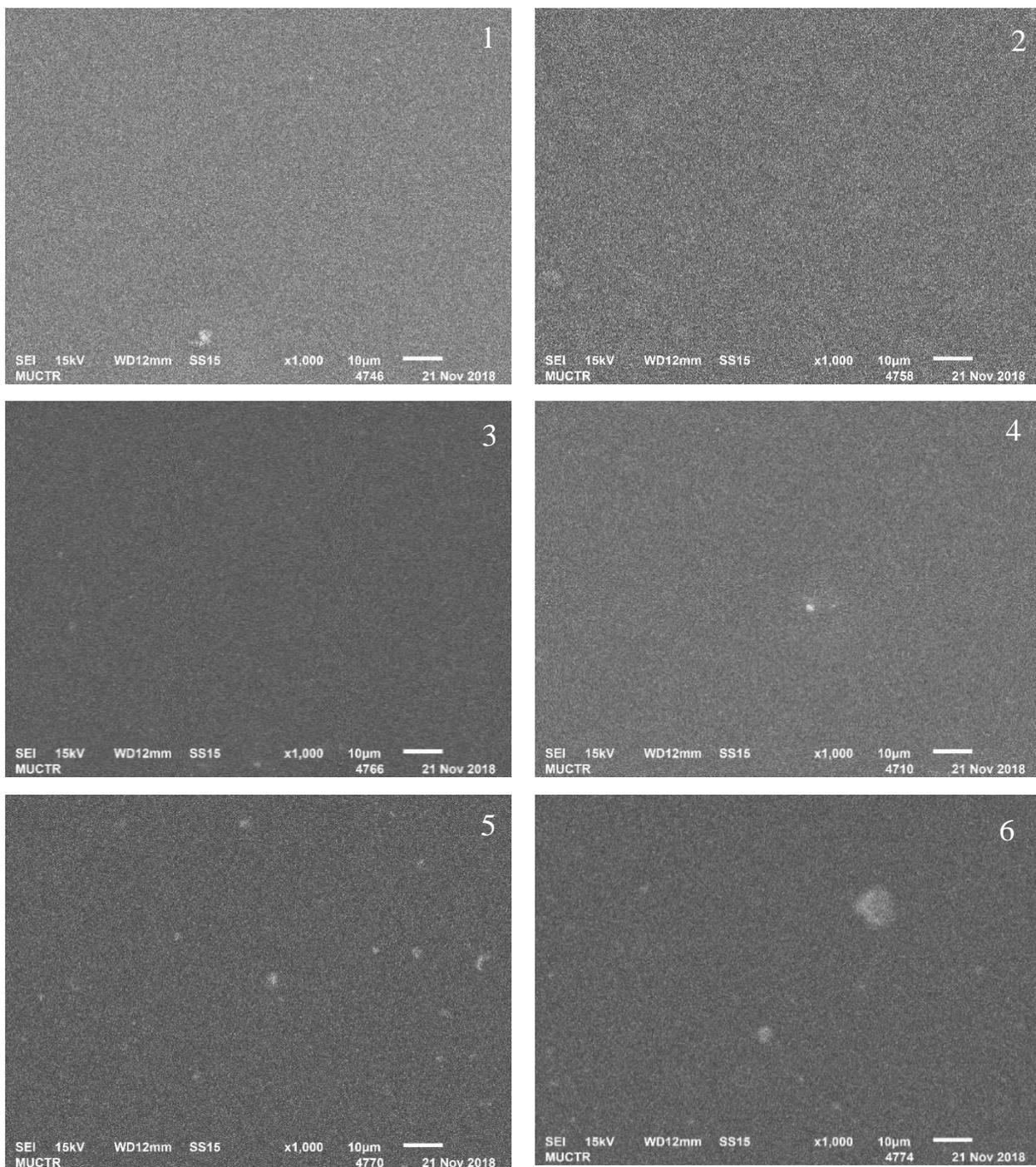


Рис.3.35- СЭМ-изображения поверхности образцов композитов 1- E; 2- EU-Si; 3- EZnO₁; 4- EZnO₂; 5-EZnO₄ и 6 – EZnO₆

Немодифицированные эпоксидные покрытия (рис.3.35.1) имеют гладкую поверхность, обуславливающую их гидрофильность, что подтверждается величиной угла смачивания. В этой связи, для повышения шероховатости поверхности, краевого угла контакта и гидрофобности, необходимо введение

дополнительных компонентов в композицию. Изменение морфологии можно проследить на СЭМ-изображениях (рис.3.35.2) поверхности эпоксидной смолы, модифицированной силиконом. Это наблюдение подтверждает существование сшивающей структуры эпоксидной смолы, модифицированной системой СКНТ-А.

Влияние наночастиц ZnO на повышение поверхностной гидрофобности было подтверждено методом СЭМ (рис.3.35.3-6). Снимки поверхности образцов с содержанием наночастиц ZnO в количестве 1- 2 м.ч (рис.3.35.3-4) показывают, что наночастицы ZnO равномерно диспергированы в полимерной матрице. При содержании наночастиц больше 2 м.ч, появлялись агломераты частиц (рис.3.35.4-6).

3.3.3 Изучение влияния наночастиц на антикоррозионные свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых покрытий.

В настоящем разделе рассматриваются антикоррозионные свойства нанокompозитных покрытий. На рисунке 3.36 показана величина поглощения воды покрытиями; минимальное водопоглощение покрытий наблюдается при высоком содержании наночастиц ZnO. Это может быть связано с тем, что при повышенном содержании наночастиц ZnO образуются более сшитые структуры. Включение наночастиц ZnO в эпоксидные смолы обеспечивает целостность и долговечность таких покрытий. Функционирование наночастиц также предотвращает дезагрегацию эпоксидной смолы во время отверждения, что приводит к более однородному покрытию. Более того, наночастицы ZnO действуют как мостики, связывая большее количество молекул, что приводит к уменьшению общего свободного объема и к увеличению плотности и жесткости сшивки.

Для изучения влияния наночастиц на антикоррозионные свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых покрытий данные покрытия выдерживали в 3,5% -ном растворе NaCl в течение 90 дней. Общий вид панелей с покрытием до и после воздействия раствора показан на рисунке 3.36. По

завершении испытаний видимых продуктов коррозии на поверхности панелей, покрываемых модифицированной пленкой (образцы «3» и «4»), не обнаружено. Покрытие «1», не содержащее наночастицы ZnO и другие добавки, показало наихудшую коррозионную стойкость, по сравнению с остальными покрытиями («2», «3», «4» и «5»), выбранными для исследования. В целом, коррозионная стойкость покрытий изменяется в следующем порядке:

$$3 > 4 > 5 > 2 > 1$$

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Водопоглощение (%)	0,085	0,079	0,067	0,065	0,064

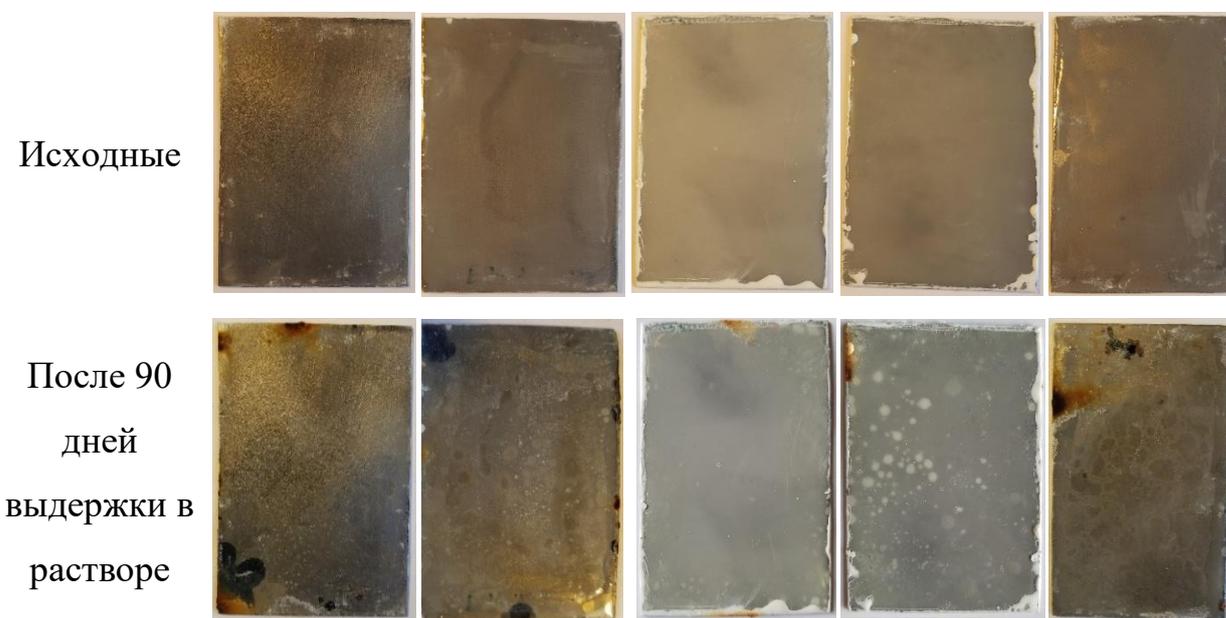


Рис.3.36- Внешний вид покрытий после 90 дней испытаний на коррозионную стойкость в 3.5% растворе NaCl: 1- EU-Si; 2- EZnO₁; 3- EZnO₂; 4-EZnO₄ и 5- EZnO₆

Таким образом, антикоррозионные свойства рассматриваемых композиций на основе эпоксидной смолы могут быть улучшены за счет введения наночастиц ZnO. При этом, повышение антикоррозионной стойкости достигается за счет следующих основных факторов. Во-первых, хорошо диспергированные в полимерной матрице наночастицы ZnO вызывают уменьшение пористости, «диффузионные пути» становятся при этом зигзагообразными, что, в свою очередь, приводит к улучшению барьерных

свойств покрытия. Во-вторых, применение наночастиц ZnO увеличивает адгезию отвержденной эпоксидной смолы к поверхности субстрата. Кроме того, физическая природа взаимодействия между наноразмерными ZnO-частицами и полимерной матрицей по сравнению с химическим взаимодействием между полимерными цепями более эффективна в улучшении устойчивости к гидролитической деградации [126].

Влияние наночастиц ZnO увеличивается по мере увеличения их содержания в количестве до 2 м.ч (2); при этом коррозионная стойкость эпоксидного покрытия является наилучшей. Увеличение содержания наночастиц вызывает их агломерацию, что приводит к ухудшению свойств, что и было показано для покрытий (4,5), которые содержат в количестве 4-6 м.ч наночастиц ZnO.

3.4 Создание и изучение свойств покрытий, полученных на основе разработанных полимеров.

3.4.1 Получение покрытий на основе разработанных полимеров

Разработанные полимеры были использованы в качестве связующих при создании покрытий, предназначенных для защиты металлических деталей от агрессивных сред.

Образцы мягкой стали, подлежащие покрытию, обезжиривали, очищали, а затем механически шлифовали абразивной бумагой (марка наждачной бумаги № 100). Для получения композиции пигмент TiO₂, ВУК 530, ВУК 2155 добавляли к связующему, смесь перемешивали в течение 20 мин с помощью смесителя. Затем добавляли необходимое количество отвердителя и растворителя, смесь перемешивали до однородного состояния. Состав покрытия для различных связующих приведен в таблице 3.5.

Таблица 3.5- Состав компонентов модифицированных эпоксидных покрытий

Компонент	Е (м.ч)	EU-Si (м.ч)	EZnO (м.ч)
ЭД-20	100		
EU5-10Si –связующее		100	
EZnO ₂ - связующее			100
Пигмент TiO ₂	25	25	25
ВУК 530	2,5	2,5	2,5
ВУК 2155	1,5	1,5	1,5
Отвердитель- Изофорондиамин	27,5	25	22
Смесь растворителей (% масс.) (40 ксилол+ 30 ацетон+ 30 бутилацетат)	50	50	50

Составленное покрытие наносили кистью на панели с обработанной поверхностью, чтобы получить однородно покрытые панели с хорошей отделкой, затем нанесенные составы отверждались.

3.4.2 Свойства полученных покрытий на основе разработанных полимеров

В настоящем разделе изучали физико-механические свойства покрытий: эластичность покрытия при изгибе (ГОСТ Р 52740-2007), определяли толщину покрытий (ГОСТ Р 51694-2000), адгезию покрытия (ГОСТ 15140-78) методом решетчатых надрезов), твердость покрытия по карандашу (ГОСТ Р 54586-2011), остаточные напряжения (ГОСТ 32207-2013). Полученные результаты приведены в таблице 3.6.

Из представленных данных видно, что добавление кремнийорганического каучука и наночастиц приводит к значительному повышению прочности при изгибе и твердости, а также к улучшению релаксационных процессов в отвержденных композициях. Наилучшими физико-механическими свойствами обладает покрытие на основе EZnO-связующего. Кроме это, при введени

наночастиц ZnO, получающиеся покрытия имеют гладкую поверхность без какого-либо разбухания и разрушения покрытия.

Таблица 3.6- Физико-механические свойства покрытий на основе эпоксидных смол ЭД-20

Свойства	Покрытия Е	Покрытия EU-Si	Покрытия EZnO
Толщина (мкм)	15-25	15-25	15-25
Прочность при изгибе (мм)	16	8	6
Адгезия	1 балл	1 балл	1 балл
Твердость	4Н	6Н	7Н
Остаточное напряжение (МПа)	4,8	3,8	3,2

Для исследования атмосферных воздействий на модифицированные эпоксидные покрытия, проведена оценка изменения цвета и пожелтения выветрившихся покрытий. Эпоксидное покрытие Е, полисилоксансодержащий эпоксиуретановый EU-Si и эпоксидсодержащий наномодифицированный EZnO подвергались ускоренному воздействию ультрафиолетового излучения в течение 20 часов. Испытания проводили в камере марки ORMALAB (Италия), снабженной лампой, излучающей волны в диапазоне 290-320 нм. Интенсивность облучения составляла около 500 Вт/м². Коэффициенты пропускания облученных гибридных покрытий измеряли с помощью УФ-видимого спектрофотометра, а желтый индекс цвета (ЖИ) можно рассчитать по следующему уравнению 3.3 [92,127]:

$$\text{ЖИ} = 100 \frac{(T_{420} - T'_{420}) - (T_{680} - T'_{680})}{T_{580}} (\%), \quad (3.3)$$

где T₄₂₀ и T'₄₂₀ - коэффициенты пропускания при 420 нм до и после облучения гибридных покрытий; T₆₈₀ и T'₆₈₀ - коэффициенты пропускания при 680 нм до и после облучения гибридных покрытий; T₅₈₀ представляет собой коэффициенты пропускания при 580 нм перед облучением гибридных покрытий.

Желтый индекс (ЖИ) - это спектрометрические данные, которые используются для описания любого изменения цвета от прозрачного (белого) тестового образца в сторону желтого.

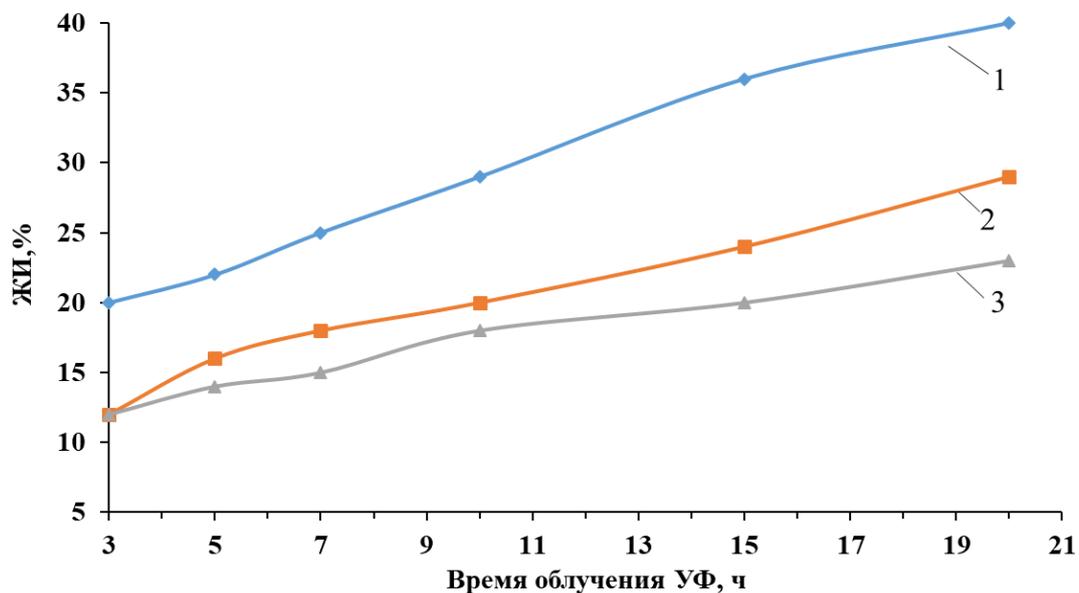


Рисунок 3.37 – Влияние состава покрытия на стойкость к ультрафиолетовому излучению гибридных покрытий: 1- покрытие E; 2- покрытие EU-Si; 3- покрытие EZnO

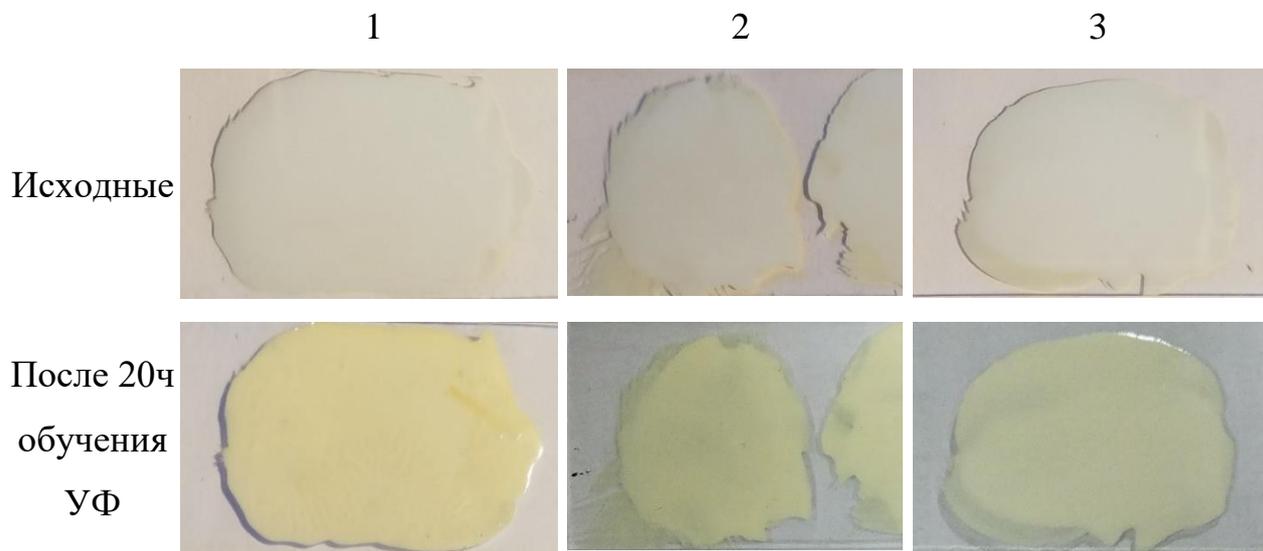


Рис.3.38- Изменение цвета и пожелтения покрытий после 20 ч воздействия УФ-излучения: 1- покрытие E; 2- покрытие EU-Si; 3- покрытие EZnO

Результаты изменения цвета и индекса желтизны оценивали после 20 часов воздействия ультрафиолетового излучения. Обесцвечивание, наблюдаемое у

эпоксидных смол при выветривании, связано с образованием структуры хинон-метид и подтверждено во многих цитируемых исследованиях как с помощью инфракрасного, так и ультрафиолетового анализа [128]. Степень устойчивости к атмосферным воздействиям для эпоксидного и модифицированного эпоксидного систем, определяли путем оценки изменения цвета и желтого индекса во время воздействия.

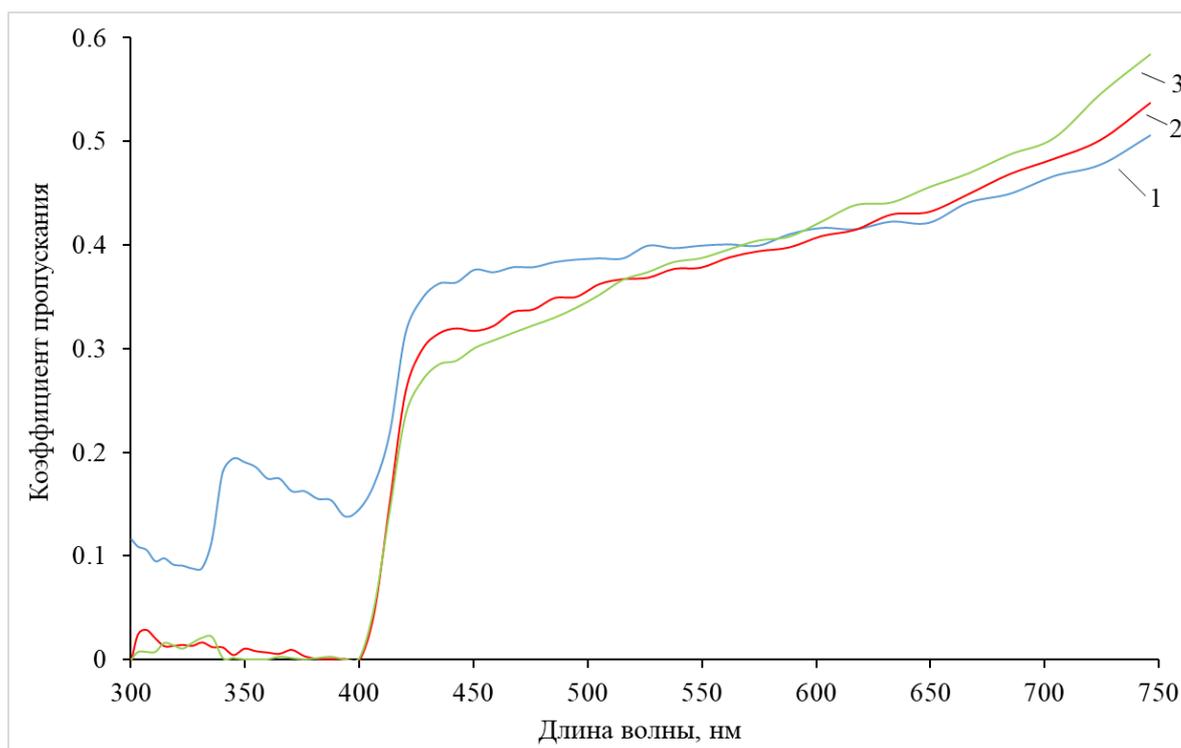


Рисунок 3.39- УФ-видимые спектры гибридных покрытий:

1- покрытие E; 2- покрытие EU-Si; 3- покрытие EZnO

Как видно из рисунка 3.37-38, изменение цвета происходит во всех случаях. При этом желтый индекс непрерывно увеличивался в начальный период облучения, а затем увеличивался довольно медленно, особенно для покрытия EZnO. Кроме того, наименьшее изменение цвета и желтый индекс наблюдали для эпоксидсодержащего наномодифицированного покрытия EZnO. Таким образом, покрытие EZnO обладает наилучшей устойчивостью к атмосферным воздействиям. Повышенная стойкость к атмосферным воздействиям для эпоксидных покрытий, модифицированных nano-ZnO, обусловлена свойством оксида цинка поглощать УФ-излучение (вследствие большой ширины

запрещенной зоны). Оксид цинка имеет ширину запрещенной зоны около 3,37 эВ, что соответствует энергии излучения 376 нм, и, таким образом, он поглощает излучение, энергия которого равна или превышает эту величину [129]. УФ-спектр солнечного излучения находится в этом диапазоне, и, таким образом, ультрафиолетовый свет поглощается частицами оксида цинка, как показано на рисунке 3.39. Свойство оксида цинка поглощать УФ-излучение усиливается только в том случае, если речь идет о наноразмерных частицах ZnO.

В диапазоне 300–400 нм (УФ-лучи) коэффициент пропускания гибридных покрытий EU-Si и EZnO резко уменьшается, что позволяет предположить, что наночастицы ZnO может экранировать УФ-лучи.

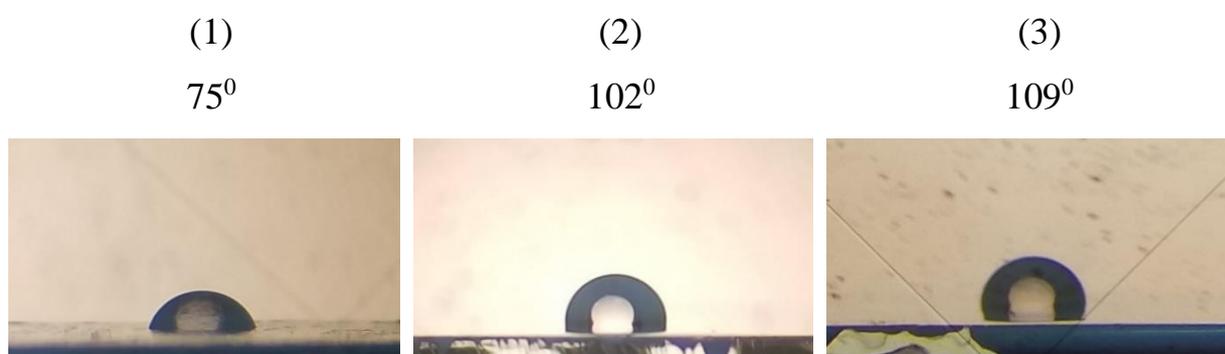


Рис. 3.40- Значения краевого угла смачивания водой покрытий на основе ЭД-20: 1- Покрытие E; 2- покрытие EU-Si; 3- покрытие EZnO

Для исследования гидрофобности полученных покрытий, проводили измерение угла контакта с водой. Изображения капель и значения краевого угла приведены на рисунке 3.40. В предыдущем разделе показано, что значительное улучшение гидрофобности поверхности наблюдалось после введения кремнийорганического каучука и наночастиц ZnO, поскольку краевой угол смачивания покрытия EZnO и покрытия EU-Si составлял 109° и 102°, соответственно, по сравнению с покрытием E (75°).

Антикоррозионные свойства покрытия изучали в растворе 3,5% NaCl в течение длительного времени. На рисунке 3.41 показаны характеристики панелей, покрываемых эпоксидным E, полисилоксансодержащим

эпоксиретановым EU-Si и эпоксидсодержащим нанокompозитом EZnO составами после выдержки в растворе до 90 дней.

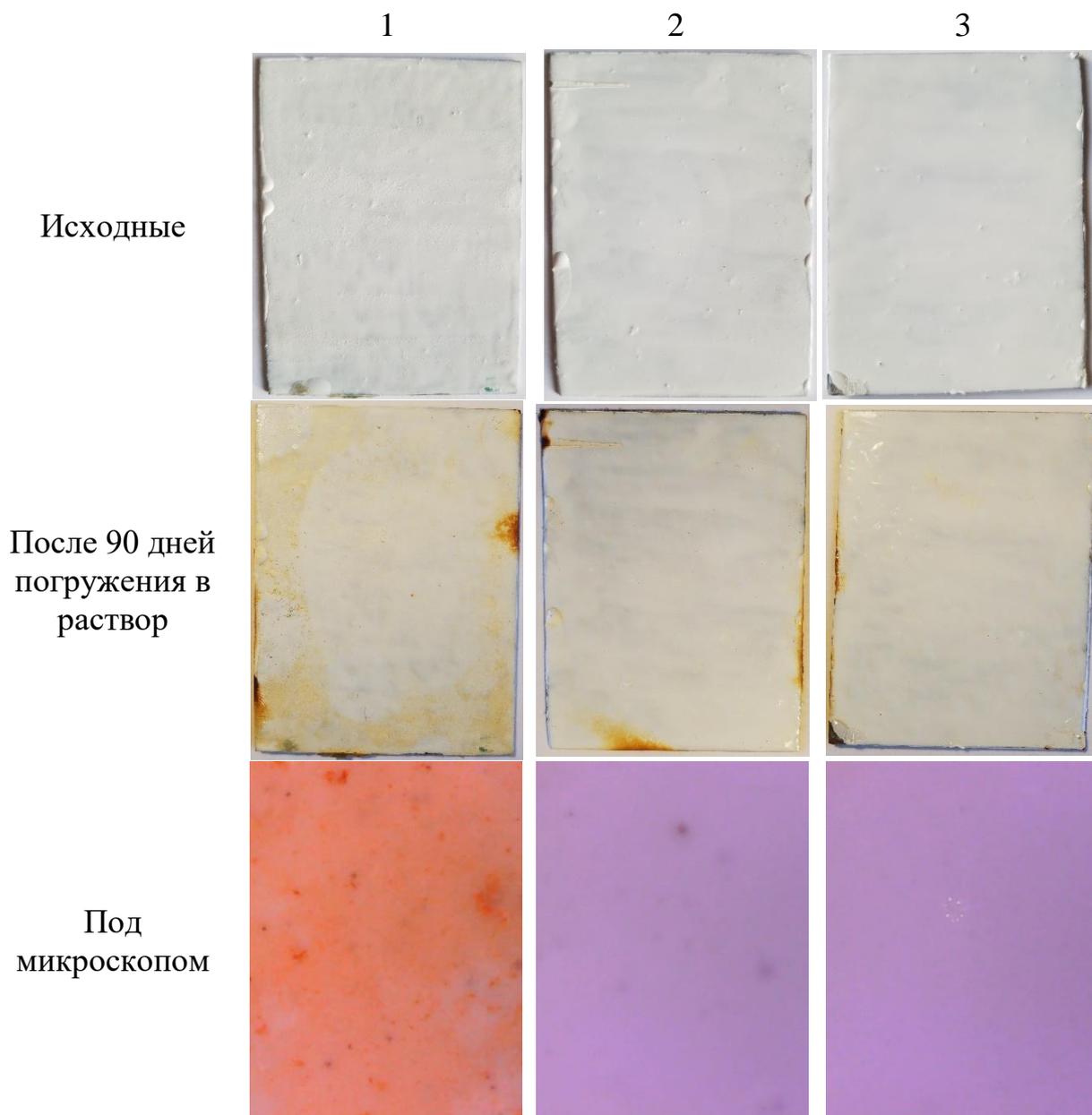


Рис.3.41- Внешний вид покрытия после 90 дней испытаний на коррозионную стойкость в 3.5% растворе NaCl: 1- E покрытие; 2- EU-Si покрытие; 3- EZnO покрытие

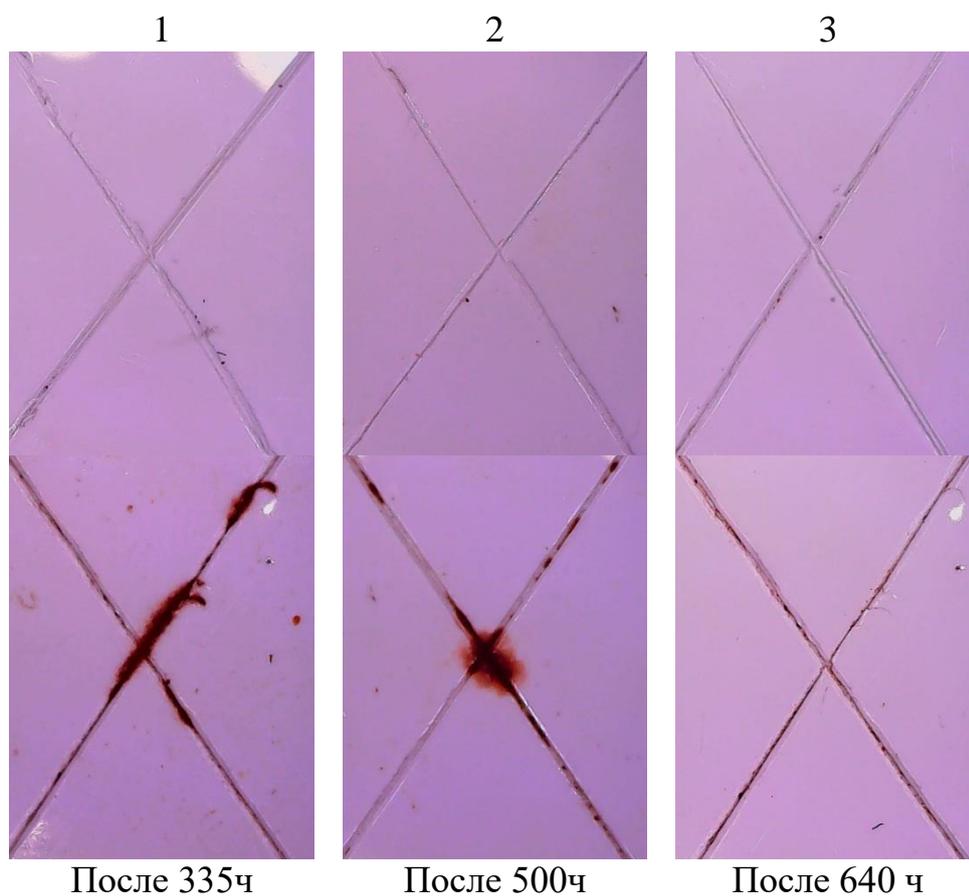
Можно отметить, что в случае немодифицированного эпоксидного покрытия после 90 дней выдерживания начали образовываться трещины и микроотверстия, которые способствуют миграции молекул воды, ионов хлора и натрия внутрь покрытия, при этом на поверхности металла начали появляться

продукты коррозии. Добавление кремнийорганического каучука и наночастиц ZnO позволяет получить композицию с наилучшими антикоррозионными свойствами. Модификация эпоксидной смолы как наночастицами ZnO, так и кремнийорганическим каучуком может повысить коррозионную стойкость эпоксидного покрытия. Новое разработанное покрытие обеспечивает защиту от коррозии подложки из углеродистой стали лучше, чем исходные покрытия. Разработанное покрытие обеспечивает защиту в течение длительного времени в условиях действия агрессивной среды; полимерное нанокompозитное покрытие EZnO обеспечивает коррозионную стойкость лучше, чем полисилоксансодержащее эпоксиуретановое EU-Si покрытие. Благодаря наночастицам ZnO происходит улучшение барьерных свойств покрытия и увеличивается адгезия отвержденной эпоксидной смолы к поверхности субстрата.

Образцы с покрытием подвергали диагональной царапине с помощью острого ножа, чтобы обнажить основной металл в непрерывной соляной туманной камере, содержащей 3,5% раствор NaCl. Результаты нанесения солевого спрея показаны на рисунке 3.42.

После испытания в течение примерно 335ч на покрывающей пленке E появились видимые продукты коррозии на поцарапанной площади, а для покрывающей пленки EU-Si появились видимые продукты коррозии только после 500ч. Наилучшие характеристики при испытании солевым распылением в отношении общей коррозии были продемонстрированы для покрытия с наночастицами. На этом покрытии появились продукты коррозии после примерно 640 часов.

После 640 часов испытания, была рассчитана степень коррозионного поражения для E; EU-Si и EZnO покрытий, которая равнялась соответственно 44%, 29% и 7%. Таким образом, система покрытия EZnO обладает улучшенной коррозионной стойкостью.



1	44%
2	29%
3	7%



Испытание в течение 640 ч.

Рис.3.42- Внешний вид покрытия после воздействия нейтрального соляного тумана: 1- E покрытие; 2- EU-Si покрытие; 3- EZnO покрытие

Для исследования биостойкости пленки с покрытием на пластине на основе эпоксидной смолы, полисилоксансодержащей эпоксиуретановой смолы и нано- гибридной эпоксидной смолы были использованы грибы *Aspergillus niger*. Изготовленные суспензии спор грибов в воде равномерно наносятся на поверхности образцов. Образцы и контрольные чашки Петри помещают в

камеру, при соблюдении следующих условий: температура в камере ($29^{0\pm 2}$)С, относительная влажность воздуха более 90%. После окончания испытания образцы осматривают невооруженным глазом и под микроскопом. Полученные результаты показаны в рисунке 3.43.

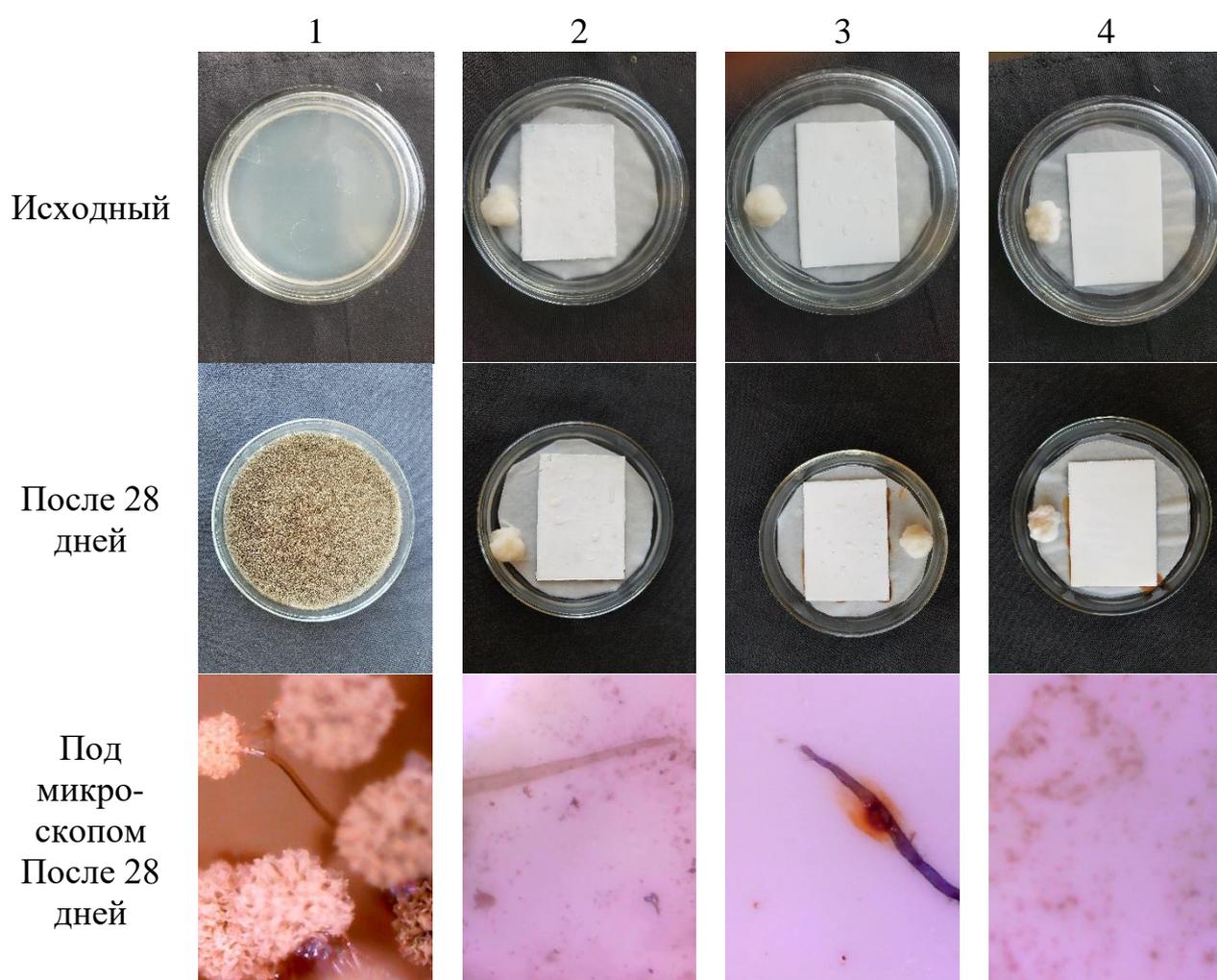


Рисунок 3.43 – Развитие грибов *Aspergillus niger* на поверхности: 1-чашка Петри; 2- E покрытие; 3- EU-Si покрытие; 4- EZnO покрытие

Как видно, что в контрольной чашке Петри, грибы сильно развивались и покрывали всю ее поверхность (рис.3.43.1). На поверхности E- покрытия видны развитые мицелии, возможно также спороношение (рис.3.43.2). На поверхности EU-Si- покрытия видны проросшие споры и незначительно развитые мицелии (рис.3.43.3). В тоже время на поверхности EZnO- покрытия прорастание спор и конидий не обнаружено (рис.3.43.4). Результаты показывают, что наногибридное эпоксидное покрытие значительно ингибирует развитие грибов и

благодаря наличию добавки ZnO обладают существенными антибактериальными свойствами.

Механизмы антибактериальной активности при введении в композиции наночастиц оксида цинка, приведены в работе [130], в которой показано, что наночастица ZnO действует как антибактериальный агент. Потеря целостности клеточной мембраны, вызванная разрушением фосфолипидного бислоя, рассматривается как один из наиболее важных механизмов. Окислительный стресс, вызванный образованием активных форм кислорода (АФК), является еще одним важным механизмом при введении наночастиц. Молекула АФК, кроме того, вызывает гибель клеток путем ингибирования или изменения репликации ДНК, цикла синтеза белка, цикла метаболизма пищи или дыхательного цикла. Ингибирование фермента наночастицами ZnO считается одним из важных механизмов индукции гибели бактериальных клеток. Ион цинка может вызывать конформационные изменения в ферменте или может приводить к искажению активного сайта фермента, что приводит к конкурентному или неконкурентному обратимому ингибированию.

Для исследования поведения биологического обрастания пластины, покрытые эпоксидной смолой, полисилоксансодержащей эпоксиуретановой смолой и нано-гибридной эпоксидной смолой, были погружены в реку Донгнай тропической зоны (на Юге Вьетнама). На рисунке 3.44 показаны фотографии испытательной панели после погружения в реку на 3 месяца. На фотографии "Е" показано сильное загрязнение водорослями и ракушками (рис.3.44.1). В присутствии СКНТ-А в эпоксидном покрытии "EU-Si" количество водорослей и ракушек на поверхности корпуса значительно уменьшилось (рис.3.44.2). Наконец, поверхность панели, покрытой системой "EZnO", показала наилучшую стойкость к загрязнению по сравнению с покрытиями "Е" и "EU-Si". Возможная причина повышенной противообрастающей активности системы EZnO состоит в наличии наночастиц ZnO в эпоксидном покрытии, которое уменьшает осаждение микро- и макрофоулинга. Вероятно, наночастицы ZnO действуют в

качестве со-агента в покрытии, что улучшает характеристики противообрастающих свойств. Можно предположить, что такие свойства обусловлены низкой поверхностной энергией покрытий.

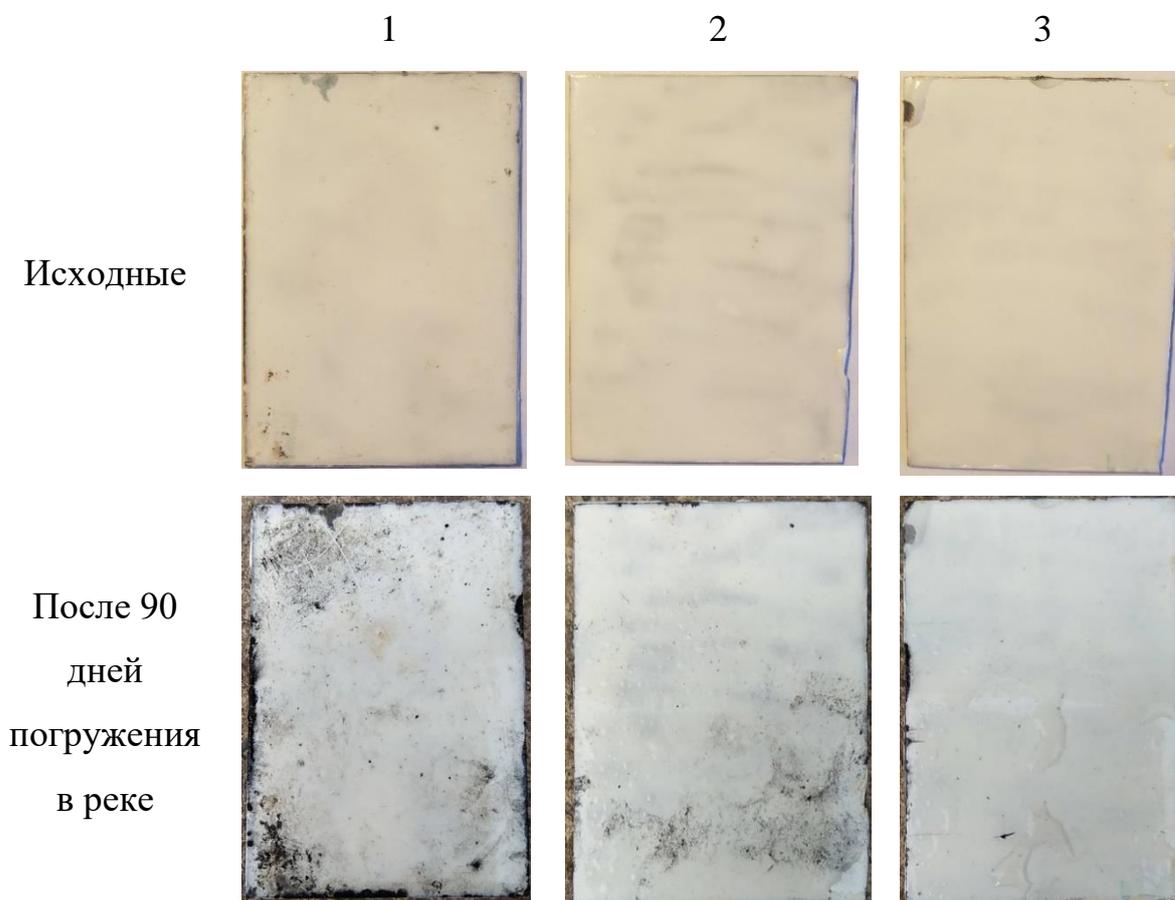


Рис.3.44- Внешний вид покрытия после 90 дней испытаний на коррозионную стойкость в реке Донгнай (Вьетнам): 1- E покрытие; 2- EU-Si покрытие; 3- EZnO покрытие.

Аналогичное наблюдение было сделано в работе [68] для нетоксичных кремнийорганических противообрастающих покрытий с нано-SiO₂ частицами с низкой поверхностной энергией, которые показали пониженную адгезию организмов с биологическим обрастанием к покрытиям. При наличии наночастиц ZnO в покрытии фотокаталитические реакции происходят на поверхности покрытия с участием кислорода и воды. Таким образом, соединения с антибактериальными агентами, такими как супероксидные ионы, гидропероксидные радикалы OH^{*}, обладают так называемыми противообрастающими свойствами [131].

Кроме того, водоросли и другие организмы, легко можно было удалить с пленки «EZnO» по завершении испытания, при этом панель выглядела так же, как и до испытаний. Это наблюдение еще раз подтверждает лучшие противообрастающие свойства покрытия «EZnO» по сравнению с другими покрытиями, изученными в настоящем исследовании, что обусловлено наибольшей гидрофобностью поверхности EZnO.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что введение совместно полиуретан и АГМ-9 в эпоксидный олигомер, позволило повысить совместимость между эпоксидным олигомером и кремнийорганическим каучуком.

2. Изучение физико-химических и термомеханических свойств дало возможность оптимизировать соотношение ЭД-20, ТИТФ и СКТН-А. Показано, что разработанные составы обладают высокой прочностью, улучшенными физико-химическими свойствами и повышенной температурой стеклования.

3. Установлено, что введение в состав эпоксидных олигомеров полиуретанов и полисилоксанов ускоряет процесс отверждения и повышает степень превращения олигомеров, повышает гидрофобность и химическую стойкость модифицированных эпоксидных олигомеров.

4. Исследование влияния наночастиц ZnO на свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров, показали, что введение наномодификатора в количестве до 2 м.ч улучшает гидрофобные и антикоррозионные свойства поверхности покрытия.

5. Исследование разработанных покрытий на основе полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров, модифицированных наночастицами ZnO, показало, что они обладают высокой гидрофобностью, устойчивостью к действию окружающей среды и антикоррозионными, антиобрастающими свойствами, что дает возможность рекомендовать их для использования в качестве покрытия для защиты металлических изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dannenberg, H.; Harp, W.R. (1956). Determination of cure and analysis of cured epoxy resins// *Analytical Chemistry*. 1956. Vol. 28. P. 81-90. ISSN 0003-2700.
2. Chike, K.E.; Myrick M.L.; Lyon, R.E.; Angel S.M. (1993). Raman and near infrared studies of an epoxy resin// *Applied Spectroscopy*. 1993. Vol. 47. P. 1631-1635, ISSN 0003-7028.
3. Чернин И. З., Смахов Ф. М., Жердяев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
4. Smith I. T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines// *J. Polymer*. 1961. Vol. 2. P. 95-108.
5. V. Ellis; Ed., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*// Blackie Academic and Professional, Glasgow. 1993.
6. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам - М.: Энергия, 1973.-373 с.
7. Камон Т.- Кобунси како, *Polymer Appl.*, 1976, vol.25, N 12, p. 383-391.
8. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения)//Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. -370 с.
9. Жарин Д. Е. Влияние полиизоцианата на физико- механические свойства эпоксидных композитов// *Пластические массы*. 2002.№7. С.38-41.
10. Hsieh, K.H., Nan, J.L. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy. I. Mechanical behavior// *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Physics*. 1990. Vol. 28, no 5. P. 623-630.
11. Raymond, M.P., Bui, V.T. Epoxy/castor oil graft interpenetrating polymer networks// *J. Appl. Polym. Sci*. 1998. Vol. 70, no. 9. P. 1649-1659.
12. Wang, H.H., Chen, J.C. Modification and compatibility of epoxy resin with hydroxyl-terminated polyurethanes// *Polym. Eng. Sci*. 1995. Vol. 35, no. 18. P. 1468-1475.
13. Sung, P.H., Wu, W.G. Graft copolymer networks of polyurethane and epoxy structures I. Dynamic mechanical properties// *Eur. Polym. J*. 1994. Vol. 30, no. 8. P. 905-909.
14. Park, S.J., Jin, J.S. Energetic studies on epoxy–polyurethane interpenetrating polymer networks// *J. Appl. Polym. Sci*. 2001. Vol. 82, no. 3. P. 775-780.

15. Pan, C.Y., Qi, L.W., Liu, Y. Properties improvement of epoxy resin using prepolymers prepared from diisocyanates and 3,9-dihydroxyethyl 3',9'-dibenzyl-1,5,7,11-tetraoxaspiro(5,5)undecane// *Eur. Polym. J.* 1999. Vol. 35, no. 10. P. 1813-1819.
16. Ong, S., Ismail, J., Abu Bakar, M., Rahman, I.A., Sipaut, C.S., Chee, C.K. Polyurethane-modified epoxy resin: solventless preparation and properties// *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 111, no. 6. P. 3094-3103.
17. Буй Дук Мань. Разработка композиционных материалов на основе эпоксиуретановых олигомеров с улучшенными эксплуатационными свойствами: дис. ...канд. тех. наук. М.,2014.140 с.
18. Plueddemann E.P., Fanger G. Epoxyorganosiloxanes//*J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81 (11). P. 2632–2635.
19. Afzal A, Siddiqi H.M. A comprehensive study of the bicontinuous epoxy–silica hybrid polymers: I. Synthesis, characterization and glass transition// *Polymer.* 2011. Vol. 52.P.1345–1355.
20. Meenakshi K.S., Sudhan E.P.J., Kumar S.A., Umapathy M.J. Development of siloxane based tetraglycidyl epoxy nanocomposites for high performance applications—study of the mechanical, thermal, water absorption and flame retardant behavior// *Silicon.* 2011. Vol. 3. P.45–52.
21. Hariri K., Delaite C., Moireau P., Riess G. Non-aqueous PVAc dispersions prepared in a reactive, epoxy functionalized PDMS liquid medium// *Eur. Polym. J.* 2007.Vol. 43.P.2207-2217.
22. Marciniak B., Maciejewski H., Szubert K., Kurdykowska M. Modification of (poly)siloxanes via hydrosilylation catalyzed by rhodium complex in ionic liquids//*Monatsh Chem.* 2006. Vol.137. P.605–616.
23. Maciejewski H., Szubert K., Marciniak B., Pernak J. Hydrosilylation of functionalized olefins catalyzed by rhodium siloxide complexes in ionic liquids//*Green Chem.* 2009. Vol. 11.P.1045–1050.
24. Murias P., Maciejewski H., Galina H. Epoxy resins modified with reactive low molecular weight siloxanes//*Eur. Polym. J.*2012. Vol. 48.P.769–773.

25. Synthesis and characterization of amine terminated cycloaliphatic substituted polysiloxanes: Patent WO2009017651 United States. Filing date 24.07.2008; Publication date. 05.02.2009. 41p.
26. Dworak D.P., Soucek M.D. Synthesis of cycloaliphatic substituted silane monomers and polysiloxanes for photocuring//*Macromolecules*. 2004. Vol. 37.P.9402–9410.
27. Senthilkumar U, Reddy BSR. Structure–gas separation property relationships of non-ionic and cationic aminohydroxy functionalized poly (dimethylsiloxane) membranes//*J. Memb. Sci.*2004. Vol. 232.P.73–83.
28. Srividhya M., Reddy B.S.R. Synthesis and characterization of polyimide containing PEG/PDMS amphiphilic conetworks by hydrosilylation: correlation between structure and properties//*J. Polym. Sci. A Polym. Chem*. 2007. Vol. 45. P.1707–1710.
29. Modified cyanic acid ester resin and preparation method thereof: Patent 200810243782.6 China. Publication date. 15.12.2008. 7p.
30. Zeng K., Liu Y., Zheng S. Poly (ethylene imine) hybrids containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes: preparation, structure and properties// *Eur. Polym. J.* 2008. Vol. 44. P. 3946–3950.
31. Liu Y., Zheng S. Inorganic–organic nanocomposites of polybenzoxazine with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane// *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*. 2006. Vol. 44. P. 1168–1170.
32. Zhang C., Laine R.M. Silsesquioxanes as synthetic platforms, II. Epoxy-functionalized Inorganic–organic hybrid species// *J. Organomet. Chem*. 1996. Vol. 521.P.199–201.
33. Chen W.Y., Lin Y.H., Pramoda K.P., Ma K.X., Chung T.S. Surface study of ladderlike poly-epoxysiloxanes// *J. Polym. Sci, B. Polym. Phys*. 2000. Vol. 38. P. 138–147.
34. Cao M., Li Z., Zhang Y., Xie P., Dai D., Zhang R., Lin Y., Chung N.T. Synthesis and characterization of ladder-like copolymethylepoxy-silsesquioxane//*React. Funct. Polym*. 2000. Vol. 45. P. 119–130.
35. Innocenzi P., Brusatin G., Guglielmi M., Bertani R. New synthetic route to (3-glycidoxypropyl)-trimethoxysilane-based hybrid jorganic–inorganic materials// *Chem. Mater*. 1999. Vol. 11. P. 1672–1680.

36. Yang C., Gu A., Song H., Xu Z., Fang Z., Tong L. Novel modification of cyanate ester by epoxidized polysiloxane//*J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 105. P. 2020–2026.
37. Chrusciel J.J., Lesniak E. Modification of thermoplastics with reactive silanes and siloxanes// In: El-Sonbati A, editor. *Thermoplastic elastomers*. Rijeka Croatia: InTech-Open Science Publ. 2012. P. 155–192.
38. Li H.Y., Xie C.H. Epoxy curing system with liquid 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyl disiloxane as curing agent for advanced electronic package//*Adv. Mater. Res.* 2009. Vol. 79–82. P. 2135–2138.
39. Zhou C.J., Guan R.F., Feng S.Y. The preparation of a new polysiloxane copolymer with glucosylthioureylene groups on the side chains// *Eur. Polym. J.* 2004. Vol. 40. P. 165–170.
40. Polysiloxane modified thermoset compositions: Patent 5284938 United States. Filing date 25.11.1992; Publication date. 08.02.1994. 10p.
41. Cabanelas J.C., Prolongo S.G., Serrano B., Bravo J., Baselga J. Water absorption in polyaminosiloxane-epoxy thermosetting polymers//*J. Mater. Proc.Technol.* 2003. Vol.143–144. P. 311–315.
42. Xue L., Kawakami Y. Precise synthesis of poly(silphenylenesiloxane)s with epoxy side functional groups by tris(pentafluorophenyl)borane as a catalyst// *Polym. J.* 2007. Vol. 39. P. 379–388.
43. Malucelli G., Amerio E. Epoxy–siloxane hybrid coatings by a dualcuring process//*Adv. Polym. Technol.* 2009. Vol. 28. P. 77–85.
44. Tao Z., Yang S., Chen J., Fan L. Synthesis and characterization of imide ring and siloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins// *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43. P. 1470–1480.
45. Siloxane-modified epoxy resin composition: Patent 4283513 United States. Filing date 03.03.1980; Publication date. 11.08.1981. 6p.
46. Ji L., Gu A., Liang G., Yuan L. Novel modification of bismaleimide–triazine resin by reactive hyperbranched polysiloxane// *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 1859–1865.
47. Modified epoxy resins and composites: Patent 5019607 United States. Filing date 01.01.1989; Publication date. 28.05.1991. 15p.

48. Chang R.C., Chiang C.L., Chiu Y.C. Synthesis, Characterization, and properties of novel organic/inorganic epoxy hybrids containing nitrogen/silicon via the sol-gel method// *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 106. P. 3290–3297.
49. Jia L.Y., Zhang C., Du Z.J., Li C.J., Li H.Q. A novel approach to interpenetrating networks of epoxy resin and polydimethylsiloxane// *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 105. P. 2663–2669.
50. Pearson R.A., Yee A.F. Toughening mechanisms in elastomermodified epoxies. Part 3. The effect of cross-link density//*J. Mater. Sci.* 1989. Vol. 24. P. 2571–2580.
51. Barcia L.F., Amaral P.T., Soares G.B. Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid butadiene// *Polymer.* 2003. Vol. 44. P. 5811–5821.
52. Song J., Chen G., Ding Y., Shi J., Liu Y., Li Q. Preparation and characterization of epoxy resin modified with alkoxysilane functionalized poly(urethane-imide) by the sol-gel process// *Polym. Int.* 2011. Vol. 60. P. 1594–1599.
53. Liu P.G., Zhang Q.F., He L.H., Xie Q.J., Ding H.J. Synthesis and properties of poly(urethane-imide) diacid/epoxy composites cured with an aziridine system// *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 113. P. 2628–2637.
54. Liu P., Zhang Q., He L., Xie Q., Ding H. Thermal and mechanical properties of poly(urethane-imide)/epoxy/silica hybrids// *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 117. P. 3722–3728.
55. Shetty R.R., Rai S.K. Study of physicomechanical properties of fly ash-filled hydroxyl-terminated polyurethane-toughened epoxy composites// *J. Reinf. Plast. Compos.* 2010. Vol. 29. P. 2099–2108.
56. Shetty R.R., Rai S.K. Tensile, flexural, density and void content studies on granite powder filled hydroxyl terminated polyurethane toughened epoxy composite// *J. Reinf. Plast. Compos.* 2008. Vol. 27. P. 1663–1679.
57. Bakar M., Kostrzewa M., Hausnerowa B., Sar K. Preparation and property evaluation of nano-composites based on polyurethanemodified epoxy/ montmorillonite systems. *Adv. Polym. Technol.* 2010. Vol. 29. P. 237–248.

58. Kostrzewa M., Hausnerowa B., Bakar M., Pajak K. Preparation and characterization of an epoxy resin modified by a combination of MDI-based polyurethane and montmorillonite// *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. Vol. 122. P. 3237–3247.
59. Schaefer D.W., Wang Y., Metroke T.L. Metal-protective films based on mixed silane coupling agents. In: Mittal KL, editor. *Silanes and other coupling agents*, 5. Leiden, The Netherlands. CRC Press. 2009. P. 243–257.
60. Mowrer N.R. The use of novel epoxy siloxane polymers in protective coatings. In: *Formulating for performance in a global environment*. Brea, CA: Society of the Plastics Industry. 1997. P. 11.
61. Silicone resin containing coating compositions, related coated substrates and methods: Patent 20070213492 United States. Filing date 30.03.2007; Publication date. 13.09.2007. 12p.
62. Elastomer-modified epoxy siloxane compositions: Patent 7160962 United States. Filing date 01.02.2002; Publication date. 09.01.2007. 9p.
63. Mascia L., Prezzi L., Wilcox G.D., Lavorgna M. Molybdate doping networks in epoxy–silica hybrids: domain structuring and corrosion inhibition// *Prog. Org. Coat.* 2006. Vol. 56. P. 13–22.
64. Nazir T., Afzal A., Siddiqi H.M., Ahmad Z., Dumon M. Thermally and mechanically superior hybrid epoxy–silica polymer films via sol–gel method// *Prog. Org. Coat.* 2010. Vol. 69. P. 100–106.
65. Jang J., Kim E. Corrosion protection of epoxy-coated steel using different silane coupling agents// *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. Vol. 71. P. 585–593.
66. Kumar S.A., Sasikumar A. Studies on novel silicone/phosphorus/sulphur containing nanohybrid epoxy anticorrosive and antifouling coatings//*Prog. Org. Coat.* 2010. Vol. 68. P. 189–200.
67. Yeh J.M., Huang H.Y., Chen C.L., Su W.F., Yu Y.H. Siloxane-modified epoxy resin–clay nano-composite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach// *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 2753–2760.

68. Huang K.Y., Weng C.J., Lin S.Y., Yu Y.H., Yeh J.M. Preparation and anticorrosive properties of hybrid coatings based on epoxy–silica hybrid materials// *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 112. P. 1933–1940.
69. Qian M., Soutar A.M., Tan X.H., Zeng X.T., Wijesinghe S.L. Two part epoxy–siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel// *Thin Solid. Films.* 2009. Vol. 517. P. 5237–5240.
70. Hu C., Xu G., Shen X., Shao C., Yan X. The epoxy–siloxane/Al composite coating with low infrared emissivity for high temperature applications// *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 3459–3463.
71. Selvaraj R., Selvaraj M., Iyer S.V.K. Studies on the evaluation of the performance of organic coatings used for the prevention of corrosion of steel rebars in concrete structures// *Prog. Org. Coat.* 2009. Vol. 64. P. 454–459.
72. Epoxy-polysiloxane polymer composition: Patent 5804616 United States. Filing date 19.05.1993; Publication date. 08.09.1998. 9p.
73. Amine functional silane modified epoxy resin composition and weatherstrip coatings made therefrom: Patent 6071990 United States. Filing date 24.01.1991; Publication date. 06.06.2000. 7p.
74. Interpenetrating polymer network comprising epoxy polymer and polysiloxane: Patent 4250074 United States. Filing date 06.09.1979; Publication date. 10.02.1981. 14p.
75. Gupta P., Bajpai M. Development of siliconized epoxy resins and their application as anticorrosive coatings// *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2011. Vol. 1. P. 133–139.
76. Materne T., de Buyl F., Witucki G.L. Organosilane technology in coating applications: review and perspectives. In: Form No. 26-1402A-01. Midland, MI: Dow Corning Corporation. 2012. P. 1–16.
77. Composition to be used in paints: Patent 7351783 United States. Filing date 04.07.2000; Publication date. 01.04.2008. 7p.
78. Khramov A.N., Balbyshev V.N., Voevodin N.N., Donley M.S. Nanostructured sol–gel derived conversion coatings based on epoxy- and aminosilanes// *Prog. Org. Coat.* 2003. Vol. 47. P. 207–213.

79. Khramov A.N., Balbyshev V.N., Kasten L., Mantz R. Sol–gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys// *Thin. Solid. Films.* 2006. Vol. 514. P. 174–181.
80. Lamaka S.V., Montemor M.F., Galio A.F., Zheludkevich M.L., Trindade C., Dick L.F., Ferreira M.G.S. Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy// *Electrochim Acta.* 2008. Vol. 53. P. 4773–4783.
81. Brusciotti F., Snihirova D.V, Xue H., Montemor M.F., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy// *Corros. Sci.* 2013. Vol. 67. P. 82–90.
82. Chen L., Zhou S., Song S., Zhang B., Gu G. Preparation and anticorrosive performances of polysiloxane-modified epoxy coatings based on polyaminopropylmethylsiloxane-containing amine curing agent// *J. Coat. Technol. Res.* 2011. Vol. 8. P. 481–487.
83. Jerman I., Vuka A.S., Kozelj M., Sveglb F., Orel B. Influence of amino functionalised POSS additive on the corrosion properties of (3-glycidoxypropyl)-trimethoxysilane coatings on AA 2024 alloy// *Progr. Org. Coat.* 2011. Vol. 72. P. 334–342.
84. Alyamac E., Gu H., Soucek M.D., Qiub S., Buchheit R.G. Alkoxysilane oligomer modified epoxide primers// *Progr. Org. Coat.* 2012. Vol. 74. P. 67–81.
85. Huang M., Zhang H., Yang J. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings// *Corros. Sci.* 2012. Vol. 65. P. 561–566.
86. Liu P., He L., Ding H., Liu J., Yi X. Morphology of epoxy resin modified with silyl-crosslinked urethane elastomer// *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. Vol. 97. P. 611–619.
87. Liu P.G., Song J.X., He L.H., Liang X.Q., Ding H.Y., Li Q.F. Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol–gel process// *Eur. Polym. J.* 2008. Vol. 44. P. 940–951.
88. Liu P., Song J., He L., Liang X., Ding H. Properties of alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polydimethylsiloxane-modified epoxy resin composites: effect of curing temperature and compositions// *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. Vol. 114. P. 811–817.

89. Cardiano P., Ponterio R.C., Sergi S., Lo Schiavo S., Piraino P. Epoxy–silica polymers as stone conservation materials// *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 1857–1864.
90. Macan J., Ivankovic H., Ivankovic M., Mencer H.H. Study of cure kinetics of epoxy–silica organic–inorganic hybrid materials// *Thermochim. Acta*. 2004. Vol. 414. P. 219–225.
91. Chattopadhyay D.K, Panda S.S., Raju K.V.S. Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings// *Prog. Org. Coat*. 2005. Vol. 54. P. 10–19.
92. Wan T., Lin J., Li X., Xiao W. Preparation of epoxy–silica–acrylate hybrid coatings// *Polym. Bull*. 2008. Vol. 59. P. 749–758.
93. Sankaran S., Chanda M. Chemical toughening of epoxies—I, Structural modification of epoxy resins by reaction with hydroxylterminated poly(butadiene-co-acrylonitrile)// *J. Appl. Polym. Sci*. 1990. Vol. 39. P. 1459–1466.
94. Oprea S., Vlad S., Staciu A., Macoveanu M. Epoxy urethane acrylate// *Eur. Polym. J*. 2000. Vol. 36. P. 373–378.
95. Mahesh K.P.O., Alagar M., Anandakumar S. Mechanical, Thermal, and morphological behavior of bismaleimide modified polyurethane–epoxy IPN matrices// *Polym. Adv. Technol*. 2003. Vol. 14. P. 137–146.
96. Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam M., Pandey S.K. Synthesis, characterization and development of high performance siloxanemodified epoxy paints// *Prog. Org. Coat*. 2005. Vol. 54. P. 248–255.
97. Matsukava K., Hasegava K., Inoue H., Fukuda A., Arita Y. Preparation and curing behavior of siloxane-containing epoxy resin// *J. Polym. Sci, A Polym. Chem*. 1992. Vol. 30. P. 2045–2048.
98. Ahmad S., Ashraf S.M., Nusrat S.N., Hsanat A. Synthesis, characterization and performance evaluation of hard, anticorrosive coatings materials derived from diglycidyl ether of bisphenol A acrylates and methacrylates// *J. Appl. Polym. Sci*. 2005. Vol. 95. P. 494–501.
99. Alagar M., Kumar A.A., Praba A.A., Rajendran A. Modification of siliconized epoxy resin rusing multifunctional silanes// *Int. J. Polym. Mater*. 2004. Vol. 53. P. 45–58.

100. Anand A., Alagar P.M. Thermal and morphological properties of silicone–polyurethane–epoxy intercrosslinked matrix materials// *J. Macromol. Sci., A Pure. Appl. Chem.* 2005. Vol. 42. P. 175–188.
101. Ahmad S., Ashraf S.M., Sharmin E., Mohomad A., Alam M. Synthesis, formulation, and characterization of siloxane-modified epoxybased anticorrosive paints// *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 100. P. 4981–4990.
102. Chiu H.T., Chiu S.H., Wu J.H. Study on mechanical properties and intermolecular interaction of silicone rubber/polyurethane/epoxy blends// *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 89. P. 959–970.
103. Hanoosh W.S, Abdelrazaq E.M. Polydimethyl siloxane toughened epoxy resins: tensile strength and dynamic mechanical analysis// *Malays. Polym. J.* 2009. Vol. 4. P. 52–61.
104. Mehdi G., Morteza E., Mojtaba V., Ehsan A., Alireza G. Studying the effect of micro- and nano-sized ZnO particles on the curing kinetic of epoxy/polyaminoamide system// *Pro. in Org. Coat.* 2015. Vol. 89. P. 277-283.
105. Amir Mostafaei, Farzad Nasirpouri. Preparation and characterization of a novel conducting nanocomposite blended with epoxy coating for antifouling and antibacterial applications// *J. of Coat. Tech. and Re.* 2013. Vol. 10. P. 679-694.
106. Amir Mostafaei, Farzad Nasirpouri. Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints// *Pro. in Org. Coat.* 2014. Vol. 77. P. 146-159.
107. Ramezanzadeh B., Attar M.M., Farzam M. A study on the anticorrosion performance of the epoxy–polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles// *Pro. in Org. Coat.* 2011. Vol. 72. P. 410-422.
108. Shi X., Nguyen T.A., Suo Z., Liu Y. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating// *Surf. and Coat. Technol.* 2009. Vol. 204. P. 237-245.
109. Saravanan P., Duraibabu D., Ananda K. S. Studies on Silicon Containing Nano-hybrid Epoxy Coatings for the Protection of Corrosion and Bio-Fouling on Mild Steel// *J. Silicon.* 2017. Vol. 9. P. 447- 458.

110. Lam C.K., Lau K.T. (2006) Localized elastic modulus distribution of nanoclay/epoxy composites by using nanoindentation// *Compo. Struc.* 2006. Vol. 75. P. 553-558.
111. Dietsche F, Thomann Y, Thomann R, Mulhaupt R. Translucent acrylic nanocomposites containing anisotropic laminated nanoparticles derived from intercalated layered silicates// *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 75. P. 396-404.
112. Harani H., Fellahi S., Bakar M. Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxyl-terminated polyesters// *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. Vol. 70. P. 2603-2618.
113. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 440 с.
114. William Walter Simons, *The Sadtler handbook of proton NMR spectra, Volume 2.* Sadtler Research Laboratories, 1978. – 1254с.
115. William Walter Simons, *The Sadtler guide to carbon-13 NMR spectra,* Sadtler Research Laboratories, 1983. – 652с.
116. Aiswarea Mathew, Surendra Kurmvanshi, Smita Mohanty, Sanjay K. Nayak. Sustainable production of polyurethane from castor oil, functionalized with epoxy- and hydroxyl-terminated poly(dimethyl siloxane) for biomedical applications// *J. of Materials Science.* 2018. Vol. 53. P. 3119-3130.
117. Ananda Kumar S., Balakrishnan T., Alagar M., Denchev Z. Development and characterization of silicone/phosphorus modified epoxy materials and their application as anticorrosion and antifouling coatings// *J. Prog. In Org. Coat.* 2006. Vol. 55. P. 207-217.
118. Sharif Ahmad, Gupta A.P., Eram Sharmin, Manawwer Alam, Pandey S.K. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane- modified epoxy paints// *J. Prog. In Org. Coat.* 2005. Vol. 54. P. 248-255.
119. To Thi Xuan Hang, Ngo Thanh Dung, Trinh Anh Truc, Nguyen Thuy Duong, Bui Van Truoc, Pham Gia Vu, Thai Hoang, Dinh Thi Mai Thanh, Marie-Georges Olivier. Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings// *J. Prog. In Org. Coat.* 2015. Vol. 79. P. 68-74.

120. Mostafaei A., Nasirpouri F. Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints// *Prog. Org. Coat.* 2014. Vol. 77. P. 146–159.
121. Guo Z., Wei S., Shedd B., Scaffaro R., Pereira T., Hahn H.T. Particle surface engineering effect on the mechanical, optical and photoluminescent properties of ZnO/vinyl-ester resin nanocomposites// *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17. P. 806–813.
122. Mostafaei A., Zolriasatein A. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods// *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2012. Vol. 22. P. 273–280.
123. Ramezanzadeh B., Attar M., Farzam M. Effect of ZnO nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy-based nanocomposite// *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. Vol. 103. P. 731–739.
124. Su C., Li J., Geng H., Wang Q., Chen Q. Fabrication of an optically transparent super-hydrophobic surface via embedding nano-silica// *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 253. P. 2633–2636.
125. Ramezanzadeh B., Attar M., Farzam M. A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles// *Prog. Org. Coat.* 2011. Vol. 72. P. 410–422.
126. Shi X., Nguyen T.A., Suo Z., Liu Y., Avci R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating// *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 204. P. 237–245.
127. Narayani Rajagopalan, Khanna A. S. Effect of size and morphology on UV-blocking property of nanoZnO in epoxy coating// *Int. J. of Sci. and Res. Pub.* 2013. Vol. 3. P. 2250-2264.
128. Down J.L. The Yellowing of Epoxy Resin Adhesives: Report on High-Intensity Light Aging// *Studies in Conservation.* 1986. Vol. 31. P. 159-170.
129. Cao Z. Synthesis and UV shielding properties of zinc oxide ultrafine particles modified with silica and trimethylsiloxane// *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2009. Vol. 340. P. 161-167.

130. Happy Agarwal, Soumya Menon, Venkat Kumar S., Rajeshkumar S. Mechanistic study on antibacterial action of zinc oxide nanoparticles synthesized using green route// J. Chem. Bio. Inter. 2018. Vol. 286. P. 60-70.
131. Hsu A., Liu F., Leung Y.H., Ma A.P., Djurisic A.B., Leung F.C., Chan W.K., Lee H.K. Is the effect of surface modifying molecules on antibacterial activity universal for a given material//Nanoscale. 2014. Vol. 6. P. 10323–10331.