

УДК 542.06:539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМОЧЕВИНЫ

© 2021 г. М. С. Аржаков^{1,*}, П. П. Яковлев², А. Ю. Ярышева¹,
А. И. Лопаткин², член-корреспондент РАН А. А. Ярославов¹

Поступило 13.10.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принято к публикации 20.01.2021 г.

Изучено влияние химической и физико-химической модификации на механические свойства и структуру покрытий на основе полимочевины. Показано, что использование двух представителей полиизоцианатов – ароматического и алифатического – в качестве компонентов рецептуры, а также малых (не более 2 мас. %) добавок политетрафторэтилена и полиметилсилоксана позволяет контролировать значения модуля упругости покрытия от 22 до 172 МПа. Полученные результаты определяют возможность производства семейства покрытий со спектром конструктивных свойств от характерных для каучуков до присущих пластикам при использовании ограниченного ассортимента и объема исходных реагентов.

Ключевые слова: полимеры, полимочевина, покрытия, механические свойства, структура, модификация

DOI: 10.31857/S2686953521020035

Одна из насущных проблем современного полимерного материаловедения связана с разработкой научно-технических подходов, обеспечивающих выпуск широкого спектра материалов при сокращении ассортимента и объема исходных и вспомогательных реагентов. В данной работе для решения этой задачи впервые предложено использовать технологию напыления для производства покрытий на основе полимочевины.

Полимоуреины широко используют в строительстве, судостроении, нефтегазовой отрасли, коммунальном хозяйстве и т.д. в качестве антиобледенительных, абразиво-, износо- и коррозионностойких изоляционных покрытий, обладающих низкой газопроницаемостью и высокой стабильностью при долговременном УФ-облучении [1–3]. Материалы с таким комплексом функциональных свойств получают варьированием химической структуры полимера, а также модификацией поверхности покрытия [4–7]. При этом данные по структурно-механическому поведению полимочеуин, основанные на современных представлениях о доменной структуре и/или дефект-

ности данного класса полимеров, носят фрагментарный характер и затрагивают лишь отдельные аспекты проблемы [1, 2, 8–11].

Настоящая работа направлена на изучение влияния химической и физико-химической модификации полимочеуины на механические параметры материала с целью разработки рецептур для производства широкого круга защитных покрытий в приложении к технологии напыления с применением установок высокого давления.

Тестовые образцы ароматической (ПМ-1) и алифатической (ПМ-2) полимочеуины получали в виде пластин толщиной 4 ± 0.15 и 2 ± 0.05 мм соответственно методом напыления на тефлоновую подложку под давлением 140 бар при температуре 70°C с использованием комплекса оборудования ИНТЕРСКОЛ 5Н200 (Россия). Исходными реагентами для образцов серии ПМ-1 служили смесь коммерческих полиэфираминов JEFFAMINE D-2000, JEFFAMINE T-5000, JEFFAMINE D-400 (“Huntsman”, Сингапур) с массовым соотношением 2 : 1 : 2 и ароматический форполимер (торговая марка SUPRASEC 2067, “Huntsman”, Нидерланды) на основе метилendifенилдиизоцианата, а для образцов серии ПМ-2 – смесь полиэфираминов JEFFAMINE D-2000 и JEFFAMINE D-400 и алифатический форполимер на основе изофорондиизоцианата (“Huntsman”, Нидерланды).

В качестве пластификатора использовали полиметилсилоксан (ПМС-100, ООО “Силан”,

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

² ООО “Интерскол – Полимерные технологии”, 141400 Химки, Россия

*E-mail: msa60@yandex.ru

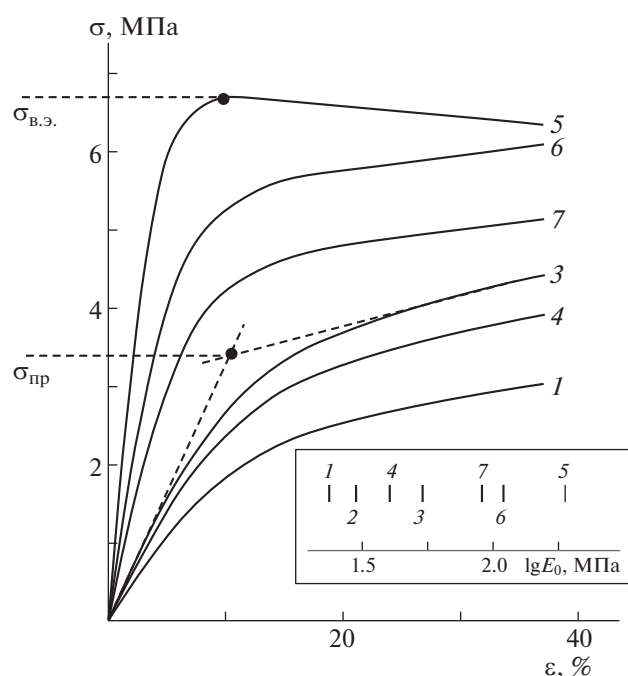


Рис. 1. Динамометрические кривые исходных и модифицированных образцов полимочевины. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Вставка: величины модуля упругости E_0 для образцов полимочевины, приведенных в табл. 1.

Россия), а в качестве модифицирующей добавки – порошок политетрафторэтилена (Ф4-ПН-90, Россия) с размером частиц, не превышающим 100 мкм. Последние широко применяют для модификации термопластов, тогда как для реактопластов, используемых при производстве покрытий с применением непрерывной технологии напыления, данные по подобной модификации отсутствуют.

Пластификатор и модификатор вводили в емкость со смесью полиэфираминнов.

Механические испытания образцов прямоугольной формы размером 25×5 мм и толщиной 4 ± 0.15 мм (ПМ-1) и 2 ± 0.05 мм (ПМ-2) проводили на динамометре Instron-4301 (Великобритания) при 22°C в режиме одноосного растяжения

Таблица 1. Механические характеристики образцов полимочевины

| № | Образцы | E_0 , МПа | $\sigma_{пр}$, МПа |
|---|-------------------------|-------------|---------------------|
| 1 | ПМ-1 | 22 ± 2 | 2.3 ± 0.1 |
| 2 | ПМ-1 + 1% ПТФЭ | 28 ± 2 | 2.7 ± 0.1 |
| 3 | ПМ-1 + 1% ПТФЭ + 1% ПМС | 44 ± 3 | 3.3 ± 0.1 |
| 4 | ПМ-1 + 2% ПТФЭ | 36 ± 2 | 3.0 ± 0.1 |
| 5 | ПМ-2 | 172 ± 4 | 6.6 ± 0.15 |
| 6 | ПМ-2 + 0.5% ПМС | 105 ± 2 | 5.3 ± 0.15 |
| 7 | ПМ-2 + 1% ПМС | 98 ± 3 | 4.5 ± 0.1 |

со скоростью 20% в минуту до величин деформации $\varepsilon = 40\%$. Модуль упругости E_0 рассчитывали как тангенс угла наклона начального линейного участка деформационной кривой. Напряжение предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ и предельные величины напряжения $\sigma_{пр}$ определяли, как показано на рис. 1 (кривые 5 и 3 соответственно). Погрешность экспериментальных данных оценивали по пяти измерениям для каждого образца.

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем аналитическом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LA (Япония).

На рис. 1 показаны динамометрические кривые исследованных образцов полимочевины, механические параметры которых (начальный модуль упругости E_0 и предельные величины напряжения $\sigma_{пр}$) приведены в табл. 1.

Для образца ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата (рис. 1, кривая 1) типично каучукоподобное поведение с плавным перегибом на деформационной кривой, тогда как для образца ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата (рис. 1, кривая 5) характерна пластическая деформация, что выражается в присутствии на деформационной кривой четко различного максимума, соответствующего пределу вынужденной эластичности. Переход от каучукоподобного для ПМ-1 к пластическому для ПМ-2 деформационному поведению сопровождалось восьмикратным увеличением модуля упругости E_0 и трехкратным ростом предельных силовых характеристик ($\sigma_{пр}$ для ПМ-1 и $\sigma_{в.э.}$ для ПМ-2) (табл. 1).

Электронно-микроскопические исследования позволили связать наблюдаемые различия в физико-механическом поведении образцов ПМ-1 и ПМ-2 с тем, что структура исходного ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата характеризуется наличием большого количества крупных пор или дефектов (рис. 2а), тогда как структура образца ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата более однородна (рис. 2в). Подобная корреляция, согласно которой увеличение пористости материала сопровождается снижением механических характеристик вплоть до перехода от пластичности к каучукоподобному отклику, хорошо известна для полимерных пен [12].

Варьирование механических свойств полимочевины в пределах, заданных химической природой полиизоцианата, проводили путем модификации образцов ПМ-1 политетрафторэтиленом (ПТФЭ) и пластификации образцов ПМ-2 полиметилсилоксаном (ПМС). Динамометрические кривые указанных образцов и их механические характеристики приведены на рис. 1 и в табл. 1 соответственно.

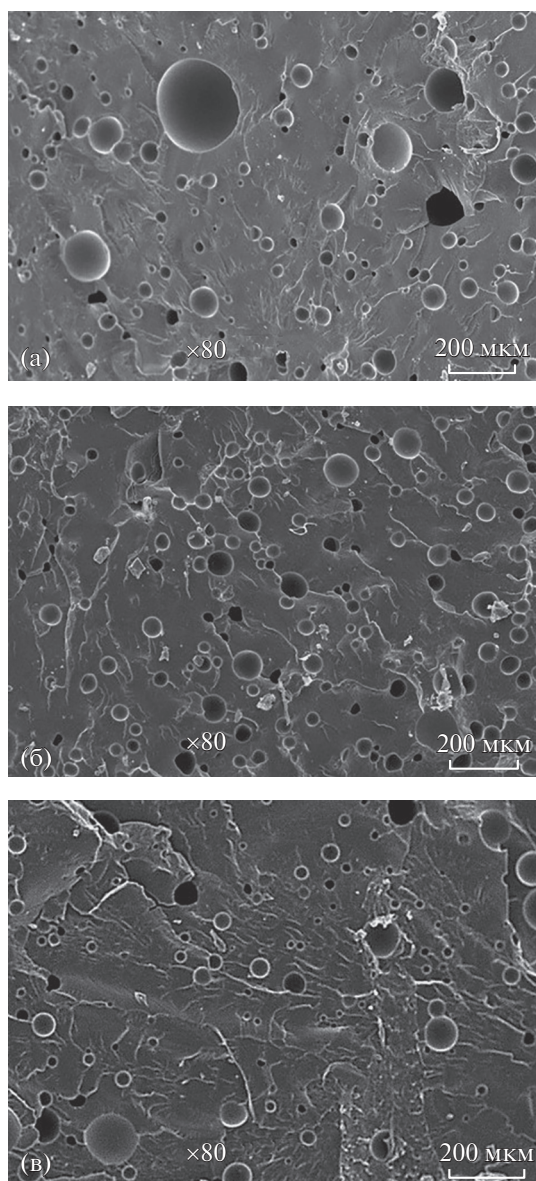


Рис. 2. Электронные микрофотографии исходного образца ПМ-1 (а), образца ПМ-1, модифицированного ПТФЭ (1 мас. %) и ПМС (1 мас. %), (б) и исходного образца ПМ-2 (в).

Пластификация образцов ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата с использованием 0.5 и 1.0 мас. % ПМС обуславливала переход от пластической к каучукоподобной деформации (рис. 1, кривые 5–7), закономерное снижение модуля упругости и величин $\sigma_{пр}$ (табл. 1, образцы 5–7).

Введение 1–2 мас. % ПТФЭ в образцы ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата сопровождалось линейным ростом модуля упругости E_0 и предельного значения $\sigma_{пр}$ (рис. 1, кривые 1, 4; табл. 1, образцы 1, 2, 4). Отметим, что для модуля упругости E_0 и напряжения $\sigma_{пр}$ наибольший эффект наблюдался при введении 1 мас. % ПТФЭ совместно с 1 мас. % ПМС (рис. 1, кривая 3; табл. 1,

образец 3). Отмеченное увеличение механических показателей материала связано с тем, что введение в полимер порошка политетрафторэтилена и модифицирующей системы, представляющей собой комбинацию ПТФЭ и ПМС, сопровождалось “залечиванием” дефектов структуры (рис. 2б).

Таким образом, использование двух представителей полиизоцианатов — ароматического и алифатического — в качестве компонентов рецептуры, а также структурная модификация полимочевины малыми (не более 2 мас. %) добавками политетрафторэтилена и полиметилсилоксана определило возможность выпуска семейства покрытий с контролируемыми значениями модуля упругости от 22 до 172 МПа (рис. 1, вставка) или, иными словами, со спектром конструкционных свойств в пределах величин, от характерных для каучуков до присущих пластикам.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-15-2020-794).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo Q. (ed.) *Thermosets: Structure, Properties, and Applications*, 2nd ed. Amsterdam, Oxford, Cambridge, Elsevier, 2018, 712 p.
2. Dodiuk H., Goodman S. (eds.) *Handbook of Thermoset Plastics*, 3rd ed. Amsterdam, Oxford, Cambridge, Elsevier, 2013, 800 p.
3. Broekaert M. // *Paint Coat. Ind.*, 2002, V. 18. № 10. P. 80–93.
4. Arunkumar T., Ramachandran S. // *Int. J. Appl. Eng. Res.* 2015. V. 10. № 1. P. 1143–1150.
5. Hattori T., Takahashi Y., Iijima M., Fukada E. // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 3. P. 1713–1721. <https://doi.org/10.1063/1.360959>
6. Tripathi M., Parthasarathy S., Roy P.K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 16. P. 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.48573>
7. Tracton A.A. (ed.) *Coating Technology Handbook*. Boca Raton, London, New York, Taylor & Francis, CRC Press, 2006, 828 p.
8. Holzworth K., Jia Z., Amirkhizi A.V., Qiao J., Nemat-Nasser S. // *Polymer*. 2013. V. 54. № 12. P. 3079–3085. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.067>
9. Yi J., Boyce M.C., Lee G.F., Balizer E. // *Polymer*. 2006. V. 47. № 1. P. 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.107>
10. Sarva S.S., Deschanel S., Boyce M.C., Chen W. // *Polymer*. 2007. V. 48. № 8. P. 2208–2213. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.058>
11. Roland C.M., Twigg J.N., Vu Y., Mott P.H. // *Polymer*. 2007. V. 48. № 2. P. 574–578. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.051>
12. Аржаков М.С., Яковлев П.П., Лопаткин А.И. // *Деформация и разрушение материалов*. 2020. № 7. С. 14–19. <https://doi.org/10.31044/1814-4632-2020-7-14-19>

MECHANICAL PROPERTIES OF INSULATION COATINGS BASED ON MODIFIED POLYUREA

**M. S. Arzhakov^{a, #}, P. P. Yakovlev^b, A. Yu. Yarysheva^a,
A. I. Lopatkin^b, and Corresponding Member of the RAS A. A. Yaroslavov^a**

^a *Lomonosov Moscow State University, 119992 Moscow, Russian Federation*

^b *"Interscol – Polymer Technologies", 141400 Khimki, Russian Federation*

[#] *E-mail: msa60@yandex.ru*

The influence of the chemical and physicochemical modification on the mechanical properties of polyurea coatings was studied. The usage of aromatic and aliphatic polyisocyanates as well as polymer modification with the minor amount (not more than 2 wt. %) of polytetrafluoroethylene and polymethylsiloxane to control elastic modulus of the coating in the interval from 22 to 172 MPa was shown. The results obtained provide the possibility for the production of the family of coatings with the wide spectrum of construction properties using restricted range of parent monomers and small amounts of the modifying agents.

Keywords: polymers, polyurea, coating, mechanical properties, structure, modification