

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ УРЕТАНОВЫХ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩИХ ФОРПОЛИМЕРОВ И ДИЦИАНДИАМИДА

© Л. Г. Рогожина, М. В. Кузьмин, Н. И. Кольцов

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,  
428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15  
E-mail: lina.rogozhina86@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 июня 2019 г.  
После доработки 26 августа 2019 г.  
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*Методами атомно-силовой микроскопии, термомеханического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа исследованы структура и свойства уретановых лаковых покрытий на основе изоцианатсодержащих форполимеров. Модификацией изоцианатсодержащих форполимеров дициандиамидом показана возможность получения уретановых лаковых покрытий, обладающих различной надмолекулярной структурой, высокими термическими и эксплуатационными свойствами.*

Ключевые слова: дициандиамид; изоцианатсодержащие форполимеры; уретановые лаковые покрытия; термостойкость

DOI: 10.31857/S0044461820060031

Защитные покрытия на основе полиуретанов обладают высокими прочностными свойствами, стойкостью к агрессивным средам, адгезией к различным материалам, что обеспечивает их широкое применение в различных отраслях промышленности [1–3]. Однако полиуретановые покрытия характеризуются низкой термостойкостью [4]. Увеличение термостойкости достигается путем введения соединений различной природы [5], в том числе содержащих аминные и цианогруппы [6]. Поэтому актуальным является разработка и исследование новых термостойких полимерных материалов, обладающих комплексом требуемых эксплуатационных свойств на основе изоцианатсодержащих форполимеров и активных модификаторов, что позволит использовать их в условиях интенсивного теплового воздействия. Одним из таких модификаторов является дициандиамид, который традиционно применяется для отверждения эпоксидных смол [7–10]. При модификации дициандиамидом изоцианатсодержащих систем аминогруппы дициандиамида способны взаимодействовать с изоцианатными группами форполимера, встраиваясь при этом в структуру полимера. Присутствующие в структуре дициандиамида цианогруппы и образую-

щиеся мочевинные группы могут обеспечить покрытие высокую адгезию к различным поверхностям и термостойкость.

Цель работы — исследование структуры и свойств уретановых лаковых покрытий на основе синтезированных изоцианатсодержащих форполимеров, модифицированных дициандиамидом.

### Экспериментальная часть

Исходными веществами служили промышленно выпускаемые продукты: полиэфир марки ПДА-800 — полидиэтиленгликольадипинат (ТУ 38.103287–80, содержание ОН-групп 4.22%), который перед использованием вакуумировали в течение 1 ч; полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (ТУ 113-03-29-22–84, содержание NCO-групп 33%), дициандиамид (ГОСТ 6988–73 «Дициандиамид технический. Технические условия»); толуол (ГОСТ 14710–78 «Толуол. Технические условия»), которые использовали без дополнительной очистки.

Ранее [11, 12] разработан способ получения изоцианатсодержащих форполимеров с использованием гидроксилсодержащих олигомеров, полиизоцианата

на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дициандиамида, который использовали для получения лаковых композиций. Контроль процесса проводили методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения ОН-группы в области  $3530\text{ см}^{-1}$ . По окончании синтеза форполимер охлаждали и в реакционную массу добавляли растворитель (толуол), катализатор 2,2'-диморфолинодиэтиловый эфир в количестве 0.05%, перемешивали в течение 3–5 мин до образования однородной массы. В дальнейшем лаковые композиции отверждали при комнатной температуре, относительной влажности воздуха 70–90% на стекле марки М5 (ГОСТ 111–2001 «Стекло листовое. Технические условия») в течение 1 сут (подготовка поверхности стекла проводилась в соответствии с ГОСТ 8832 «Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания»). Контроль за процессом отверждения осуществляли методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрофотометре марки ФСМ-1202 по изменению во времени интенсивности полос поглощения изоцианатной группы ( $2273\text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний С=О-групп ( $1695\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ ) и N–H-связей ( $3232\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ ) уретановых групп. Перед определением физико-механических свойств лаковые покрытия выдерживали при комнатной температуре в течение не менее 5 сут, а перед определением их защитных свойств (стойкости к воздействию различных агрессивных сред) — не менее 7 сут.

Время отверждения лаковых композиций до степени 3 определяли по ГОСТ 19007–73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания». Продолжительность отверждения определялась временем, за которое испытуемый материал, нанесенный на пластину слоем определенной толщины, приобретал требуемую степень высыхания.

Топологическая структура отвержденных лаковых покрытий была изучена на сканирующем зондовом микроскопе Солвер Некст в полуконтактном режиме. Резонансная частота кантилевера составляла около 300 Гц, динамическая жесткость —  $50\text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$ , радиус закругления зонда — 20 нм.

Термомеханический анализ (ТМА) осуществляли на приборе TMA Q400 (TA Instruments, USA).

Измерения проводили в режиме пенетрации пуансона диаметром 2.54 мм с нагрузкой на пуансон 1 Н со скоростью  $5\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$  в интервале температур 20–400°C.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе TA Instruments DSC Q200 в интервале температур  $-80\div 400^\circ\text{C}$  были исследованы термические свойства лаковых покрытий.

Адгезию определяли методом решетчатого надреза по ГОСТ 15140–78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии». По изменению поверхности покрытия после нанесения решетки оценивали адгезию покрытия по четырехбалльной шкале. Высшая оценка — 1 балл присваивалась при гладких краях и отсутствии отслоившихся кусочков покрытия; 2, 3 и 4 балла — при отслаивании соответственно до 5, 35% и более поверхности с каждой решетки.

Прочность покрытия при ударе определяли на приборе У-1а.

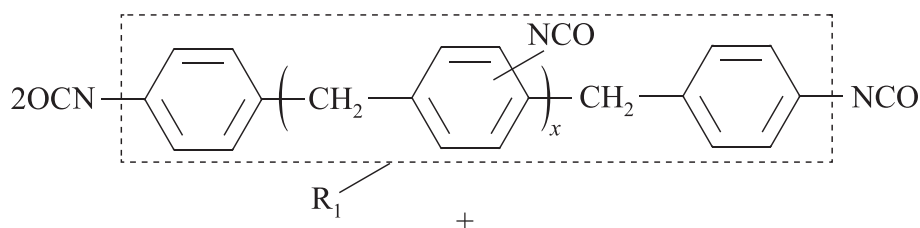
Стойкость покрытия к статическому воздействию спиртонефрасовой смеси определяли по ГОСТ 9.403–80 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей, разд. 2». Стойкость лакового покрытия к воздействию агрессивных жидких сред определяли путем изменения массы пленочных образцов после выдержки в соответствующих средах.

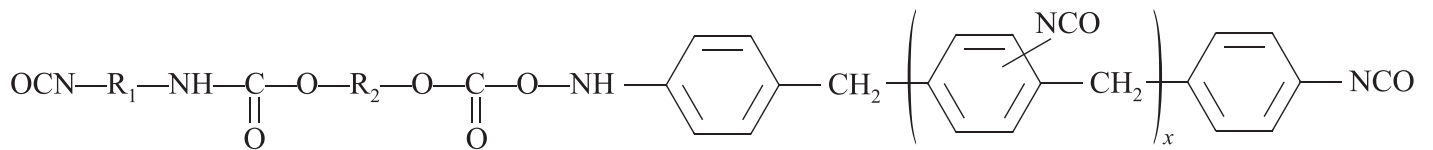
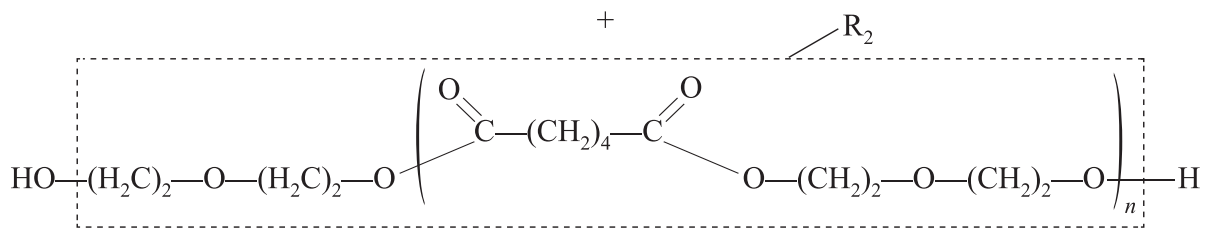
Условную вязкость определяли по ГОСТ 8420–74 «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости».

Динамический механический анализ (ДМА) покрытий проводили на приборе DMA-242C фирмы Netzsch (Германия) с получением температурных зависимостей модуля упругости и тангенса угла механических потерь. Испытания происходили при частоте 1 и 50 Гц и скорости нагревания  $3\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$  в интервале температур  $-80\div 400^\circ\text{C}$ .

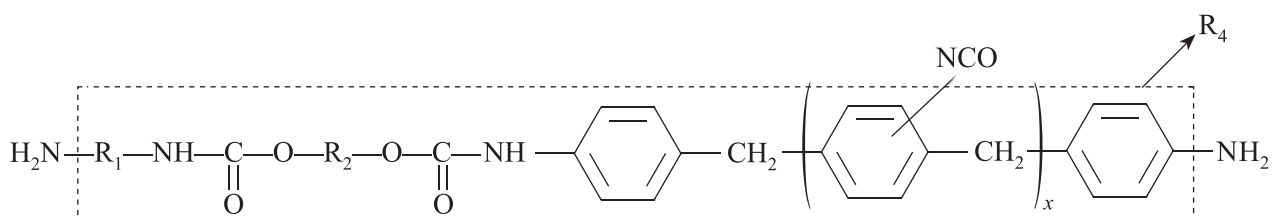
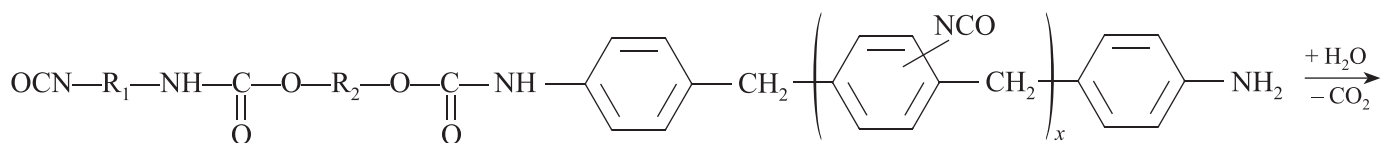
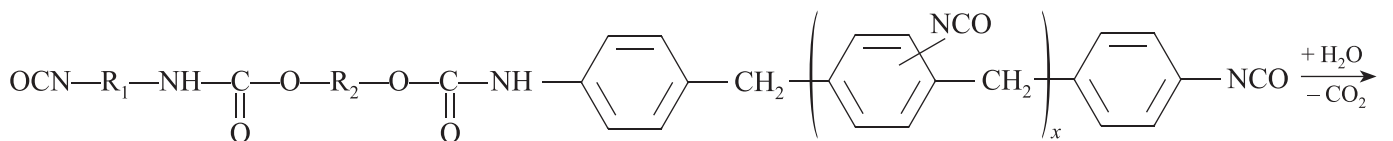
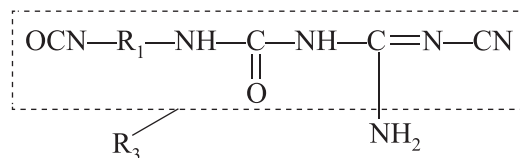
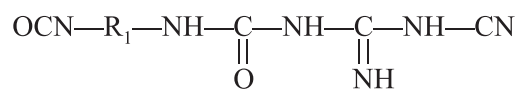
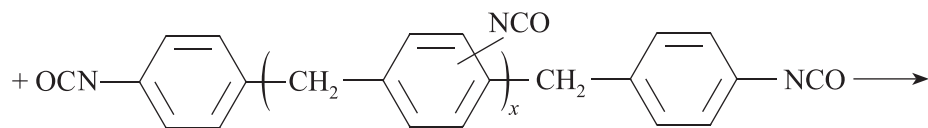
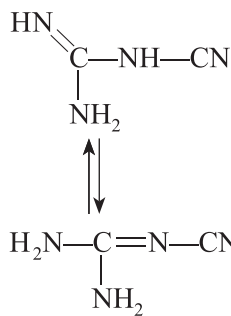
### Обсуждение результатов

В основе синтеза уретановых покрытий лежат следующие химические реакции:





$x = 0-2, n = 3-4$



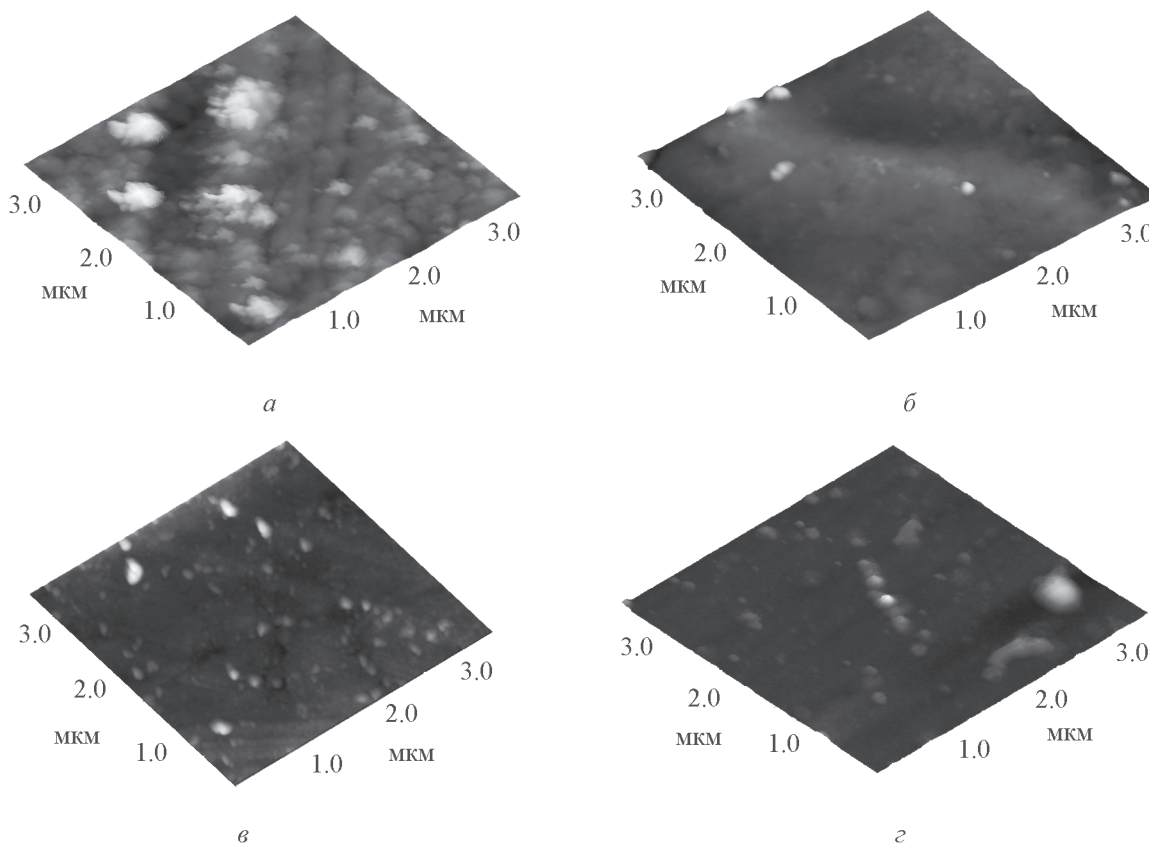
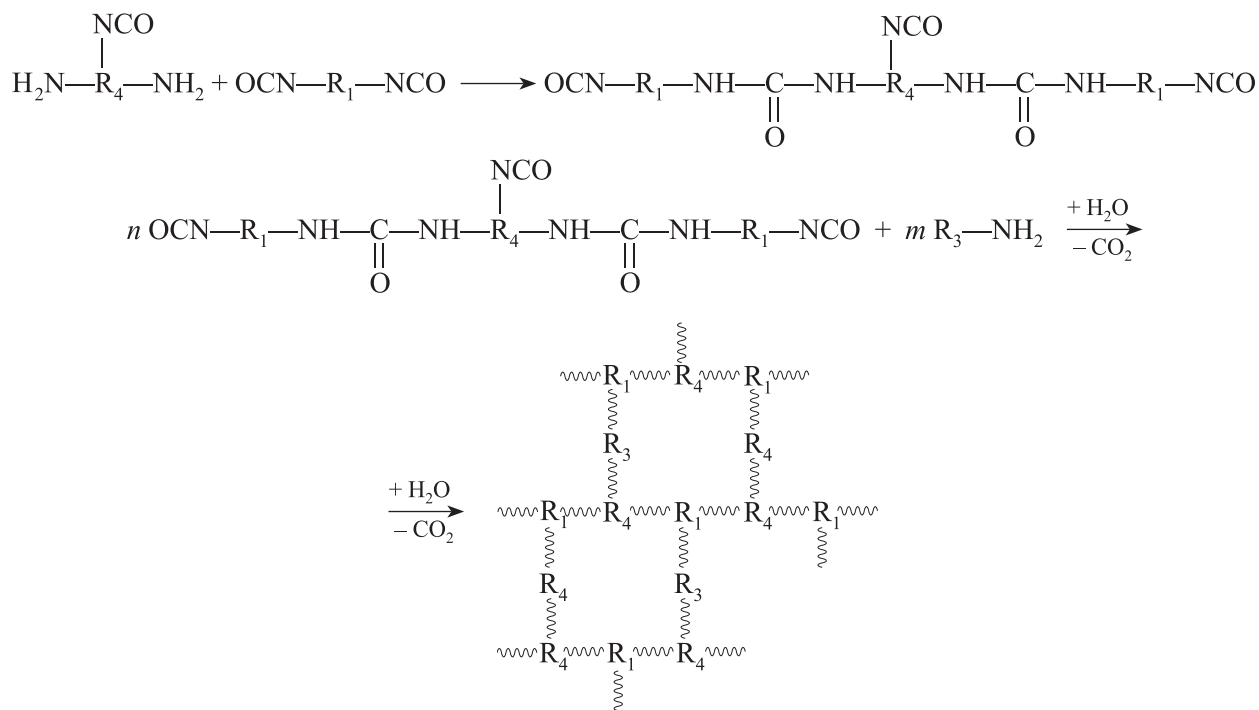


Рис. 1. Микрофотографии поверхности отвержденных уретановых композиций при соотношении полиэфир:полиизоцианат = 1:6 и содержании дициандиамида 0 (а), 1.0 (б), 1.5 (в), 2.0% (з).  
Площадь сканирования 3.5 × 3.5 мкм.

Структура уретановых покрытий определяется межмолекулярными связями в полимере. При отверждении изоцианатсодержащих форполимеров влагой воздуха образуются пленки с поверхностью, состоящей из частиц или их скоплений различных размеров (рис. 1). При получении полиуретановых пленок образуются частицы размером 200–300 нм. Введение дициандиамида способствует образованию кластеров размерами 50–100 нм, что объясняется увеличением кристалличности и упорядочением надмолекулярных структур циануретановых пленок. При введении дициандиамида в количестве 1.5% наблюдается более равномерное распределение частиц на поверхности по сравнению с уретановыми пленками. Дальнейшее увеличение содержания дициандиамида приводит к образованию надмолекулярных структур в виде неравномерно распределенных по поверхности пленок скоплений упорядоченных «цепочек», что способствует разделению кристаллической и аморфной фаз и образованию неоднородных пленок.

Термостойкость определяется температурой начала потери массы образца покрытия, по которой можно судить о возможности применения исследуемого полимерного покрытия в условиях интенсивного теплового воздействия. Согласно проведенным исследованиям, полученные покрытия выдерживают нагрев при температуре 150°C в течение 3 ч без потери массы и сохраняют защитно-декоративные свойства.

Уретановые покрытия являются устойчивыми к термической деформации. При температурах выше 210°C происходит размягчение с последующим разрушением полимерной сетки и деструкцией покрытий, о чем свидетельствует деформационный подъем на кривых ТМА при этих температурах (рис. 2). При этом введение дициандиамида способствует увеличению температур размягчения и деструкции выше 235°C. Наибольшую термостойкость проявляют покрытия, содержащие 1.5–2.0% дициандиамида.

Эффективность использования дициандиамида в качестве модифицирующей добавки для полимерных покрытий исследовалась также методом ДСК. На кривых ДСК имеются эндотермические пики, которые характеризуют физические и фазовые переходы уретановых композиций: первый пик соответствует плавлению полиэфирных блоков (–75÷–50°C), второй пик характеризует расстекловывание жестких уретановых блоков (75–110°C), третий и четвертый пики (160–175 и 210–350°C соответственно) обусловлены плавлением упорядоченных структур и термостабильных мочевиновых блоков. Дальнейшее повышение температуры приводит к термоокислительной

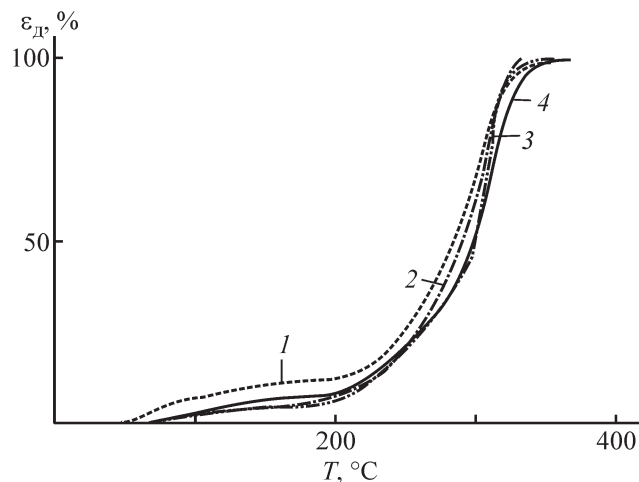


Рис. 2. Термограммы термомеханического анализа, полученные для отвержденных уретановых композиций при соотношении полиэфир:полиизоцианат = 1:6 и содержании дициандиамида 0 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0% (4).

деструкции уретановых покрытий. Следует отметить, что широкий экзотермический пик в области –50÷+75°C, вероятно, связан с температурными аномалиями, возникающими, во-первых, при неупругой деформации полимерных стекол в результате взаимной диффузии сегментов цепей и усадки ориентированных блоков, во-вторых, при изменении межфазной поверхности за счет уменьшения свободной энергии системы. В свою очередь уменьшение межфазной поверхности всегда связано с высвобождением энергии [13]. При возрастании содержания дициандиамида в композициях наблюдается значительное увеличение площади эндопиков (рис. 3). Такие изменения свя-

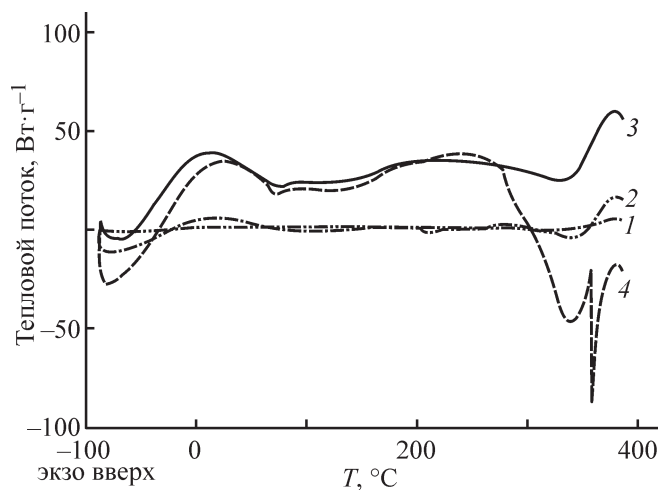


Рис. 3. Термограммы дифференциально-сканирующей калориметрии отвержденных уретановых композиций при соотношении полиэфир:полиизоцианат = 1:6 и содержании дициандиамида 0 (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0% (4).

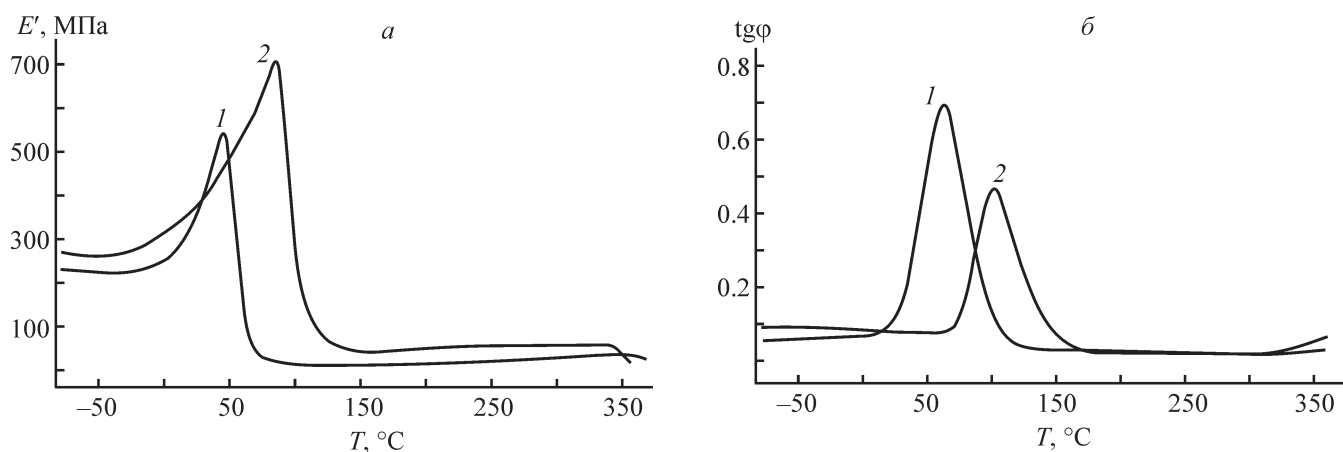


Рис. 4. Кривые динамического механического анализа (*а* — модуль упругости, *б* — тангенс угла механических потерь) отвержденных уретановых композиций, полученных при соотношении полиэфир:полиизоцианат = 1:6 и содержании дициандиамида 0 (1), 1.5% (2).

заны с увеличением содержания термостабильных блоков, для разрушения которых требуются большие энергетические затраты.

В результате взаимодействия аминогрупп дициандиамида с изоцианатными группами полиизоцианата в форполимере образуются термостабильные и деформационно-устойчивые мочевинные группы, вследствие чего при отверждении лаковых композиций происходит дополнительное пространственное структурирование и уплотнение полимерной сетки, что приводит к увеличению термостойкости покрытий. При этом максимальной термостойкостью обладают покрытия, содержащие 1.5–2.0% дициандиамида.

Упругорелаксационные и амортизационные свойства уретановых композиций сохраняются в достаточно широком интервале температур, что позволяет эксплуатировать покрытия на основе этих композиций при различных температурах (рис. 4). Для уретанового покрытия с содержанием дициандиамида 1.5% характерно увеличение модуля упругости на 20% и уменьшение тангенса угла механических потерь на 20%. Также анализ данных ДМА (рис. 4, *б*) пока-

зывает, что введение дициандиамида увеличивает температуру стеклования примерно на 40°.

Значения температур стеклования, определенные методами ТМА и ДМА, согласуются между собой. Метод ДСК не позволяет оценить влияние небольших количеств модификатора на изменение тепловых характеристик уретановых композиций (см. таблицу).

Для лаков имеют значение такие технологические параметры, как вязкость, время отверждения и срок хранения. В результате проведенных исследований установлено, что неотвержденные лаковые композиции имеют при температуре 20°C условную вязкость 18–19 с. Массовая доля нелетучих веществ в лаках — 55–57%. Срок хранения лака в герметичной упаковке составляет 24 мес. Время отверждения лаковых композиций при 20°C составляет 40–60 мин, а при 65°C — 15 мин.

При эксплуатации лаковых покрытий важными являются декоративно-защитные свойства, а также адгезия к различным поверхностям, стойкость к действию влаги и агрессивных сред. Установлено, что при отверждении полиуретановых композиций образуются ровные, матовые покрытия, при отверж-

Температуры стеклования уретановых композиций

Содержание дициандиамида, %	Температура стеклования уретановых покрытий, °C, определенная различными методами				
	термомеханический анализ			дифференциально-сканирующая калориметрия	динамический механический анализ
	начало стеклования	окончание стеклования	$T_{ст}$		
0	51.0	100.0	75.5	73	62.9
1.0	55.9	–99.8	77.9	75	—
1.5	68.2	142.3	105.2	75	102.1
2.0	53.7	141.0	97.4	75	—

дении циануретановых композиций — ровные полуглянцевые покрытия. Толщина покрытий составляет 26–27 мкм. Полученные покрытия обладают хорошей адгезией (не более 1 балла), высокой прочностью (прочность пленки при ударе на приборе типа У-1 не менее 50 см), спиртонефрасостойкостью, водопоглощение покрытий находится в пределах 0.07–0.14%, при этом циануретановые покрытия более водостойки.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения термостойких уретановых лаковых покрытий на основе изоцианатсодержащих форполимеров.

### Выводы

Модификацией изоцианатсодержащих форполимеров дициандиамидом получены и исследованы свойства циануретановых одноупаковочных лаковых составов, отвержденных влагой воздуха. Установлено, что дициандиамид является активным модификатором и участвует в образовании сетчатой структуры. Введение дициандиамида способствует увеличению концентрации жестких мочевиновых блоков, кристалличности циануретановых покрытий, что сопровождается образованием упорядоченных надмолекулярных структур и возрастанием температур стеклования и модуля упругости. Введение дициандиамида в количестве 1.5–2% в состав изоцианатсодержащих форполимеров увеличивает прочность и термостойкость покрытий. Полученные лаковые составы могут быть рекомендованы для использования в качестве термостойких защитных покрытий, эксплуатируемых в условиях воздействия различных агрессивных сред, повышенной влажности, а также подвергающихся длительному воздействию высоких температур.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований ассистенту кафедры прикладной физики и нанотехнологий ЧГУ им. И. Н. Ульянова А. Г. Разиной, старшему научному сотруднику ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова Е. С. Афанасьеву, инженеру кафедры технологии синтетического каучука КНИТУ А. Н. Косолапову.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о авторах

*Рогожина Лина Геннадьевна*,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6014-3642>  
*Кузьмин Михаил Владимирович*, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3880-9510>  
*Кольцов Николай Иванович*, д.х.н., проф., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

### Список литературы

- [1] *Иванов Е. С.* Полиуретановые лакокрасочные покрытия // Полиурет. технологии. 2006. № 4. С. 42–48.
- [2] *Суворов В. И., Ефимова Д. Ю., Хаджаева С. Г.* Комплекс влагоотверждаемых лакокрасочных материалов на основе изоцианатных олигомеров для маломерных судов и плавсредств // Полиурет. технологии. 2007. № 6. С. 44–45.
- [3] *Сусоров И. А., Чалов И. В.* Влагоотверждаемые антикоррозионные покрытия на основе изоцианатных олигомеров для защиты промышленных объектов в нефтегазовой отрасли // Хим. техника. 2013. № 5. С. 24–27.
- [4] *Голенева Л. М., Аскадский А. А.* Одностадийный синтез сетчатых полиуретанизоциануратных полимеров // Высокомолекуляр. соединения. 2009. Т. 51С. № 7. С. 1278–1287.
- [5] *Михайлин Ю. А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия, 2006. С. 7–19.
- [6] *Афанасьев Е. С., Петунова М. Д., Голенева Л. М., Аскадский А. А., Климова Т. П., Бабушкина Т. А.* Влияние условий образования сетчатого полиуретана на степень сшивания и механические свойства // Высокомолекуляр. соединения. 2010. Т. 52А. № 12. С. 2131–2139 [*Afanas'ev E. S., Petunova M. D., Goleneva L. M., Askadskii A. A., Klimova T. P., Babushkina T. A.* The effect of the conditions of formation of crosslinked polyurethane on the degree of crosslinking and mechanical characteristics // Polym. Sci. Ser. A. 2010. V. 52. N 12. P. 1318–1326. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10120102>].
- [7] *Казаков С. И., Кербер М. Л., Горбунова И. Ю.* Особенности отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 дициандиамидом // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 47А. № 9. С. 1691–1697 [*Kazakov S. I., Kerber M. L., Gorbunova I. Yu.* // Polym. Sci. Ser. A. 2005. V. 47. N 9. P. 1278–1287].
- [8] *Чурсова Л. В., Ткачук А. И., Панина Н. Н., Гуревич Я. М., Бабин А. Н., Малков Г. В.* Изучение отверждения системы дициандиамид – эпоксициановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины методом импульсного ЯМР // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 35–39.
- [9] *Баторова Ю. А., Дятлов В. А., Гребенева Т. А., Панина Н. Н.* Эпоксидное связующее быстрого

- отверждения // Успехи в химии и хим. технологии. 2018. Т. 32. № 6 (202). С. 20–22.
- [10] *Гараева Г. Р., Гладких С. Н., Белинский М. А.* Одноупаковочные эпоксидные клеящие материалы с повышенной теплостойкостью // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 8. С. 2–7.
- [11] *Рогожина Л. Г., Кузьмин М. В., Кольцов Н. И.* Разработка и исследование циануретановых лаковых композиций и покрытий на их основе // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 4. С. 624–629 [*Rogozhina L. G., Kuz'min M. V., Kol'tsov N. I.* The development and the study of cyanourethane laquer compositions and coatings based on them // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 581–586. <https://doi.org/10.1134/S1070427213040228>].
- [12] Пат. РФ 2427602 (опубл. 2011). Композиция для покрытий.
- [13] *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров: Монография. М.: Физматлит, 2014. С. 201–222.
-