

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© В. Г. Курбатов^{1,2}, Т. А. Пугачёва^{1,2}, Г. В. Малков^{1,2}, М. С. Красикова²,
И. В. Голиков¹, А. А. Ильин¹

¹ Ярославский государственный технический университет,
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88

² Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Поступила в Редакцию 6 мая 2020 г.

После доработки 20 мая 2020 г.

Принята к публикации 29 июля 2020 г.

Показано, что строение активного разбавителя оказывает влияние на реологические свойства эпоксидных композиций. Использование линейного алкилглицидилового эфира позволяет получить композиции с наименьшей динамической вязкостью. Увеличение содержания активного разбавителя от 0 до 20% приводит к увеличению периода до образования сетчатого полимера с 5 до 30 мин при отверждении эпоксидных композиций, что обусловлено снижением скорости расходования эпоксидных групп в композиции с увеличением содержания активного разбавителя. Изучены упруго-деформационные и теплофизические свойства эпоксидных полимерных пленок. Установлено, что при использовании линейного алкилглицидилового эфира в качестве активного разбавителя наблюдается экстремальная зависимость предела прочности и температуры стеклования от его содержания. Показано, что введение монофункциональных активных разбавителей в композицию приводит к снижению модуля упругости. Увеличение их содержания в композиции от 5 до 20% не оказывает влияния на величину модуля упругости.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры; активные разбавители; процесс отверждения; упруго-деформационные свойства; температура стеклования

DOI: 10.31857/S0044461820090054

В настоящее время большое внимание уделяется разработке лакокрасочных материалов с низким содержанием летучих органических веществ. Решить данную проблему можно за счет использования водных дисперсий полимеров либо получением органорастворимых систем, не содержащих классических органических растворителей, которые при отверждении испаряются в атмосферу. В таких системах роль регуляторов вязкости могут выполнять так называемые активные разбавители, которые при отверждении входят в состав образующейся сетчатой структуры. Распространенными системами такого типа являются ненасыщенные полиэферы (активными разбавителями в данных системах выступают ненасыщенные мономеры, например стирол, метилметакрилат и др.)

[1–3], акриловые олигомеры (в качестве активных разбавителей применение находят полиолы на основе ϵ -капролактона) [4–6] и эпоксидные олигомеры (в качестве активных разбавителей могут использоваться, например, алифатические эпоксидные олигомеры либо монофункциональные соединения, содержащие эпоксидные группы) [7–9]. Однако в приведенных работах активный разбавитель рассматривается как альтернатива широко распространенным растворителям только с точки зрения изменения вязкости материала, оценка влияния структуры активного разбавителя, а также его функциональности на свойства формируемых покрытий отсутствует, что не позволяет правильно оценить изменение свойств формирующихся на их основе покрытий. В то же время наличие

активного разбавителя, входящего в состав полимерной сетки, может оказывать влияние на ее структуру, а следовательно, и эксплуатационные свойства.

Цель работы — исследование влияния активных разбавителей на свойства эпоксидных композиций и полимерных пленок на их основе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов использовались низкомолекулярные эпоксидные олигомеры на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана с эпоксидным числом 23% (эпоксидным эквивалентом $187 \text{ г} \cdot \text{экв}^{-1}$) (ЭО-1) (DER-331, Dow Chemical) и на основе 4,4'-дигидроксибензилметана с эпоксидным числом 25.2% ($170.5 \text{ г} \cdot \text{экв}^{-1}$) (ЭО-2) (DER-354, Dow Chemical). В качестве активных разбавителей были использованы алкилглицидиловый эфир с длиной алкильного фрагмента C12-C14 (AP-1) (эпоксидный эквивалент $320 \text{ г} \cdot \text{экв}^{-1}$) (Eposir 7106, SIR INDUSTRIALE), диглицидиловый эфир полипропиленгликоля (AP-2) (эпоксидный эквивалент $320 \text{ г} \cdot \text{экв}^{-1}$) (DER-732P, Dow Chemical), глицидиловый эфир неодакановой кислоты (AP-3) (эпоксидный эквивалент $239 \text{ г} \cdot \text{экв}^{-1}$) (Cardura E10P, Momentive Speciality Chemicals). Содержание активного разбавителя в эпоксидной композиции составляло от 0 до 20%. В качестве отвердителя использовались циклоалифатические диамины на основе изофорондиамина, содержащие бензиловый спирт АСА-1 (CeTePox 1312 FS H, Aditya Birla Group Company), АСА-2 (CeTePox 1588 L H, Aditya Birla Group Company), АСА-3 (ITAMINE CA54, DDCHEM) с N-эквивалентами 95, 113 и 93 $\text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$ соответственно. Содержание аминного отвердителя рассчитывали исходя из эпоксидного и N-эквивалентов олигомера и отвердителя с учетом введенного активного разбавителя. Отверждение эпоксидных композиций осуществляли при температуре $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Эпоксидные композиции были получены смешением эпоксидного олигомера с необходимым количеством активного разбавителя, затем в систему вводился выбранный отвердитель в стехиометрическом количестве. Для получения свободных пленок эпоксидные композиции наносили на полиэтиленовую подложку винтовым аппликатором с зазором 100 мкм. Время отверждения пленок составляло 4 ч.

Реологические свойства эпоксидных композиций исследовали с помощью ротационной вискозиметрии с системой коаксиальных цилиндров на приборе Rheomat RM180 (измерение проводили через 10 мин после смешения композиции). Содержание эпоксидных групп в отверждающейся композиции опреде-

ляли с помощью неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты (ч.д.а., ЗАО «Купавнареактив») [10]. Скорость расходования эпоксидных групп определяли на основе зависимостей содержания эпоксидных групп от времени отверждения. Определение содержания сетчатого полимера в эпоксидной композиции проводилось с помощью гель-золь анализа в непрерывно действующем экстракторе Сокслета. Растворителем для экстрагирования служил ацетон (ч.д.а., АО ЭКОС-1), процесс экстрагирования продолжался в течение 6 ч [11]. Температуры стеклования сформированных эпоксидных материалов определяли дифференциальной сканирующей калориметрией на приборе DSC 822e (Mettler Toledo). Испытание проводили в температурном интервале $0\text{--}150^\circ\text{C}$. Скорость сканирования составляла $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в атмосфере азота. Упругодеформационные свойства свободных эпоксидных пленок оценивались методом одноосного растяжения с помощью универсальной машины для испытаний ZWICK/ROEL TC-FR010, Скорость деформирования составляла $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Введение активного разбавителя в эпоксидный олигомер должно приводить к изменению реологических свойств эпоксидного олигомера, причем структура активного разбавителя должна определять изменение реологических характеристик, что оказывает влияние на процесс нанесения материала. Действительно, введение активного разбавителя в эпоксидный олигомер снижает вязкость композиции, а изменение структуры активного разбавителя приводит к варьированию реологических характеристик, причем введение 10% (здесь и далее содержание приведено в мас%) AP-1 в композицию приводит к снижению вязкости композиции в 4 раза (рис. 1, а, кривая 1).

Использование бифункционального AP-2 также позволяет снизить вязкость системы (рис. 1, а, кривая 2). Однако анализ результатов ротационной вискозиметрии показал, что AP-2 требуется приблизительно в 3 раза больше, чем AP-1, для достижения одного уровня вязкости композиции.

Это можно объяснить более высокой вязкостью ($65 \text{ мПа} \cdot \text{с}$) AP-2 по сравнению с AP-1 ($11 \text{ мПа} \cdot \text{с}$). Отклонение вязкости композиций от правила аддитивности позволяет предположить также изменение межмолекулярных взаимодействий в композиции. В конденсированном состоянии молекулы органических соединений связаны друг с другом системой межмолекулярных взаимодействий в ассоциаты,

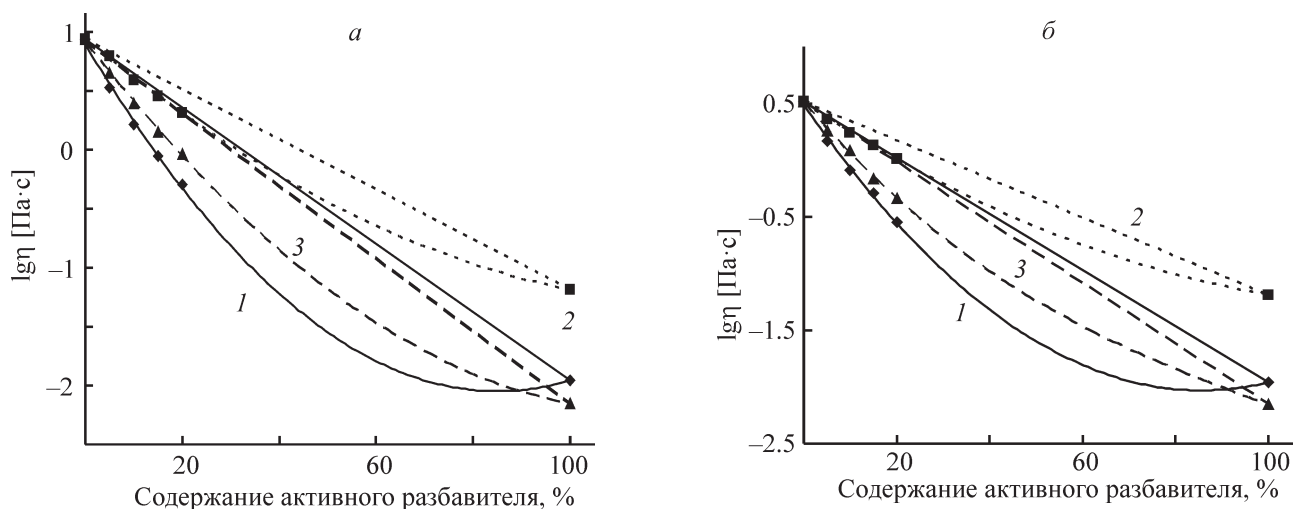


Рис. 1. Зависимость вязкости эпоксидного олигомера на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана (а) и 4,4'-дигидроксибензилметана (б) от содержания различных активных разбавителей.

Температура измерения $25 \pm 1^\circ\text{C}$, скорость сдвига $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$; прямые линии построены по правилу аддитивности. 1 — алкилглицидиловый эфир с длиной алкильного фрагмента $\text{C}_{12}\text{--}\text{C}_{14}$, 2 — диглицидиловый эфир полипропиленгликоля, 3 — глицидиловый эфир неодакановой кислоты.

топология которых может быть самой различной в зависимости от числа (n) центров межмолекулярного взаимодействия, их энергии и других факторов [12, 13]. Активные разбавители AP-1 и AP-2 в своей структуре имеют длинные углеводородные фрагменты, обладающие слабым (дисперсионным) межмолекулярным взаимодействием. Введение их в эпоксидные олигомеры снижает общий уровень межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, может также снижать вязкость композиций. Более значительное снижение вязкости при введении AP-1 связано с наличием только одного центра сильного межмолекулярного взаимодействия (эпоксидной группы) в структуре молекулы, в то время как в AP-2 этих центров два.

Введение монофункционального разбавителя разветвленной структуры AP-3 приводит к снижению вязкости композиции до уровня, соизмеримого с активным разбавителем линейной структуры AP-1 (рис. 1, а, кривая 3). Активный разбавитель AP-3 несколько уступает AP-1 по эффективности разбавления, очевидно, по причине меньшего размера углеводородного фрагмента и компактности молекулы. Следует отметить, что введение различных активных разбавителей во всем исследуемом диапазоне приводит к снижению вязкости. Однако наибольшее снижение вязкости при введении монофункционального активного разбавителя независимо от его структуры наблюдается при содержании его в композиции до 10%.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для эпоксидных композиций, содержащих дигли-

цидиловый эфир 4,4'-дигидроксибензилметана (рис. 1, б). Однако ввиду более низкой начальной вязкости данного олигомера (примерно в 2.5 раза) активные разбавители не демонстрируют такой же эффективности, как при введении их в композицию на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана (рис. 1, а). Наиболее сильное изменение реологических свойств наблюдается при использовании монофункциональных активных разбавителей AP-1 и AP-3, что обусловлено их более низкой вязкостью (11 и 7 мПа·с соответственно) по сравнению с бифункциональным разбавителем AP-2 (65 мПа·с). При этом необходимо учитывать, что введение активного разбавителя, содержащего реакционноспособные эпоксидные группы, должно сказываться на процессе отверждения композиций.

Дальнейшее увеличение содержания активного разбавителя в композиции нецелесообразно по ряду причин. Во-первых, снижение вязкости при увеличении содержания активного разбавителя до 25% и более незначительно влияет на вязкость композиции по сравнению с исходными значениями (исходная динамическая вязкость ЭО-1 — 8.66 Па·с, 10% AP-1 — 1.64, 20% AP-1 — 0.51, 30% AP-1 — 0.23). Аналогичная тенденция наблюдается и при использовании других активных разбавителей. Во-вторых, при высоком содержании активных разбавителей (свыше 20%) может существенно замедляться процесс отверждения и наблюдаться ухудшение эксплуатационных свойств. В-третьих, существенно возрастает себестоимость разрабатываемой композиции.

Используемый отвердитель оказывает влияние на процесс отверждения эпоксидных композиций (рис. 2). При введении АСА-1 наблюдаются наименьшие скорость отверждения композиции и содержание сетчатого полимера по сравнению с АСА-2 и АСА-3, причем данная тенденция сохраняется для композиций как на основе 4,4'-дигидроксиdifенилпропана (рис. 2, а), так и 4,4'-дигидроксиdifенилметана (рис. 2, б).

Следует отметить, что при отверждении композиции на основе ЭО-1 предельное содержание гель-фракции в композиции, содержащей АСА-2 и АСА-3, одинаково. При переходе на ЭО-2 содержание гель-фракции в композиции с АСА-3 больше по сравнению с АСА-2. Это различие обусловлено тем, что ЭО-2 обладает существенно более низкой вязкостью по сравнению с ЭО-1, следовательно, будет создаваться меньше диффузионных затруднений при глубоких степенях превращения с учетом того факта, что динамическая вязкость АСА-3 (6.8 Па·с) на порядок больше, чем у АСА-2 (0.36 Па·с). Наличие стерических затруднений при отверждении композиции с использованием АСА-3 подтверждают данные, представленные на рис. 3. Наибольшая начальная скорость реакции как в случае ЭО-1, так и в случае ЭО-2 наблюдается при использовании АСА-3. Однако при этом содержание сетчатого полимера при использовании АСА-3 в композиции с ЭО-1 остается таким же, как и при использовании АСА-2, что обусловлено диффузионно-топологическими ограничениями реакции отверждения. Использование менее вязкого ЭО-2 частично снимает данные ограничения, что приводит

к росту содержания гель-фракции в композициях (рис. 2, б).

Влияние на процесс отверждения должно оказывать как количество активного разбавителя, так и его функциональность. Монофункциональные разбавители могут выступать в качестве обрывателей растущих цепей, что может приводить к изменению как топологии трехмерной сетки, так и содержания сетчатого полимера в целом. Оценка влияния активного разбавителя на свойства эпоксидных композиций проводилась с использованием АСА-1, так как данный отвердитель наиболее простой по составу, содержит только один аминоксодержащий продукт — изофорондиамин.

Увеличение содержания монофункционального АР-1 приводит к снижению содержания гель-фракции в покрытиях (рис. 4, а). Это обусловлено тем, что монофункциональный эпоксидный олигомер при взаимодействии с отвердителем будет приводить к образованию продукта, вымываемого при экстракции ацетоном. Вероятность образования таких продуктов возрастает с увеличением содержания активного разбавителя в исходной композиции. Также следует отметить, что введение монофункционального олигомера приводит к увеличению времени образования сетчатого полимера. Это обусловлено ростом содержания эпоксидных групп, вступающих в реакцию с отвердителем без образования сетчатой структуры.

Известно [14], что алифатические и моноэпоксидные соединения обладают меньшей реакционной способностью. Можно предположить, что введение их в систему будет сказываться на скорости расходования

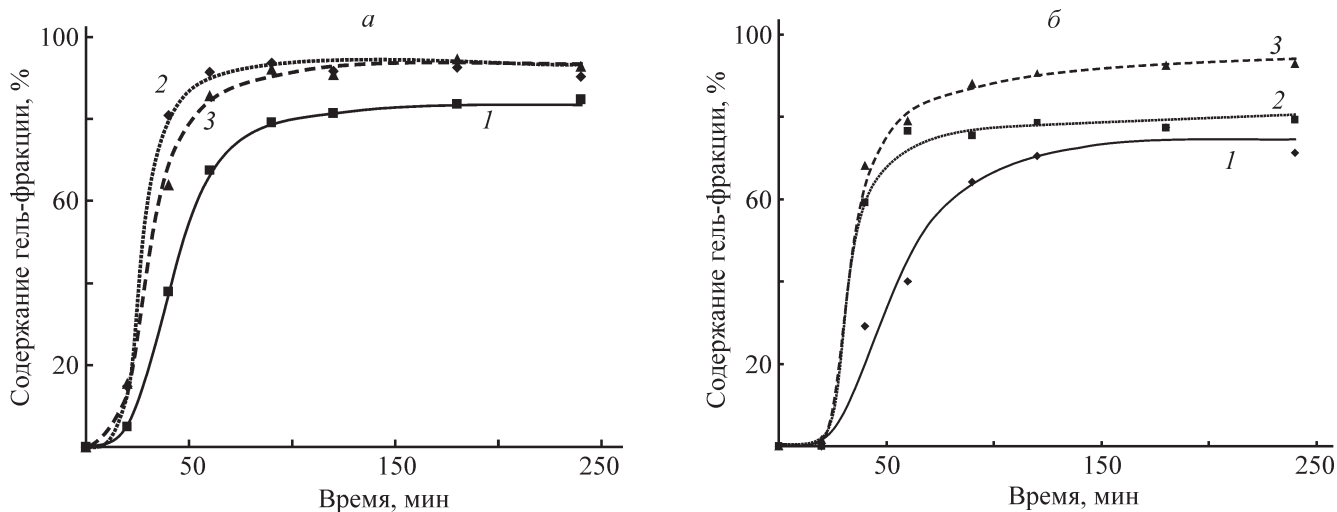


Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения композиции, содержащей эпоксидный олигомер на основе 4,4'-дигидроксиdifенилпропана (а) и 4,4'-дигидроксиdifенилметана (б) в присутствии различных отвердителей.

Отвердитель: 1 — CeTePox 1312 FS H, 2 — CeTePox 1588 L H, 3 — ITAMINE CA54.

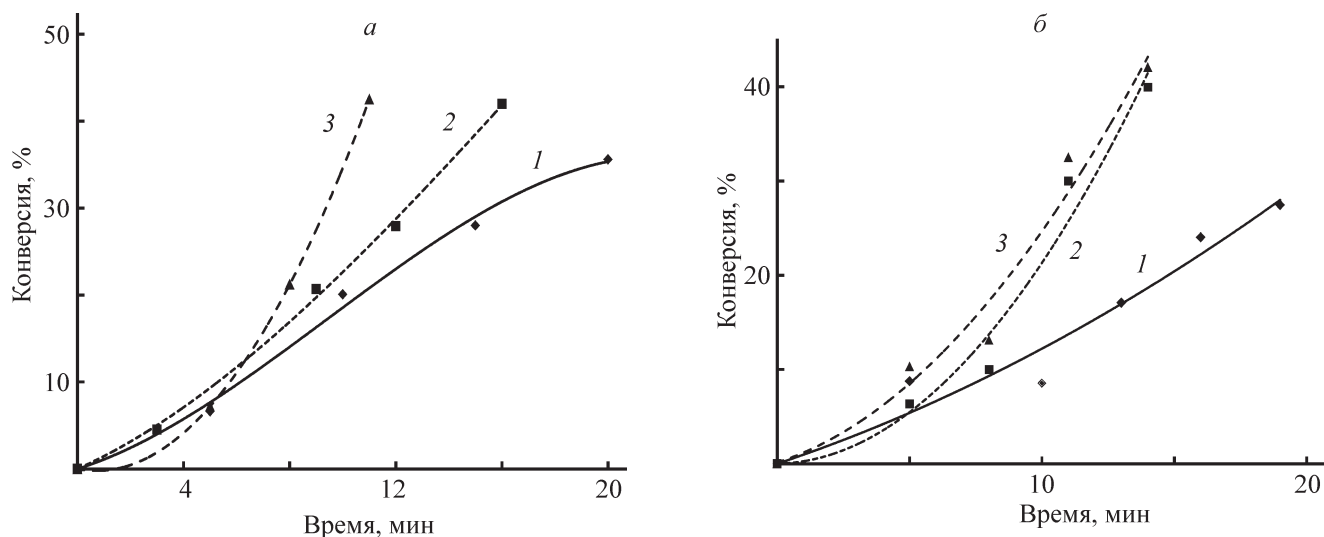


Рис. 3. Зависимость конверсии по эпоксидным группам от времени отверждения композиции, содержащей эпоксидный олигомер на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана (*а*) и на основе 4,4'-дигидроксибензилметана (*б*) в присутствии различных отвердителей.

Отвердитель: 1 — CeTePox 1312 FS H, 2 — CeTePox 1588 L H, 3 — ITAMINE CA54.

эпоксидных групп в реакции с аминным отвердителем. Действительно, начальная скорость расходования эпоксидных групп снижается с увеличением содержания активного разбавителя, причем введение бифункционального AP-2 в большей степени снижает данный параметр по сравнению с AP-1 (рис. 5).

Следует отметить, что использование бифункционального активного разбавителя AP-2 также приводит к снижению содержания сетчатого полимера (особенно при его содержании свыше 10%) по сравнению с исходной композицией (рис. 4, *б*). Это обусловлено

тем, что при используемых условиях отверждения AP-2 образует сетчатый полимер очень медленно (за 8 ч содержание сетчатого в композиции AP-2 + ACA-1, определенное методом гель-золь анализа, не превышает 5%). При использовании эпоксидного олигомера на основе 4,4'-дигидроксибензилметана были получены аналогичные зависимости содержания сетчатого полимера от содержания активного разбавителя в системе.

Изменение особенностей процесса отверждения, вызванное введением активного разбавителя, а также

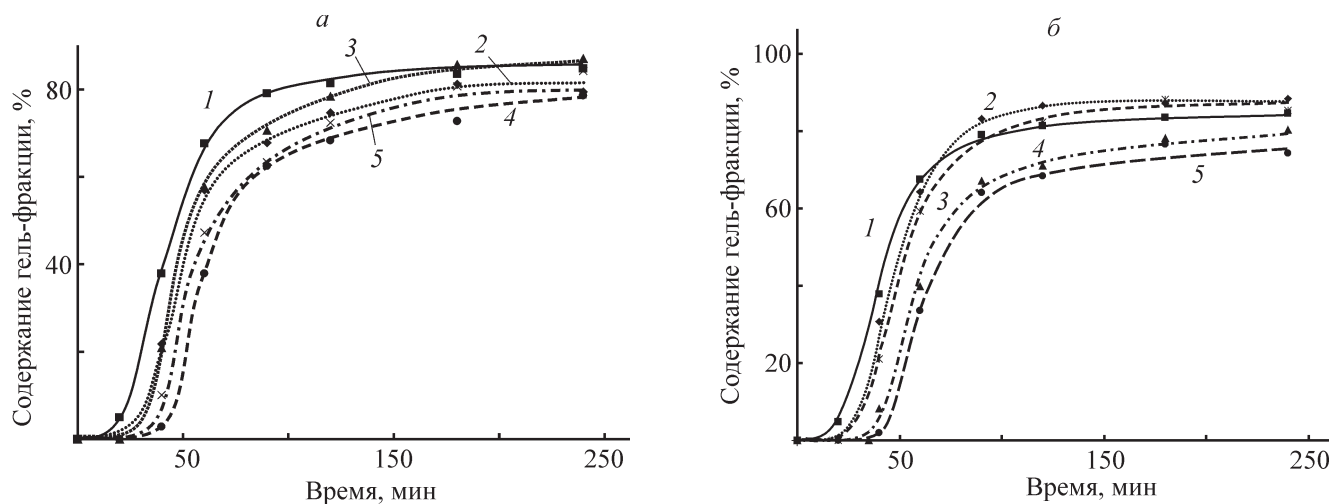


Рис. 4. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения композиции, содержащей эпоксидный олигомер на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана, CeTePox 1312 FS H и алкилглицидилового эфира с длиной алкильного фрагмента $C_{12}-C_{14}$ (*а*) или диглицидилового эфира полипропиленгликоля (*б*).

Содержание активного разбавителя (%): 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20.

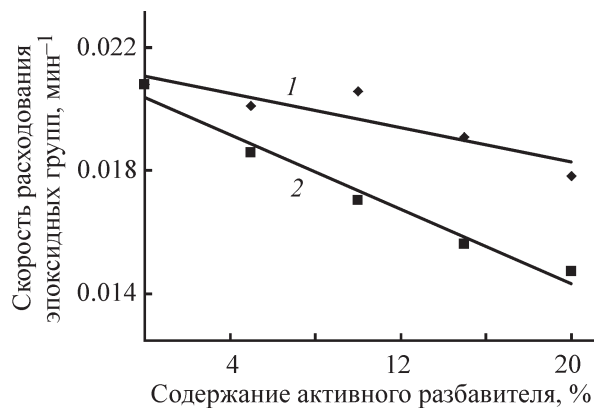


Рис. 5. Зависимость скорости расходования эпоксидных групп от содержания активного разбавителя в композициях, содержащих эпоксидный олигомер на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана, CeTePox 1312 FS H. 1 — алкилглицидиловый эфир с длиной алкильного фрагмента C₁₂–C₁₄, 2 — диглицидиловый эфир полипропиленгликоля.

различной структурой сшивающих агентов, должно оказывать влияние на свойства отвержденных эпоксидных материалов. Для всех образцов введение активного разбавителя приводит к снижению модуля упругости полимерных пленок (рис. 6, а, б, д, е). При этом увеличение содержания AP-1 с 5 до 20% в композиции на основе ЭО-1 не приводит к снижению модуля упругости отвержденных материалов (рис. 6, а, кривая 1). Такой же характер зависимости наблюдается и при использовании AP-1, AP-3 в композициях на основе ЭО-2 (рис. 6, д, кривые 1 и 3). Более того, для пленки, сформированной из композиции на основе ЭО-2, AP-3 и АСА-3, модуль упругости не зависит от содержания активного разбавителя (рис. 6, е, кривая 3). Данный характер зависимостей необычен, так как увеличение содержания компонента, приводящего к обрыву цепи, должно снижать плотность сшивки эпоксидных полимерных материалов либо приводить к физической пластификации полученных пленок. Увеличение содержания активного разбави-

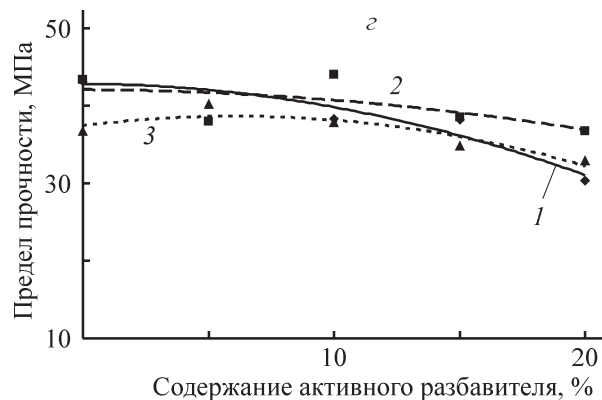
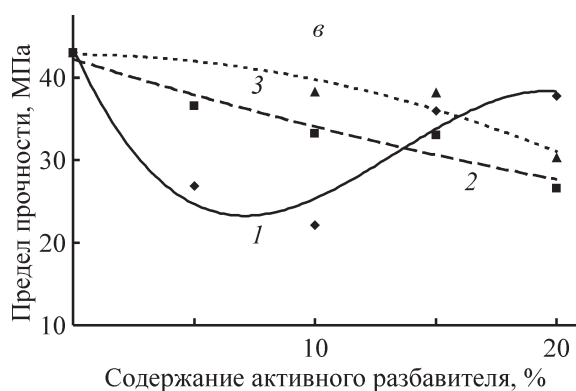
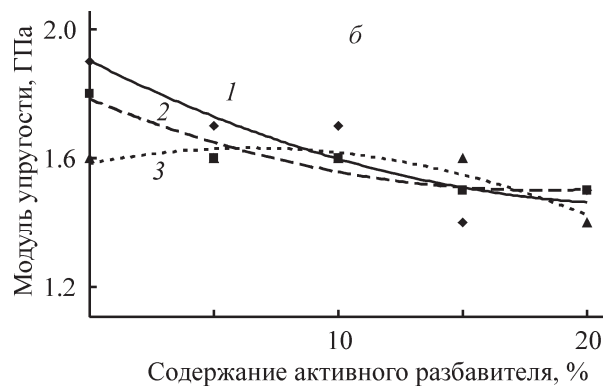
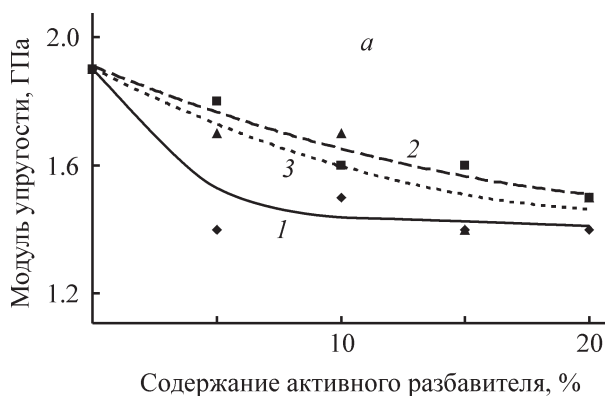


Рис. 6. Влияние содержания активного разбавителя на модуль упругости (а, б, д, е) и предел прочности (в, з, ж, з) эпоксидных полимерных пленок.

а, в — пленки на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидроксибензилпропана, CeTePox 1312 FS H и различных активных разбавителей: 1 — алкилглицидиловый эфир с длиной алкильного фрагмента C₁₂–C₁₄, 2 — диглицидиловый эфир полипропиленгликоля, 3 — глицидиловый эфир неодакановой кислоты; б, д — пленки на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидроксибензилпропана, глицидилового эфира неодакановой кислоты и различных отвердителей: 1 — CeTePox 1312 FS H, 2 — CeTePox 1588 L H, 3 — ITAMINE CA54.

теля приводит также к снижению предела прочности эпоксидных полимерных материалов (рис. 6, в, з, ж, з) по сравнению с композициями, его не содержащими. Снижение модуля упругости обусловлено тем, что формирующийся полимер обладает меньшей плотностью химической сетки, и, следовательно, покрытие будет более эластичным. При использовании АР-1 наблюдается экстремальная зависимость предела прочности. Введение АР-1 в композицию в количестве до 10% приводит к снижению предела прочности, что может быть обусловлено снижением плотности химической сетки. Увеличение содержания АР-1 в композиции свыше 10% приводит к повышению предела прочности сформированной пленки, что, вероятно, обусловлено эффектом антипластификации (рис. 6, в, ж, кривая 1).

Данная тенденция наблюдается при использовании как ЭО-1, так и ЭО-2. При содержании разбавителя в композиции менее 10%, что является наиболее приемлемым с точки зрения реологических исследова-

ний, наименьшее снижение упруго-деформационных свойств наблюдается при использовании АР-3 (рис. 6).

Уменьшение модуля упругости полимерных пленок, вероятно, обусловлено снижением густоты химической сетки. Дифференциальной сканирующей калориметрией были определены температуры стеклования полимерных эпоксидных материалов. При использовании АР-1 зависимость температуры стеклования для эпоксидных материалов также имеет экстремум. При введении АР-1 до 10% температура стеклования снижается, а при дальнейшем увеличении его содержания — возрастает, что хорошо согласуется с результатами физико-механических испытаний (рис. 7, а, в, кривые 1). Введение активного разбавителя приводит к снижению температуры стеклования отвержденных покрытий (рис. 7, а, в) независимо от используемого типа олигомера, причем для композиций на основе ЭО-2 увеличение содержания активного разбавителя с 5 до 15% на температуру стеклования образцов влияния не оказыва-

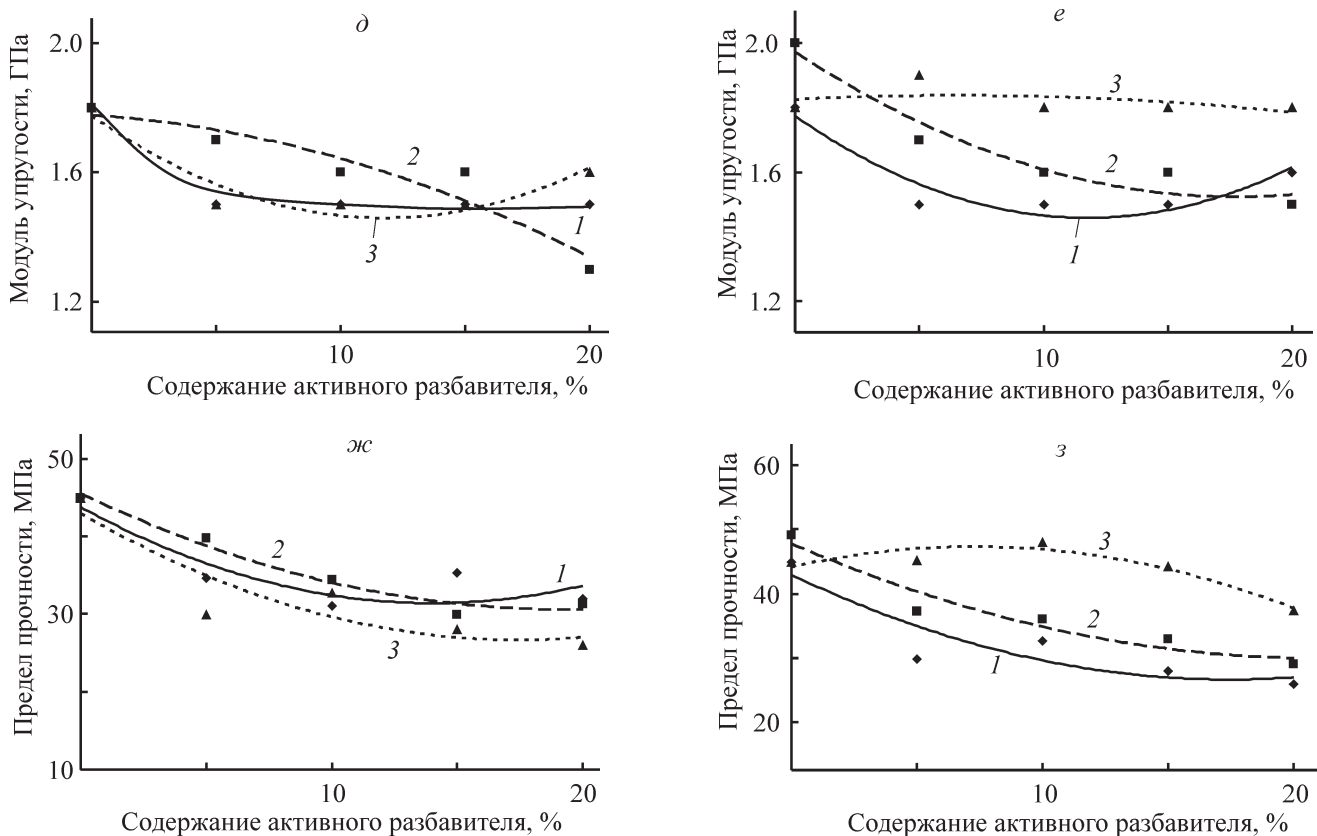


Рис. 6 (продолжение).

д, ж — пленки на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидроксибензилметана, CeTePox 1312 FS H и различных активных разбавителей: 1 — алкилглицидиловый эфир с длиной алкильного фрагмента C₁₂–C₁₄, 2 — диглицидиловый эфир полипропиленгликоля, 3 — глицидиловый эфир неодакановой кислоты; е, з — пленки на основе диглицидилового эфира 4,4'-дигидроксибензилметана, глицидилового эфира неодакановой кислоты и различных отвердителей: 1 — CeTePox 1312 FS H, 2 — CeTePox 1588 L H, 3 — ITAMINE CA54.

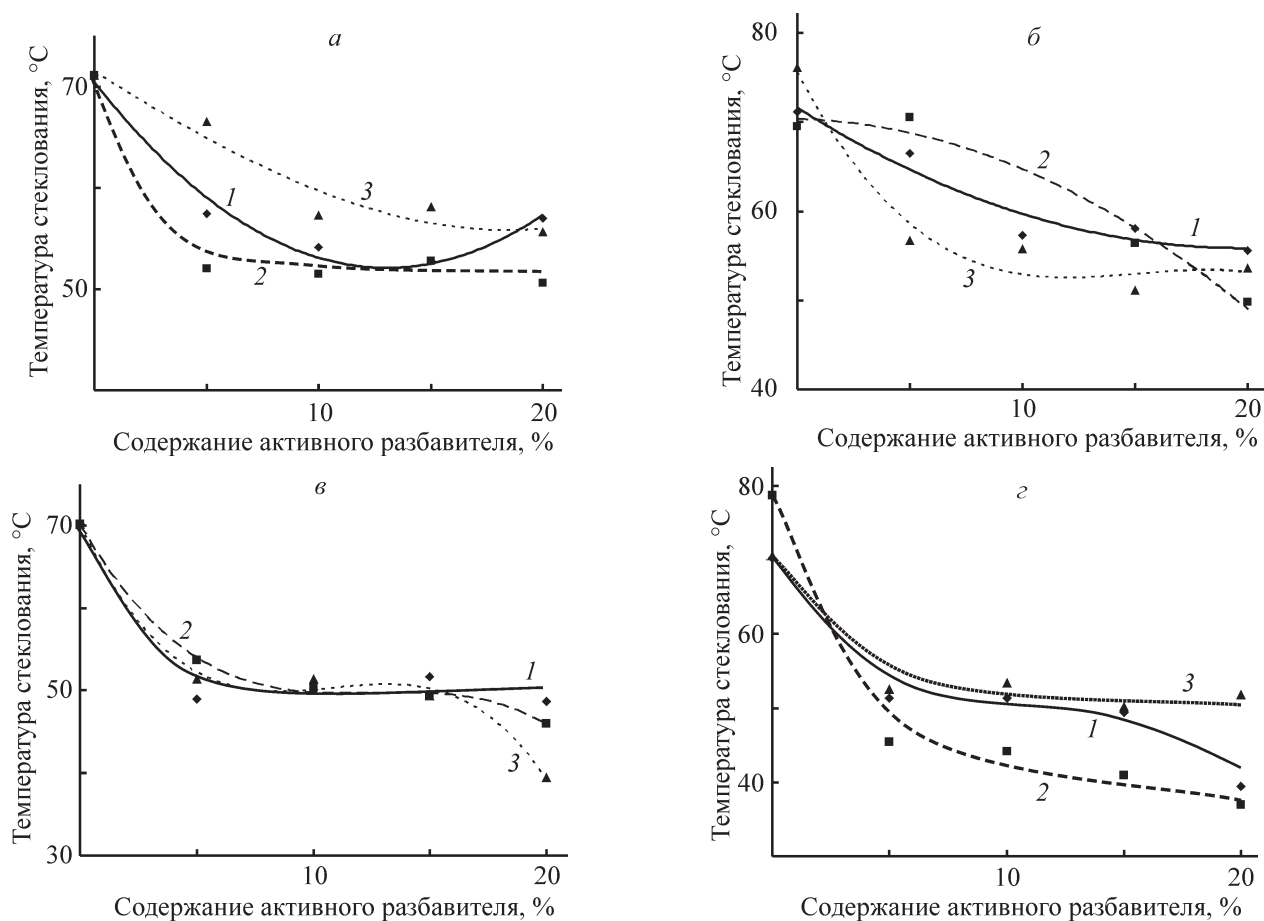


Рис. 7. Влияние содержания активного разбавителя на температуру стеклования отвержденных эпоксидных материалов.

a — покрытия, содержащие эпоксидный олигомер на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана, CeTePox 1312 FS H и различные активные разбавители: 1 — алкилглицидиловый эфир с длиной алкильного фрагмента $C_{12}-C_{14}$, 2 — диглицидиловый эфир полипропиленгликоля, 3 — глицидиловый эфир неодакановой кислоты; *б* — покрытия, содержащие эпоксидный олигомер на основе 4,4'-дигидроксибензилпропана, глицидиловый эфир неодакановой кислоты и различные отвердители: 1 — CeTePox 1312 FS H, 2 — CeTePox 1588 L H, 3 — ITAMINE CA54; *в* — покрытия, содержащие эпоксидный олигомер на основе 4,4'-дигидроксибензилметана, CeTePox 1312 FS H и различные активные разбавители: 1 — алкилглицидиловый эфир с длиной алкильного фрагмента $C_{12}-C_{14}$, 2 — диглицидиловый эфир полипропиленгликоля, 3 — глицидиловый эфир неодакановой кислоты; *г* — покрытия, содержащие эпоксидный олигомер на основе 4,4'-дигидроксибензилметана, глицидиловый эфир неодакановой кислоты и различные отвердители: 1 — CeTePox 1312 FS H, 2 — CeTePox 1588 L H, 3 — ITAMINE CA54.

ет, несмотря на структуру используемого активного разбавителя. Наименьшее снижение температуры стеклования наблюдается при использовании AP-3. Наибольшее снижение температуры стеклования эпоксидных покрытий также независимо от структуры используемого олигомера наблюдается для систем, где в качестве отвердителя использовался АСА-2 (рис. 7, б, г). Таким образом, показано, что структура активного разбавителя и используемого эпоксидного олигомера оказывает влияние на характер изменения температуры стеклования отвержденных материалов.

Выводы

Показано, что наибольшее снижение вязкости эпоксидных композиций происходит при введении в систему алкилглицидилового эфира с длиной алкильного фрагмента $C_{12}-C_{14}$. Введение активных разбавителей в количестве до 20% приводит к снижению вязкости композиций. При этом наибольший эффект снижения вязкости для эпоксидных композиций наблюдается при введении до 10% активного разбавителя. Следует также отметить, что снижение вязкости композиций отклоняется от закона аддитивности,

что обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах. Большое отклонение от закона аддитивности наблюдается при использовании монофункциональных активных разбавителей.

Установлено, что введение активного разбавителя приводит к изменению процесса отверждения эпоксидных композиций. Начальная скорость нарастания гель-фракции в покрытиях остается постоянной с увеличением содержания активного разбавителя. Увеличение содержания активного разбавителя в композиции приводит к увеличению длительности периода до начала образования сетчатого полимера с 5 до 30 мин. Это связано с тем, что в случае использования монофункциональных разбавителей образуются полимеры, вымываемые при экстракции ацетоном. Также это связано с более низкой реакционной способностью алифатических эпоксидных олигомеров и монофункциональных соединений, используемых в качестве разбавителей. Это приводит к снижению скорости расходования эпоксидных групп и, следовательно, увеличению времени до образования сетчатого полимера.

Показано, что с увеличением содержания активного разбавителя наблюдается уменьшение как модуля упругости, так и предела прочности эпоксидных полимерных пленок. Однако при использовании AP-1 зависимости предела прочности и температуры стеклования от содержания активного разбавителя описываются кривыми с экстремумом. В композициях с содержанием до 10% AP-1 наблюдается снижение температуры стеклования и предела прочности эпоксидных пленок вследствие снижения плотности химической сетки. Свыше этого содержания предел прочности и температура стеклования образцов, сформированных в присутствии AP-1, увеличивается, что, вероятно, обусловлено явлением антипластификации.

Композиции с содержанием монофункциональных разбавителей в эпоксидной композиции до 10% позволяют добиться приемлемых реологических, упруго-деформационных и теплофизических свойств. При использовании бифункционального разбавителя приемлемый комплекс свойств достигается при его содержании до 20%.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 05.607.21.0316, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60719X0316).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Курбатов Владимир Геннадьевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6914-2088>
Пугачёва Татьяна Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4278-9161>
Малков Георгий Васильевич, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1919-4602>
Красикова Мария Сергеевна,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1332-5886>
Голиков Игорь Витальевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0667-6063>
Ильин Александр Алексеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0514-7111>

Информация о вкладе авторов

В. Г. Курбатов — постановка задачи исследования, изучение процессов отверждения эпоксидных материалов в присутствии различных активных разбавителей и отвердителей, интерпретация полученных результатов экспериментов и оформление статьи. Т. А. Пугачёва — изучение процессов отверждения эпоксидных материалов в присутствии различных активных разбавителей и отвердителей, исследование теплотехнических свойств полученных покрытий, обработка и интерпретация полученных результатов экспериментов и оформление статьи. Г. В. Малков — определение физико-механических показателей эпоксидных покрытий, обработка экспериментальных данных и интерпретация результатов физико-механических испытаний. М. С. Красикова — определение физико-механических показателей эпоксидных покрытий, обработка экспериментальных данных. И. В. Голиков — исследование теплотехнических свойств эпоксидных покрытий, обработка и интерпретация полученных результатов. А. А. Ильин — исследование реологических свойств композиций, обработка и интерпретация полученных результатов.

Список литературы

- [1] *Kim J.-M., Kwak E.-G., Lee C.-H., Lee S.-K.* The engineering properties of unsaturated polyester polymer concrete used the spherical steel slag fine aggregate // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 687. P. 229–234. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.687.229>

- [2] Khalid N. H. A., Hussin M. W., Ismail M., Basar N., Ismail M. A., Lee H.-S., Mohamedet A. Evaluation of effectiveness of methyl methacrylate as retarder additive in polymer concrete // *Constr. Build. Mater.* 2015. V. 93. P. 449–456.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.022>
- [3] Yeon K. S., Choi Y. S., Kim K. K., Yeon J. H. Flexural fatigue life analysis of unsaturated polyester-methyl methacrylate polymer concrete // *Constr. Build. Mater.* 2017. V. 140. P. 336–343.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.116>
- [4] Balas A., Palka G., Foks J., Janik H. Properties of cast urethane elastomers prepared from poly(ϵ -caprolactone)s // *J. Appl. Polym. Sci.* 1984. V. 29. P. 2261–2270.
<https://doi.org/10.1002/app.1984.070290702>
- [5] Jomier A., Amari K., Bernquist H., Glennstål M., Wasson B. Polycaprolactone as a reactive diluent in 2K PU coatings formulation // *Advances in a coating technology conference.* 2010. P. 268–270.
- [6] Huang S., Xiao J., Zhu Y., Qu J. Synthesis and properties of spray-applied high solid content twocomponent polyurethane coatings based on polycaprolactone polyols // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 106. P. 60–68.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.011>
- [7] Cui C., Guo X., Han Z., Shi J., Sun Z., Duan S., Liu B., Lin Z. Research and application of solvent-free internal drag reducing epoxy coating for non-corrosive gas transmission service // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Sci.* 2019. V. 252. P. 022055.
<http://doi.org/10.1088/1755-1315/252/2/022055>
- [8] Zhang G., Xie Q., Ma C., Zhang G. Permeable epoxy coating with reactive solvent for anticorrosion of concrete // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 117. P. 29–34.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.12.018>
- [9] Duong N. T., Hang T. T. X., Nicolay A., Paint Y., Olivier M.-G. Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosioninhibitors // *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 101. P. 331–341.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.021>
- [10] Байбаева С. Т., Миркин Л. А., Крылова Л. П., Навяжская Э. А., Салова А. С. Методы анализа лакокрасочных материалов. М.: Химия, 1974. С. 252–256.
- [11] Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1998. С. 75–80.
- [12] Иржак В. И., Королев Г. В., Соловьев М. Е. Межмолекулярное взаимодействие в полимерах и модель физической сетки // *Успехи химии.* 1997. Т. 66. С. 179–200 [Irzhak V. I., Korolev G. V., Solov'ev M. E. Intermolecular interaction in polymers and the physical network model // *Russ. Chem. Rev.* 1997. V. 66. P. 167–186. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1997v066n02ABEH000256>].
- [13] Иржак В. И. Динамика макромолекул: сетка зацеплений или сетка физических связей? // *Высокомолекуляр. соединения.* 2000. Т. 42А. № 8. С. 1616–1632.
- [14] Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс, 1995. С. 29–32.
-