

Образцы стеклопластиковых стержней электротехнического назначения на основе модифицированного МЭЭ-20-СЖК эпоксидного олигомера ЭД-20 прошли испытания в Харьковском отделении ВНИИЭИМ. Уста-

новлено, что введение в состав эпоксидной композиции МЭЭ позволяет повысить электрическую прочность стеклопластиков с 23,5 до 47 кВ/см и увеличить надежность работы изоляционных конструкций.

УДК 667.613:620.18:678.643'42'5

## Влияние особенностей структурообразования в растворах эпоксидного олигомера на свойства эпоксифенольных покрытий

И. Н. КУРМАКОВА, Л. Н. ГУБИНА, Т. А. АМФИТЕАТРОВА, Н. М. КАБАНОВ, А. И. ТАРАСОВ,  
Н. И. МОРОЗОВА, В. А. ОГАРЕВ  
(ГИПИ ЛКП, ИФХ АН СССР)

Для защиты консервной тары используют лаки на основе эпоксидно-фенольных композиций, сочетающие адгезию и хорошие механические свойства с высокой химической стойкостью [1; 2, с. 178].

Однако Пк на основе этих композиций отличаются нестабильностью свойств, в частности различаются по химической стойкости при переходе от партии к партии эпоксидного олигомера.

На практике отверждение эпоксидно-фенольных композиций протекает в две стадии: при форконденсации (прогрев спиртовых растворов олигомеров 2 ч при 120 °С), затем при высокотемпературном отверждении на подложке. При форконденсации, по данным [3], не происходит химического взаимодействия между эпоксидным и фенольным олигомерами, но распределение фенольного олигомера в эпоксидном становится более равномерным и при оптимальных условиях вязкость форконденсата становится минимальной [4, 5]. Установлено также, что аномальное изменение вязкости форконденсата обусловлено немонотонным изменением вязкости раствора эпоксидного олигомера в процессе прогрева [5]. Поэтому можно предположить, что различие в химической стойкости Пк обусловлено нестабильностью свойств эпоксидного олигомера.

Целью описываемой работы является выявление корреляции свойств растворов эпоксидных олигомеров и Пк на основе эпоксидно-фенольных композиций.

Для исследования были выбраны две партии эпоксидного олигомера Э-05К с близкими значениями средних мол. масс ( $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ ), эпоксидных и гидроксильных чисел (см. таблицу). Эпоксифенольные Пк, полученные на основе этих партий Э-05К, обладают различной химической стойкостью.

Химическую стойкость Пк оценивали по суммарной потере блеска после параллельных испытаний при 120 °С в течение 1 ч в 3 %-ном растворе NaCl, 3 %-ной уксусной и 2 %-ной винной кислотах и дистиллированной воде.

В качестве растворителя эпоксидной смолы использовали этилцеллозольв, очищенный по методике [6, с. 238]. Характеристическую вязкость растворов олигомера определяли на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,73 мм при температуре 25 °С [7, с. 281].

Зависимость вязкости растворов от концентрации исследовали на ротационном вискозиметре с коаксиальными цилиндрами и термостабирированным измерительным узлом.

ИК спектры растворов партий Э-05К получали на спектрофотометре Spеcогd-751 R.

В таблице приведены характеристики двух партий эпоксидного олигомера Э-05К и суммарная потеря блеска эпоксидно-фенольных Пк.

Значения характеристической вязкости 1 и 2 партии олигомера отличаются незначительно и равны 12,7 и 14,0 мг/л соответственно. Вязкости  $\eta$  разбавленных рас-

творов двух партий эпоксидного олигомера также совпадают, однако при концентрации выше 18 % вязкость партии 2 растет с увеличением концентрации быстрее, чем вязкости партии 1 (рис. 1).

Различие зависимостей  $\lg \eta$  (C) растворов двух партий Э-05К определяется, по-видимому, их надмолекулярной структурой, обусловленной структурными особенностями олигомеров.

Имеются данные [8, 9] о том, что в растворе эпоксидные олигомеры могут находиться в виде ассоциатов. Для того чтобы оценить соотношение свободных и связанных гидроксильных групп, ответственных за ассоциативную структуру, снимали ИК спектры растворов Э-05К в хлороформе. Наличие полосы поглощения в области 3400—3500 см<sup>-1</sup> у разбавленных растворов (ниже 1 %) свидетельствует о том, что даже при незначительной концентрации наблюдается тенденция к ассоциации эпоксидного олигомера. Вид зависимости отношения оптических плотностей связанных  $D_{\text{связ}}$  и свободных ОН-групп  $D_{\text{своб}}$  от концентрации эпоксидного олигомера в хлороформе (рис. 2) аналогичен зависимости  $\lg \eta$  (C). Из рис. 2 следует, что эпоксидный олигомер партии 2 обладает большей способностью к образованию в растворе надмолекулярных структур. Вероятно, с ростом концентрации олигомера большинство молекул в растворе переходит в ассоциаты, а при дальнейшем увеличении концентрации образуется сетка из ассоциатов.

Для доказательства существования надмолекулярных структур изучали зависимость вязкости растворов эпоксидной смолы от скорости деформации в диапазоне 0,1—100 с<sup>-1</sup>. Как видно из рис. 3, растворы являются

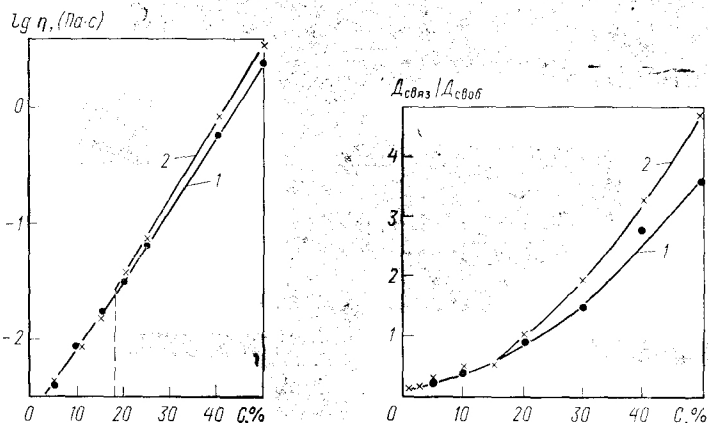


Рис. 1. Зависимость логарифма вязкости раствора от концентрации эпоксидного олигомера партии 1 (1) и 2 (2).

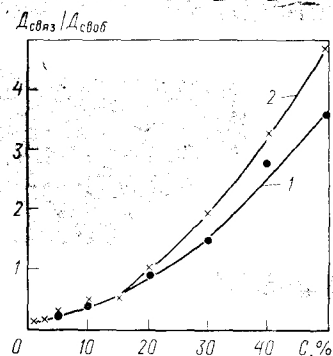


Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей связанных и свободных ОН-групп от концентрации эпоксидного олигомера партии 1 (1) и 2 (2).

Партия Э-05К	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Э. ч., %	Г. ч., %	Суммарная потеря блеска, %
1	3060	6110	1,99	2,1	7,1	15
2	3000	6140	2,05	2,8	6,9	85

слабоструктурированными системами, но эффект аномалии вязкости для растворов партии 2 более выражен. Поскольку кривая течения отражает интегральную характеристику распределения частиц по размерам, а ММР двух партий практически одинаково, то аномалию вязкости можно объяснить полидисперсностью надмолекулярных образований [10, с. 195].

Можно ожидать, что из более структурированных растворов будут формироваться Пк с меньшей плотностью сшивки, поскольку большая часть активных групп выведена из зоны реакций, протекающих при отверждении. Для подтверждения этого предположения на основе растворов двух партий эпоксидного олигомера Э-05К и бутанолизированного фенольного олигомера ФПФ-1, взятых в соотношении 4 : 1 (масс.), были приготовлены лаковые Пк толщиной 10 мкм на алюминиевой фольге.

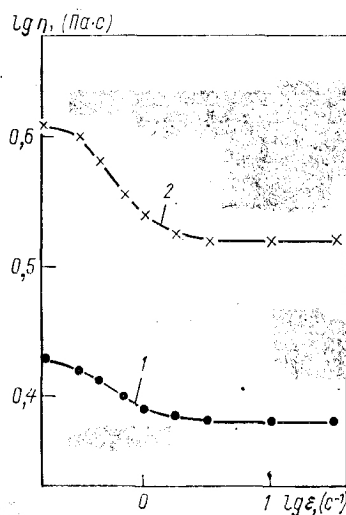


Рис. 3. Кривые течения 50 %-ных растворов эпоксидного олигомера партии 1 (1) и 2 (2).

УДК (047)667.6:667.621.226

## Неорганические покрытия на основе растворов силикатов щелочных металлов

Г. И. АГАФОНОВ, В. С. ОДЛЯНИЦКАЯ, Э. Ф. ИЦКО, Э. Э. КАЛАУС, С. С. МНАЦАКАНОВ,  
Г. М. БАРВИНОК, В. И. КОРНЕЕВ  
(ЛНПО «Пигмент»)

В связи с дефицитом органического сырья, повышением требований к охране окружающей среды в последние годы значительно возрос интерес к ЛКМ на основе водных растворов силикатов щелочных металлов [1—13].

Для обоснованного выбора направлений исследования по созданию силикатных ЛКМ нами проанализирована литература по вопросам строения и свойств силикатных связующих, получаемых Пк, их модификации и возможным областям применения. Приведенный ниже обзор литературы является первым сообщением из серии работ, посвященных получению композиций на основе растворов силикатов щелочных металлов и использованию их в противокоррозионных защитных Пк для различных областей техники.

В качестве ускорителя реакции отверждения вводили 0,6 % (масс.) ортофосфорной кислоты. Пк отверждали 15 мин при 215 °С. Свободные пленки получали после стравливания подложки в щелочи, испытывали на приборе Instron-1122. Частоту сетки полимера характеризовали мол. массой межузлового фрагмента  $M_c$ , которую рассчитывали по равновесному модулю в высокоэластическом состоянии [11, с. 139]. Действительно, было установлено, что для пленки, сформированной из более структурированного раствора (партия 2),  $M_c = 2100$  кг/кмоль, для партии 1  $M_c = 1500$  кг/кмоль.

Таким образом, при одинаковом ММР эпоксидные олигомеры могут образовывать растворы с различной степенью структурированности, что влияет на мол. массу межузлового фрагмента эпоксидно-фенольных Пк. Недостаточная плотность сетки может отрицательно влиять на химическую стойкость Пк, что проявляется в значительно большей потере блеска Пк на основе партии 2 после их испытаний.

### Литература

1. Благоврава А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М., «Химия», 1970. 248 с.
2. Подшивалова В. Г. и др. ЛКМ, 1975, № 5, с. 30—32.
3. Николаев П. В. Автореф. канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1977.
4. Сухарева Л. А. и др. ЛКМ, 1982, № 1, с. 10—11; № 4, с. 14—16.
5. Тарасов А. И. и др. ЛКМ, 1983, № 3, с. 15—16.
6. Вайсбергер А. и др. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. Под ред. Н. М. Варенаского. М., Издательство, 1958. 518 с.
7. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., изд-во АН СССР, 1968. 303 с.
8. Карякина М. И. и др. В сб.: Модификация полимерных материалов. Рига, изд-во Рижск. политех. ин-та, 1978, № 7, с. 166—176.
9. Suhareva L. A. Acta polym., 1983, v. 34, № 7, p. 419—427.
10. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., «Химия», 1977. 437 с.
11. Тарев А. А. Физикохимия полимеров. М., «Химия», 1978. 544 с.

Водные растворы продуктов взаимодействия гидроксидов щелочных металлов с одной из кремниевых кислот, называемые жидкими стеклами, обычно различают по химической природе металла (натриевые, калиевые, литиевые, цезиевые и рубидиевые) и кремнеземистому модулю  $M$ , представляющему собой отношение числа молей  $\text{SiO}_2$  к числу молей оксида щелочного металла  $\text{Me}_2\text{O}$  [13; 15, с. 7; 16, с. 45; 17]. Описываются жидкие стекла общей формулы  $\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ . В зависимости от значения  $M$  жидкие стекла разделяют [18] на щелочные ( $M < 3$ ) и нейтральные ( $M > 3$ ). Чем выше  $M$ , тем лучше водостойкость, но хуже физико-механические свойства Пк.

Известны способы получения натриевых, калиевых и