

УДК 667.6

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИАМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА А

Н.А. Апанович*, А.В. Алексеенко, Е.И. Борисевич, Е. Ю. Максимова,
Е.М. Антипов

*(Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, кафедра химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; *e-mail: apanovichn@mail.ru)*

Исследована возможность синтеза ароматических полиаминных отвердителей для эпоксидных смол – аддуктов взаимодействия 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (Бисфенола А), формальдегида и N,N'-бис(2-аминоэтил)-1,2-этандиамина в среде нескольких растворителей при различных условиях. Выполнено исследование и сравнение физических характеристик полученных отвердителей, проведен сравнительный анализ результатов проведенных испытаний покрытий, отвержденных полученным соединением, с характеристиками покрытий, полученных с использованием промышленного отвердителя.

Ключевые слова: бисфенол А, ароматический полиаминный отвердитель, антикоррозионная защита.

В настоящее время для антикоррозионной защиты металлоконструкций наиболее часто применяют двухупаковочные лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров [1]. Непосредственно перед использованием антикоррозионного покрытия смешивают компоненты (эпоксидную смолу и отвердитель), поставляемые в одном комплекте, после чего наносят смесь на предварительно подготовленную поверхность субстрата. Покрытия, образованные эпоксидными смолами, обладают положительными свойствами, такими как превосходная адгезия, высокая стойкость к воздействию агрессивных сред, приемлемые физико-механические характеристики [2]), и в целом превосходят покрытия, образованные одноупаковочными лакокрасочными материалами естественной сушки. Однако эпоксидные лакокрасочные материалы имеют ряд недостатков, наиболее серьезный из которых заключается в уменьшении адгезии образовавшейся эпоксидной смолы к поверхности субстрата при наличии на ней влаги, вследствие чего ухудшаются эксплуатационные характеристики полученного покрытия.

По указанной выше причине технологический процесс нанесения покрытий на основе эпоксидных материалов включает стадию удаления влаги с поверхности субстрата. Эта стадия наиболее трудозатратная (до 60% от общей трудоемкости нанесения покрытия) и энергоемкая

(до 90% от общего расхода электроэнергии на нанесение покрытия), а следовательно, и наиболее дорогостоящая (60–65% от общей стоимости нанесения покрытия).

Из вышеизложенного следует, что требуется создание и внедрение лакокрасочного материала, позволяющего обеспечить эксплуатационные характеристики покрытия, не зависящие от наличия влаги на поверхности субстрата при нанесении, а также не уступающие характеристикам покрытий на основе стандартных двухупаковочных лакокрасочных материалов.

Попытки создания такого материала и используемые при этом подходы описаны в современной периодической литературе [2–5]. Наиболее перспективным представляется направление, посвященное модификации используемых отвердителей. Причина заключается в сложности подбора такого олигомерного эпоксидного компонента, характеристики покрытий на основе которого будут независимы от наличия влаги на поверхности субстрата перед нанесением и не будут уступать характеристикам покрытий на основе «классических» эпоксидов [3].

Исследования, описанные в настоящей работе, посвящены разработке и синтезу отвердителя, смесь которого с эпоксидом может обеспечить формирование покрытия с нужными эксплуатационными свойствами, не зависящими от наличия влаги на поверхности субстрата перед его нанесением.

На российском рынке представлено множество различных марок отвердителей естественного отверждения для эпоксидных антикоррозионных лакокрасочных материалов, однако в своем большинстве эти отвердители представляют собой алифатические амины (например, DEH 24 – N,N'-бис(2-аминоэтил)-1,2-этанdiamин, EDA – 1,2-диаминоэтан) или полиаминамиды. По данным некоторых исследователей, применение находят отвердители на основе ароматических аминов, одно из главных достоинств которых заключается в низкой чувствительности к влаге смесей отвердителей данного типа с олигомерными эпоксидами. К главным недостаткам отвердителей указанного типа относятся малое время жизнеспособности их смесей с эпоксидными олигомерами, а также высокая хрупкость полученных покрытий [2].

Используемые в настоящее время в качестве отвердителей ароматические амины представлены соединениями, в молекулах которых аминогруппы размещены на коротких (по сравнению с молекулами отвердителей на основе алифатических полиаминов или олигоаминамидов) и жестких ароматических сегментах. Мы предложили синтезировать и исследовать такой отвердитель, в котором аминогруппы, инициирующие поликонденсацию, были бы размещены на сравнительно гибкой олигомерной структуре. В качестве основного сегмента такой структуры был выбран 2,2-дифенилпропан. Предполагалось, что наличие 2,2-дифенилпропанового сегмента, обладающего «шарнирным эффектом», положительно скажется на эластичности покрытий [1].

Цепи, содержащие функциональные группы отвердителя располагаются в *o*-положении от-

носительно фенольной гидроксильной группы. Из-за стерического эффекта их реакционная способность несколько снижается, что обеспечивает высокую жизнеспособность композиции с отвердителем. При этом структура с таким сегментом по своему химическому составу близка к строению эпоксидных олигомеров, применяемых для антикоррозионной защиты.

В качестве исходных реагентов для проведения синтеза были выбраны Бисфенол А – 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (ДФП), формальдегид и N,N'-бис(2-аминоэтил)-1,2-этанdiamин (ТЭТА). При их взаимодействии могут протекать следующие конкурирующие реакции [6]:

а) конденсация ДФП, формальдегида и ТЭТА (схема 1);

б) поликонденсация с образованием нерегулярных олигомерных продуктов (схема 2).

Особенность реакции (б) состоит в том, что в зависимости от температурного режима ее проведения возможно образование как линейного, так и разветвленного продукта. Это объясняется различием в энергии активации первичных и вторичных аминогрупп.

Несмотря на схожесть механизмов приведенных реакций, получаемые соединения в силу своих структурных различий будут оказывать разное влияние на свойства получаемых покрытий. Так, если в составе отвердителя преобладают низкомолекулярные продукты, следует ожидать большей хрупкости получаемого покрытия, нежели в случае использования отвердителя с преобладающей долей олигомерных продуктов. По этой причине нами была поставлена задача установить зависимость между основными условиями синтеза (температура реакционной массы и длительность синтеза) и

Схема 1

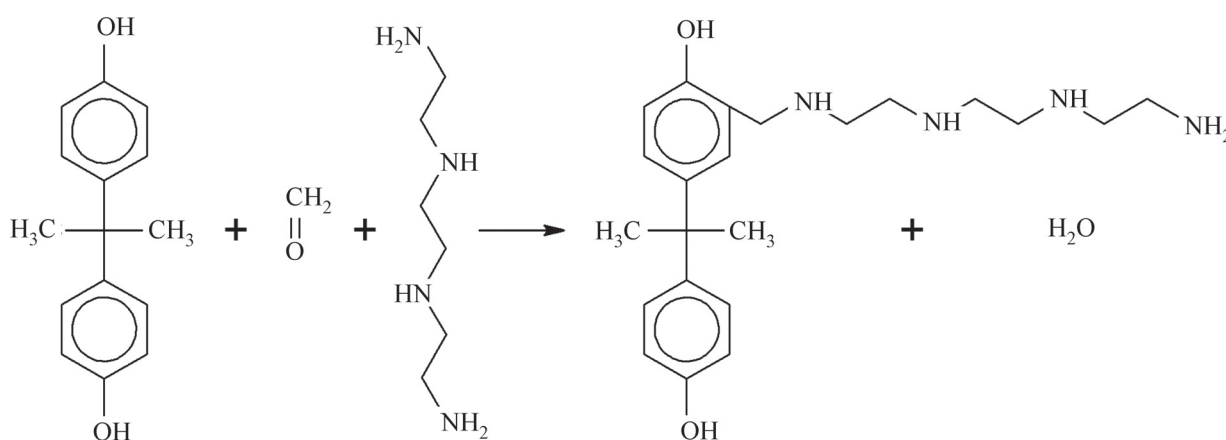
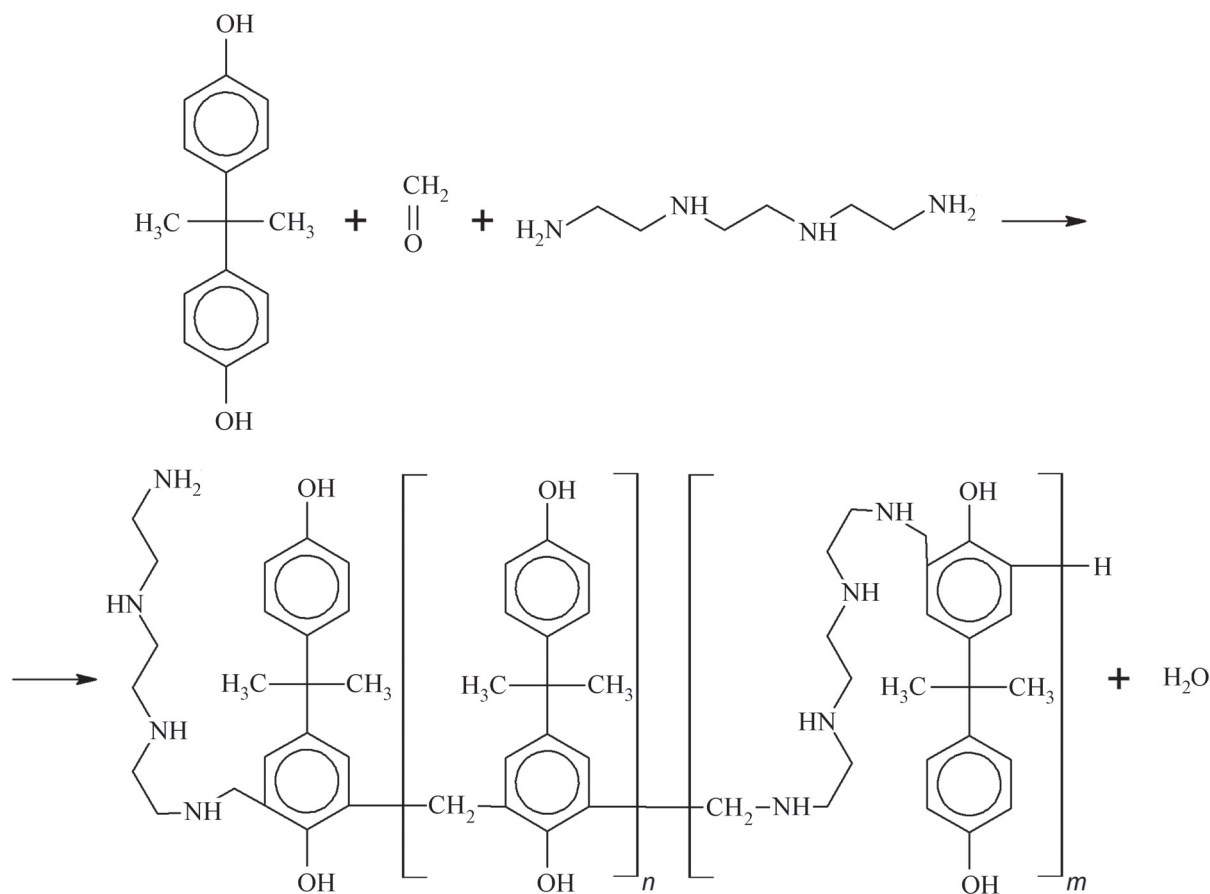


Схема 2



качественным составом продуктов в получаемой смеси.

Для проведения синтеза мы использовали реагенты преимущественно технической чистоты (табл. 1), имея ввиду перспективу дальнейшего использования полученных результатов в промышленном производстве. Необходимые количества реагентов смешивали до образования эквимолярной смеси ДФП, формальдегида и ТЭТА в водной среде. Затем к смеси добавлялся *n*-бутанол до получения раствора с общей концентрацией ДФП, ТЭТА и формальдегида 50 мас. %.

Роль растворителей в реакционной смеси неоднозначна. Кроме того, что происходит интенсификация тепло- и массообменных процессов, совместное использование воды и *n*-бутанола приводит к разделению в ходе синтеза реакционной смеси на фракции за счет более высокой растворимости в *n*-бутаноле по сравнению с растворимостью в воде образующихся олигомерных продуктов. В результате этого процесса при глубокой степени синтеза происходит вывод олигомерных продуктов из зоны реакции. Для исключения стадии промывки продуктов синтез проводили без использования катализатора.

Реакция конденсации фенолов с формальдегидом в присутствии аминов протекает при умеренной температуре [6], поэтому мы предполагали проводить синтез при температуре в диапазоне от 50 до 180 °С, однако, как выяснилось после проведения предварительной серии опытов, проведение синтеза при температуре выше 110 °С не имеет смысла, так как при превышении этого предела уже через 120 мин наблюдается выпадение из реакционной массы нерастворимой олигомерной фракции в виде геля. По указанным причинам мы проводили синтез при температуре от 50 до 110 °С.

Ввиду избыточной для заявленных нами целей сложности стандартных методов количественной идентификации полученных в ходе синтеза продуктов контроль за протеканием реакции осуществляли косвенными методами – по температуре стеклования [7] и характеристической вязкости [8] смеси продуктов после ее выделения из отобранного образца реакционной смеси и очистки. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, при увеличении температуры синтеза от

Т а б л и ц а 1

Использованные в ходе синтезов реагенты

Вещество	Форма	Квалификация	Производитель, стандарт
ДФП	гранулы	технический	ОАО «Уфимский НПЗ», ГОСТ 12138-86
Формальдегид	37%-й водный раствор, стабилизированный метанолом	технический	ОАО «Уралхимпласт», ГОСТ 1625-89
ТЭТА	жидкость	технический	АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»
<i>n</i> -Бутанол	жидкость	технический	ЗАО «Сибур-Химпром», ГОСТ 5208-81

Т а б л и ц а 2

Результаты экспериментальных испытаний смесей продуктов синтеза

Температура синтеза, °С	Время отбора образца после начала синтеза, мин	Температура стеклования смеси продуктов, °С	Характеристическая вязкость смеси продуктов
50	90	54±2	0,118±0,001
	120	58±2	0,143±0,001
	180	62±2	0,154±0,001
80	90	59±2	0,146±0,001
	120	64±2	0,163±0,001
	180	69±2	0,178±0,001
105	90	93±2	0,361±0,002
	120	100±2	0,452±0,002
	180	107±2	0,506±0,003

Т а б л и ц а 3

Результаты определения эксплуатационных свойств покрытий

Показатель	Использованный отвердитель	
	Синтезированный	Промышленный
Время жизнеспособности при температуре 20 °С, ч (не менее)	8	3,5
Время высыхания до степени 3 при температуре 20 °С, ч (не более)	1,5	2,0
Адгезия пленки, балл	1	1
Прочность покрытия при ударе (прибор типа «У-1»), см	50	50
Эластичность, мм	1	3

80 до 105 °С наблюдается значительное увеличение температуры стеклования, а характеристическая вязкость увеличивается почти в три раза. Этот факт может быть обусловлен резким увеличением средней молекулярной массы образующихся веществ при прохождении температурного порога 80 °С и образовании разветвленного олигомера, поэтому синтез нецелесообразно вести при температуре, превышающей пороговое значение.

Для проверки эксплуатационных характеристик отвердителя, синтезированного при температуре 80 °С в течение трех часов, были проведены исследования смеси данного отвердителя с эпоксидной смолой (марки «Nprel 136», производитель – фирма «Nan Ya», Китай), направленные на оценку времени жизнеспособности смеси, времени ее высыхания до степени 3, а также физико-механических свойств и стойкости к агрессивным средам образовавшегося покрытия по сравнению со смесью этой же эпоксидной смолы с промышленным отвердителем марки «АФ-2».

Покрытия наносили с помощью аппликатора до получения толщины сухой пленки 40 мкм при относительной влажности подложки 90% (по показанию гигрометра психометрического типа «ВИТ-1»). В качестве подложки использовали металлические пластины из стали 08кп, которая подвергалась механической очистке до степени St2 и обезжириванию [9]. Для исследования эластичности покрытия наносили на жель. Результаты испытаний, проведенных в соответствии с ГОСТ 15140, 4765 и 6806, представлены в табл. 3, 4.

В результате испытаний установлено, что композиция при использовании синтезированного отвердителя обладает большим временем жизнеспособности (около 8 ч), меньшим временем высыхания до степени 3 и лучшей эластичностью, чем композиции с использованием промышленного отвердителя марки «АФ-2», не уступая при этом и по остальным показателям.

Установлено также, что композиция при использовании синтезированного отвердителя выдерживает статическое воздействие дистиллированной воды, 3%-го раствора соли, 3%-го раствора щелочи, 3%-го раствора серной кислоты в течение 60 сут., в то время как композиции со стандартным промышленным отвердителем марки «АФ-2» выдерживают воздействие 3%-х растворов щелочи и серной кислоты лишь в течение 24 ч, 3%-го раствора соли в течение 7 сут., дистиллированной воды в течение 48 ч.

Таким образом, была показана возможность синтеза ароматического полиаминного отвердителя, полученного при взаимодействии бисфенола А, триэтилентетрамина и формальдегида в водно-бутанольной среде.

Композиции синтезированного отвердителя с эпоксидным олигомером отличаются повышенной жизнеспособностью (около 8 ч) и невысоким временем высыхания до степени 3 (1,5 ч).

Использование разработанного нами отвердителя позволяет на основе двухупаковочных эпоксидных материалов получать покрытия, обладающие повышенной стойкостью к агрессивным средам и более высокой эластичностью по сравнению с покрытиями, в состав которых входит промышленный отвердитель марки «АФ-2».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашение № 14.577.21.0167 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0167).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М., 2006.
2. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962.
3. Еселев А.Д. // Лакокрасочная промышленность. 2008. № 10. С. 9.
4. Медведева К.А., Черезова Е.Н. // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 10. С. 21.
5. Оносова Л.А., Цейтлин Г.М., Брежнев В.А., Калинин А.А. // Химическая промышленность сегодня. 2009. № 12. С. 12.
6. Жаворонок Е.С., Кочнова З.А. Промышленные феноло-, карбамидо-, меламино-, гуанаминоформальдегидные олигомеры: структура, методы анализа, свойства и применение // М., 2013.
7. ГОСТ 32054-2013 Битумы нефтяные. Определение температуры размягчения по кольцу и шару.
8. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости.

9. ГОСТ Р ИСО 8501-1-2014 Подготовка стальной поверхности перед нанесением лакокрасочных материалов и относящихся к ним продуктов.
10. Чурсова Л.В., Цыбин А.И., Гребенева Т.А. // Новости материаловедения. Наука и техника. 2017. № 2 (26). С. 34.

Поступила в редакцию 20.10.2018

Получена после доработки 20.11.2018

Принята к публикации 15.12.2018

SOME FEATURES OF SYNTHESIS OF POLYAMINE HARDENERS BASED ON BISPHENOL A

N.A. Apanovich*, A.V. Alekseenko, E.I. Borisevich, E.Yu. Maksimova, E.M. Antipov

*(Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Department of Technology of Polymer Composite Paint and Varnish Materials and Coatings; *e-mail: apanovichn@mail.ru)*

The possibility of synthesizing aromatic polyamine epoxy resins curing agents based on adducts of interaction between 4,4'-dihydroxy-2,2-diphenylpropane (Bisphenol A), formaldehyde and N,N'-bis(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine in various solvents under various conditions was investigated. Investigation and comparison of synthesized curing agents physical properties were performed. Comparison of epoxy coatings cured with synthesized chemical compound and epoxy coatings cured with industrial curing agent was obtained.

Key words: bisphenol A, aromatic polyamine hardener, anti-corrosive protection.

Сведения об авторах: Апанович Николай Алексеевич – доцент РХТУ имени Д.И. Менделеева, глав. специалист кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, канд. хим. наук (apanovichn@mail.ru); Алексеенко Антон Владимирович – инженер 1-й категории РХТУ имени Д.И. Менделеева кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий (antalekseenko@yandex.ru); Борисевич Егор Игоревич – мл. науч. сотр. факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова (smos46@yandex.ru); Максимова Елена Юрьевна – зав. лабораторией кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий РХТУ имени Д.И. Менделеева (maksimovalkm@yandex.ru); Антипов Евгений Михайлович – профессор РХТУ имени Д.И. Менделеева, зав. кафедрой химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, докт. хим. наук (emantipov@gmail.com).