

УДК 620.197.6: 678.043

Т.В. Гуменецький, О.І. Лавренюк, О.В. Молчан, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСИАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

© Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Молчан О.В., Суберляк О.В., 2002

Досліджено вплив полівінілпіролідону (ПВП) на структурування епоксиамінінних композицій холодного тверднення. Показано, що епоксидіанова смола та ПВП добре суміщаються між собою, а під час формування плівок, окрім основної реакції між епоксидною смолою та поліетиленполіаміном, проходить додаткова полімеризація незв'язаного епоксидного олігомеру за іонним механізмом, каталізована ПВП.

The influence of polyvinyl pyrrolidone (PVP) on cure process of epoxyamine compositions of cool solidification was investigated. It was shown, that epoxydiane resin and PVP can be well combined between themselves. Besides the main reaction between epoxy resin and polyethylenepolyamine during the formation of films occurs also the additional polymerization of uncombined epoxy oligomer according to ionic mechanism catalysed by PVP.

Сьогодні в Україні надзвичайно гостро постає питання створення нових композиційних матеріалів для захисних покриттів з високими фізико-механічними властивостями та підвищеною антикорозійною тривкістю. Одними з найбільш поширених плівкотвірних епоксидні смоли, які, однак, з одного боку, дорогі та дефіцитні, а з іншого, – покриття на їх основі попри добрі фізико-хімічні та механічні властивості мають ряд суттєвих недоліків, що обмежують їхнє застосування. Тому в світовій практиці постійно ведеться пошук нових модифікаторів епоксидних композицій для усунення згаданих недоліків та покращення властивостей покриттів на їх основі.

В цій роботі як модифікатор використовували ПВП, який має високу адгезію до полярних поверхонь і часто використовується як додаток в апретуючих сумішах, клеях, лакофарбових матеріалах і зв'язуючих для виготовлення пластмас

В літературних джерелах поєднання епоксидних смол та полівінілпіролідону в полімерних композиціях та, зокрема, в композиціях для захисних покриттів зустрічається дуже рідко, очевидно внаслідок значної відмінності галузей їх застосування. Ті композиції, де ці дві сполуки зустрічаються разом, умовно можна розділити на два типи: перший – композиції на основі епоксидних смол з добавкою ПВП як додатку для покращання тих чи інших властивостей; другий – обернений, тут основним плівкотвірним виступає ПВП, а епоксидний олігомер додають в невеликих кількостях як модифікатор.

Найпоширенішими щодо першого типу є водяні апретуючі композиції для обробки скляних волокон, що надалі використовуються для армування полімерних матеріалів [1–3]. В даному випадку основою таких композицій служить емульсія або дисперсія епоксидної смоли у воді, а ПВП додають в кількості від 0,2 до 2 % як загущувач та для підвищення

адгезійних характеристик. Відома також тіксотропна розпилувальна композиція для автомобільних покриттів [4], в якій як плівкотвірне використовують епоксидні смоли або їх сплави з акриловими смолами, а ПВП в суміші з діоксидом титану (0,1–10 мас. %) підвищує адгезію та виступає в ролі регулюючої реологічної властивості добавки. Після тверднення таких композицій одержують покриття з високим глянцем та без дефектів.

Таким чином ПВП в епоксидних композиціях використовують, в першу чергу, для підвищення адгезійних характеристик покриттів і як загущувач чи реологічну добавку. Метою даної роботи було вивчення впливу ПВП на структурування епоксиамінних композицій холодного тверднення, що дасть змогу надалі працювати над створенням на основі такої системи захисних покриттів з покращаними фізико-механічними характеристиками.

Полімерна композиція містила епоксидіанову смолу ЕД-20, фталатний пластифікатор (ДОФ, ДБФ), амінний затверджувач ПЕПА і суміш органічних розчинників (толуол/ксилол). Додатково вводили ПВП в кількості від 1 до 6 мас. %. Композиції наносили на фторопластові форми (\varnothing 5 см), частину зразків структурували при кімнатній температурі протягом семи діб, а для другої частини проводили термообробку при температурах 80...90 °С протягом трьох години. Вміст гель-фракції в плівках визначали екстрагуванням бензолом в апараті Сокслета протягом 17 годин.

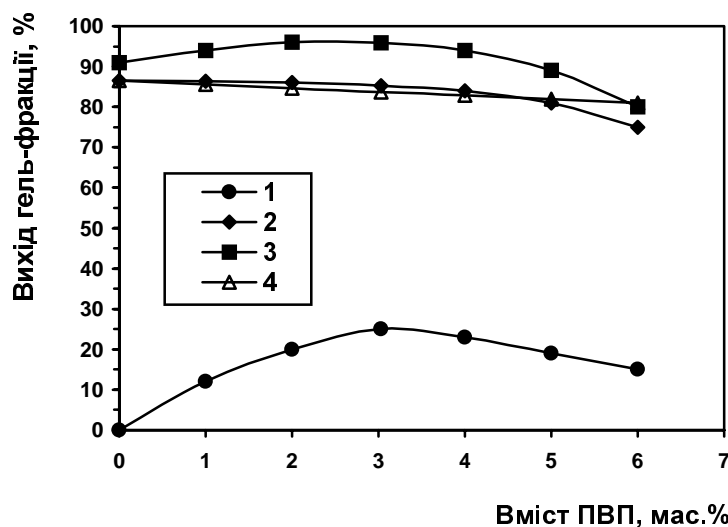
Попередньо на модельних двокомпонентних композиціях вивчали суміщення можливість полімеризації епоксидного олігомеру в присутності ПВП. Встановлено що при введенні від 1 до 6 мас. % ПВП в епоксидну смолу при нагріванні до 80...90 °С протягом 2–3 годин спостерігається утворення невеликих кількостей зшитих структур – вміст гель-фракції проходить через максимум при введенні 3 мас. % ПВП (див. рисунок, крива 1). Ведення більших кількостей ПВП суттєво знижувало ступінь зшивання. Очевидно ПВП завдяки наявності в його структурі третинного аміну каталізує полімеризацію епоксидіанового олігомеру, яка протікає за іонним механізмом. Візуальний огляд утворених плівок показав однорідність їх структури без розшарувань і включень іншої фази, що свідчить про добре суміщення епоксидної смоли та ПВП. Отже, ПВП, завдяки наявності в своїй структурі полярних груп, добре суміщається з епоксидіановими смолами, утворюючи плівки з однорідною структурою.

Надалі вивчали взаємодію ЕД-20 з ПЕПА при різному вмісті ПВП для двох режимів тверднення (див. рисунок, криві 2, 3). Встановлено, що ступінь зшивання досліджуваних композицій екстремально залежить від вмісту ПВП. Але порівняно з композиціями холодного тверднення для термооброблених композицій спостерігається суттєве підвищення вмісту зшитих структур, що підтверджує попередній висновок про каталізування ПВП полімеризації епоксидіанового олігомеру, яка протікає поряд з реакцією взаємодії епоксидних груп ЕД-20 з амінними групами ПЕПА.

Максимум вмісту гель-фракції спостерігається в межах 2–4 % ПВП. Підвищення його вмісту зумовлює зниження ступеня зшивання внаслідок того, що залишковий ПВП не зв'язується в тривимірну структуру і вимивається з композиції.

Порівняно з кривою теоретичної залежності виходу гель-фракції (яка розрахована, зважаючи на умови максимального структурування епоксидної складової та повної екстракції полімерного модифікатора розчинником), композиції з вмістом ПВП до 5–6 мас. % містять більше зшитих структур, що свідчить про повне зв'язування полімерного модифікатора в єдину тривимірну сітку з іншими компонентами. При перевищенні цього значення спостерігається

нижчий від теоретичного рівень, що вказує на існування своєрідного бар'єра, перевищення якого призводить до суттєвого порушення структури композиції.



Вплив вмісту ПВП на вихід гель-фракції модельної (1) та епоксидних композицій (2–4) при таких режимах тверднення: 2 – при кімнатній температурі; 3 – термооброблені; 4 – розрахункова залежність

Враховуючи отримані результати, встановлено, що під час структурування епоксидної композиції в присутності ПВП, окрім основної реакції, між епоксидними групами ЕД-20 та амінними групами ПЕПА, яка проходить за відомим механізмом, відбувається додаткова взаємодія між залишковими епоксидними групами (іонна полімеризація епоксидіанового олігомеру), каталізована третинним аміном ПВП.

1. Пат. 4448911, США. *Aqueous epoxy sizing composition for glass fibers and fibers sized therewith* / Richard M. Haines, Robert Wong. – 1984. 2. Пат. 4518653, США. *Chemically treated glass fibers for reinforcing polymeric materials and processes* / D.E. Mc Willias, C.A. Helle, B. Das. – 1995. 3. Пат. 802848, США. *Size composition comprising an epoxy resin, PVP and a silane and glass fibers treated therewith* / Richard A. Mc Coy. – 1979. 4. Пат. 4455331, США. *Coating composition containing a rheology control additive of silica and polyvinyl pyrrolidone* / Roberts J. Barsotti; E.I. Du Pont. – 1984.