

На правах рукописи



**ИВАНОВА РОЗА РИНАТОВНА**

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ  
ВЕЩЕСТВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МОНОУРЕТАНОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2006

Работа выполнена на кафедре химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный технологический университет" (ГОУ ВПО "КГТУ").

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Михеев Виталий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Куренков Валерий Федорович  
  
кандидат химических наук, ст. науч. сотр.  
Светлакова Татьяна Николаевна

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет)

Защита состоится «15» ноября 2006 г. в 11<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д. 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «3» октября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор *Черезова* Е.Н. Черезова

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Среди большого числа пленкообразующих веществ значительный интерес представляют эпоксиуретановые. Они позволяют получать покрытия (Пк), сочетающие в себе свойства эпоксидных и уретановых материалов. Такие Пк обладают высокими физико-механическими, защитными и декоративными свойствами, адгезией к различным материалам, атмосферостойкостью.

Несмотря на это, эпоксиуретановые лакокрасочные материалы (ЛКМ) производятся отечественной промышленностью в небольших масштабах. Широкое их применение ограничивается существующим методом получения, основанном на использовании дорогих, высокотоксичных и гидролитически нестабильных диизоцианатов. По мнению многих авторов, актуальной является проблема исключения использования диизоцианатов при получении полиуретановых материалов. К настоящему времени разработан ряд неизоцианатных методов получения уретансодержащих полимеров, однако по различным причинам (отсутствие исходных веществ, недостаточная растворимость компонентов в доступных органических растворителях и др.) они не нашли практического применения для приготовления ЛКМ. Поэтому поиск неизоцианатных путей получения эпоксиуретановых пленкообразующих веществ, основанных на использовании доступного отечественного сырья, является актуальной задачей.

Цель работы. 1. Разработка неизоцианатных способов получения эпоксиуретановых пленкообразующих веществ с использованием моноуретанов.

2. Изучение процессов формирования и свойств Пк на основе синтезированных соединений.

Научная новизна работы. С использованием моноуретанов:

1. Синтезированы:

– эпоксидные олигомеры (ЭО), содержащие в основной цепи молекул циклы 2-оксазолидона;

– ЭО, содержащие в боковых заместителях молекул уретановые группы;

– водорастворимые эпоксиуретановые олигомеры;

– уретансодержащие алифатические полиамины, пригодные для отверждения ЭО.

2. Разработан способ модификации эпоксиаминных композиций.

3. Разработаны порошковые эпоксиуретановые композиции.

Практическая ценность работы. Показано, что разработанные с использованием моноуретанов уретансодержащие ЭО, полиамины и

композиции могут быть использованы для получения эпоксиуретановых Пк с высокими показателями физико-механических и защитных свойств.

**Объем и структура работы.** Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста, включает 46 рисунков, 24 таблицы. Список литературы включает 218 наименований.

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 9 статей (в том числе 7 в центральных журналах) и 3 тезиса докладов на конференциях.

**Апробация работы.** Отдельные разделы работы были представлены на конференции “III Кирпичниковские чтения” (Казань, 2003 г.), III и V Республиканских школах студентов и аспирантов “Жить в XXI веке” (Казань 2004 и 2005 г.г.), Всероссийской конференции студентов и аспирантов “Лакокрасочные материалы и покрытия. Современное состояние и тенденции развития” (Казань, 2006 г.)

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Синтез моноуретанов

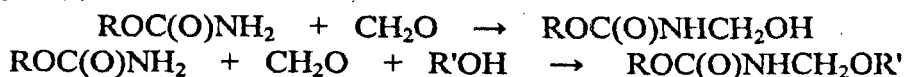
Изучалась возможность получения эпоксиуретановых пленкообразующих веществ и Пк на их основе неизоцианатными способами, основанными на использовании моноуретанов. Использовались незамещенные при атоме азота алифатические моноуретаны (У) общей формулы  $H_2NC(O)OR$ , где R – углеводородный или гидроксилсодержащий радикал. У, в котором  $R=C_2H_5$  (У-1) – готовый реактив. Другие У, которые имеют в молекулах углеводородные радикалы, синтезировали по известной реакции алифатических спиртов с карбамидом:



Таким способом получены У-2 ( $R=C_4H_9$ ), У-3 ( $R=C_5H_{11}$ ), У-4 ( $R=C_6H_{13}$ ) и У-5 ( $R=C_6H_5CH_2$ ). Указанные У являются твердыми веществами с температурой плавления 48-85<sup>0</sup>С.

Использовался также известный жидкий гидроксилсодержащий моноуретан  $H_2NC(O)OCH(CH_3)CH_2OH$  (У-6), синтезированный взаимодействием аммиака с пропиленкарбонатом. Синтез всех указанных уретанов прост в технологическом отношении и основан на использовании доступного сырья, выпускаемого отечественной промышленностью.

С целью придания уретанам более высокой реакционной способности в работе использовались также их N-метил- и N-алкоксиметиленовые производные общей формулы  $ROC(O)NHCH_2OR'$ , где R' – H или алкильный радикал. Реакцию их получения можно представить общими схемами:



где  $R' = C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}$ .

$CH_2O$ , %

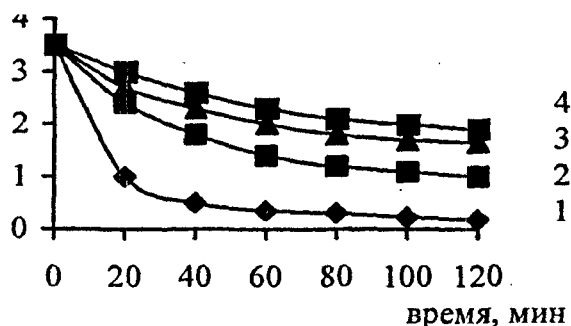


Рисунок 1 — Кинетические кривые расходования формальдегида в реакции с У-2 в среде бутанола; температура ( $^{\circ}C$ ): 60 (1-3), 30 (4); величина pH: 2,0 (1 и 4), 2,7 (2), 4,0 (3).

высокой скоростью процесс протекает при  $60^{\circ}C$ . Реакция имеет второй порядок. Об этом свидетельствуют близкие значения констант скорости для различных промежутков времени, рассчитанные по уравнению для реакций второго порядка (таблица 1). Учитывая результаты полученных кинетических данных, синтез N-метилолуретанов проводили при  $60-65^{\circ}C$  и  $pH=10$  в течение 3-3,5 ч, а N-алкоксиметиленуретанов — при  $60-65^{\circ}C$  и  $pH=2$  в течение 2 ч.

Таблица 1 — Константы скорости реакции бутилуретана с формальдегидом в среде бутанола при  $60^{\circ}C$ ;  $[C_4H_9OC(O)NH_2]_0=[CH_2O]_0=3,5$  мол/л

| Время, мин | $K \cdot 10^{-4}$ , л/мол*л, при pH |      |      |
|------------|-------------------------------------|------|------|
|            | 2,0                                 | 2,4  | 4,0  |
| 20         | 5,91                                | 1,28 | 0,59 |
| 40         | 6,13                                | 1,36 | 0,56 |
| 80         | 5,62                                | 1,21 | 0,58 |
| 110        | 5,46                                | 1,23 | 0,53 |

Сделано предположение, что механизм реакции формальдегида с У аналогичен известному механизму реакции формальдегида с карбамидом, так как У и карбамид содержат одинаковую реакционную группировку  $-C(O)NH_2$ .

С целью определения оптимальных режимов проведения процесса образования реакционноспособных У изучены некоторые его закономерности. На рисунке 1 приведены кинетические кривые реакции У-2 с формальдегидом в среде бутанола при  $pH < 7$ . Видно, что скорость реакции возрастает при повышении кислотности среды. При  $pH=2$  реакция практически заканчивается в течение 2 ч. С достаточно

Таблица 2- Характеристика уретанов (У) ROC(O)NHCH<sub>2</sub>OR'

| Уре-<br>тан | R   | R'                            | Плот-<br>ность,<br>г/см <sup>3</sup> | Показа-<br>тель<br>преломле-<br>ния | Вяз-<br>кость,<br>Па*с | N, %  |      |
|-------------|---|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------|------|
|             |   |                               |                                      |                                     |                        | найд. | выч. |
| У-7         | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                 | H                             | 1,075                                | 1,447                               | 0,062                  | 9,31  | 9,52 |
| У-8         | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                | H                             | 1,082                                | 1,448                               | 0,072                  | 8,48  | 8,69 |
| У-9         | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                 | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 1,018                                | 1,453                               | 0,058                  | 6,71  | 6,90 |
| У-10        | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 1,013                                | 1,445                               | 0,063                  | 6,63  | 6,90 |
| У-11        | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 1,021                                | 1,447                               | 0,065                  | 6,21  | 6,45 |
| У-12        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 1,032                                | 1,4911                              | 0,069                  | 5,67  | 5,90 |

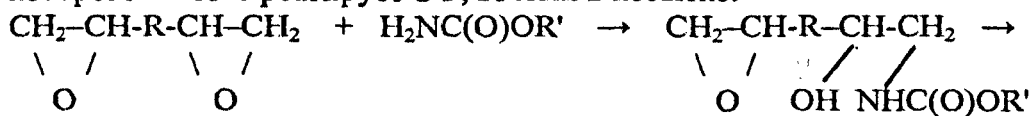
Характеристика синтезированных N-метил- и N-алкоксиметил-уретанов приведена в таблице 2. ИК-спектры указанных соединений содержат полосы поглощения в областях 1260, 1710 и 3320 см<sup>-1</sup>, подтверждающие наличие уретановых групп.

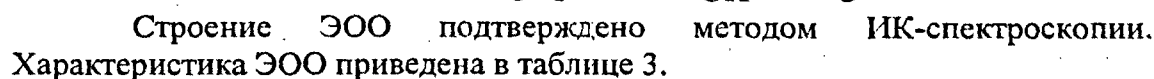
#### Органорастворимые эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе

С использованием моноуретанов разработаны способы получения органорастворимых эпоксиуретановых олигомеров, содержащих уретановые группы, как в основной цепи, так и в составе боковых заместителей.

Олигомеры, содержащие уретановые группы в основной цепи (в структуре цикла 2-оксазолидона), синтезировали по реакции низкомолекулярных диановых эпоксидных олигомеров (ЭО) с У, не имеющими заместителей при атоме азота. Использовались образцы промышленных низкомолекулярных ЭО марок ЭД-20 и Э-40, а также диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭ). В качестве У применяли н-бутилуретан (У-2) и моноуретан 1,2-пропиленгликоля (У-6).

Синтез эпоксиоксазолидоновых олигомеров осуществляли в следующих условиях. Смесь уретана с избытком ЭО в присутствии каталитических количеств дилаурата дибутилола (ДЛДБО) при перемешивании выдерживали сначала при 130-140°C при атмосферном давлении, а затем при 170-180°C в вакууме до окончания выделения побочного продукта. Изучены некоторые закономерности реакции. Обнаружено, что процесс протекает в три стадии. Сначала происходит присоединение уретана к ЭО по эпоксидным группам, далее протекает циклизация с образованием фрагмента 2-оксазолидона, по N-H связи которого в итоге реагирует ЭО, взятый в избытке:





| Шифр<br>ЭО | Исходные<br>вещества |     | Соот-<br>нош.<br>ЭО:У<br>(мол) | T <sub>пл.</sub> ,<br>°C | -CH-CH <sub>2</sub><br>\  /<br>O  ,<br>% (масс) | Мол.<br>масса | η <sub>отн.</sub> |
|------------|----------------------|-----|--------------------------------|--------------------------|---|---------------|-------------------|
|            | ЭО                   | У   |                                |                          |   |               |                   |
| ЭО-1       | ЭД-20                | У-2 | 2:1                            | 44-48                    | 10,3  | 840           | 1,55              |
| ЭО-1       | ЭД-20                | У-6 | 2:1                            | 45-50                    | 10,2  | 840           | 1,54              |
| ЭО-2       | ЭД-20                | У-2 | 3:2                            | 55-60                    | 7,2   | 1280          | 1,79              |
| ЭО-2       | ЭД-20                | У-6 | 3:2                            | 55-60                    | 7,3   | 1280          | 1,76              |
| ЭО-3       | ЭД-20                | У-6 | 4:3                            | 60-65                    | 5,5   | 1720          | 1,90              |
| ЭО-4       | Э-40                 | У-6 | 2:1                            | 70-75                    | 6,9   | 1240          | 1,80              |
| ЭО-5       | Э-40                 | У-6 | 3:2                            | 73-78                    | 4,7   | 1880          | 2,20              |
| ЭО-6       | ДГЭ                  | У-6 | 2:1                            | 41-45                    | 12,2  | 720           | 1,58              |
| ЭО-7       | ДГЭ                  | У-6 | 3:2                            | 47-52                    | 7,9   | 1100          | 1,61              |
| ЭО-8       | ДГЭ                  | У-6 | 4:3                            | 62-66                    | 5,8   | 1480          | 1,75              |
| ЭО-9       | Э-40                 | У-6 | 4:3                            | 75-80                    | 3,5   | 2520          | 2,40              |
| ЭО-10      | ЭД-20                | У-6 | 5:4                            | 70-75                    | 4,2   | 2160          | 2,12              |

7

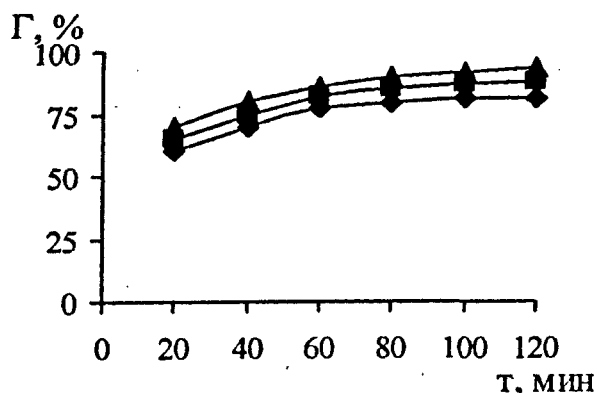


Рисунок 2 – Образование гель-фракции (Г) в покрытиях на основе ЭОО-1 (1), ЭОО-4 (2), ЭОО-6 (3); отвердитель – ГМДА.

Во всех случаях Пк сочетают в себе высокие значения твердости (выше 0,8) и устойчивости к изгибу (1 мм) и удару (50 см) (таблица 4).

Они практически полностью состоят из полимеров сетчатого строения и превосходят известные эпоксиаминные Пк по водостойкости и кислотостойкости.

Таблица 4 — Свойства покрытий на основе олигомеров ЭОО

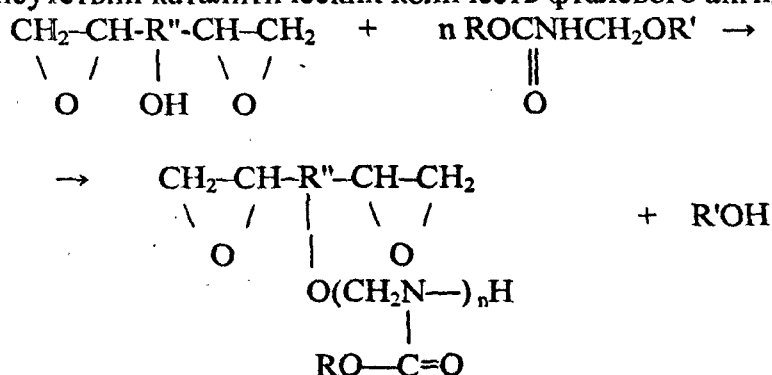
| ЭОО   | Отвердитель | Свойства Пк |                    |                  |           |
|-------|-------------|-------------|--------------------|------------------|-----------|
|       |             | Г/ф, %      | Относит. твердость | Устойчивость при |           |
|       |             |             |                    | изгибе, мм       | ударе, см |
| ЭОО-1 | ГМДА        | 92,5        | 0,92               | 1                | 50        |
|       | ДЭТА        | 91,1        | 0,93               | 1                | 50        |
| ЭОО-2 | ГМДА        | 90,3        | 0,88               | 1                | 50        |
|       | ДЭТА        | 89,9        | 0,86               | 1                | 50        |
| ЭОО-3 | ГМДА        | 90,9        | 0,88               | 1                | 50        |
|       | ДЭТА        | 91,3        | 0,89               | 1                | 50        |
| ЭОО-4 | ГМДА        | 95,6        | 0,85               | 1                | 50        |
|       | ДЭТА        | 98,7        | 0,79               | 1                | 50        |
| ЭОО-5 | ГМДА        | 89,9        | 0,89               | 1                | 50        |
|       | ДЭТА        | 88,6        | 0,93               | 3                | 30        |
| ЭОО-6 | ГМДА        | 95,1        | 0,86               | 1                | 50        |
|       | ДЭТА        | 90,7        | 0,85               | 1                | 50        |
| ЭОО-7 | ГМДА        | 92,0        | 0,91               | 1                | 50        |
|       | ДЭТА        | 91,3        | 0,9                | 1                | 50        |

Примечание: Адгезия Пк к черной жести во всех случаях составляла 1 балл.

Органоразбавляемые олигомеры с уретановыми группами в составе



боковых заместителей ЭО получали реакцией N-метилол- или N-алкоксиметиленуретанов по гидроксильным группам диановых ЭО в присутствии каталитических количеств фталевого ангидрида:



Указанный процесс образования эпоксиуретановых олигомеров (ЭУО) осуществляли при 125-145°C в вакууме, который необходим для ускоренного удаления побочных продуктов (воды или спирта). Реакция с использованием N-метилолуретанов проходит значительно быстрее, чем при использовании N-алкоксиметиленуретанов.

Мольное соотношение ЭО и уретанов при синтезе ЭУО составляло от 1:0.5 до 1:3 (таблица 5).

Таблица 5 – Характеристика ЭУО

| ЭУО    | Исходные вещества |               | ЭО:У,<br>моль:<br>моль | N,<br>% | -CH-CH <sub>2</sub> ,<br><div style="text-align: center;"> <math>\diagdown \quad \diagup</math><br/> <math>\text{O}</math> </div> % (масс.) | Мол.<br>масса |
|--------|-------------------|---------------|------------------------|---------|---|---------------|
|        | ЭО                | Уретан<br>(У) |                        |         |   |               |
| ЭУО-1  | Э-40              | У-6           | 1:0,5                  | 0,9     | 12,8  | 670           |
| ЭУО-2  | Э-40              | У-6           | 1:1                    | 1,9     | 11,2  | 770           |
| ЭУО-3  | Э-40              | У-7           | 1:1                    | 1,8     | 11,0  | 780           |
| ЭУО-4  | Э-40              | У-7           | 1:1,5                  | 2,6     | 10,2  | 840           |
| ЭУО-5  | Э-40              | У-7           | 1:2                    | 2,9     | 9,3   | 920           |
| ЭУО-6  | Э-40              | У-7           | 1:3                    | 3,7     | 8,1   | 1060          |
| ЭУО-7  | Э-41              | У-6           | 1:1                    | 1,2     | 8,1   | 1060          |
| ЭУО-8  | Э-41              | У-6           | 1:3                    | 3,6     | 7,3   | 1180          |
| ЭУО-9  | Э-44              | У-6           | 1:2                    | 1,6     | 4,6   | 1870          |
| ЭУО-10 | Э-44              | У-6           | 1:3                    | 2,2     | 4,3   | 2000          |

Предложенное строение ЭУО подтверждается данными ИК-спектроскопии и способностью к отверждению с образованием структур с высоким содержанием гель-фракции (рисунок 3).

По уровню физико-механических и защитных свойств ПК на основе ЭУО

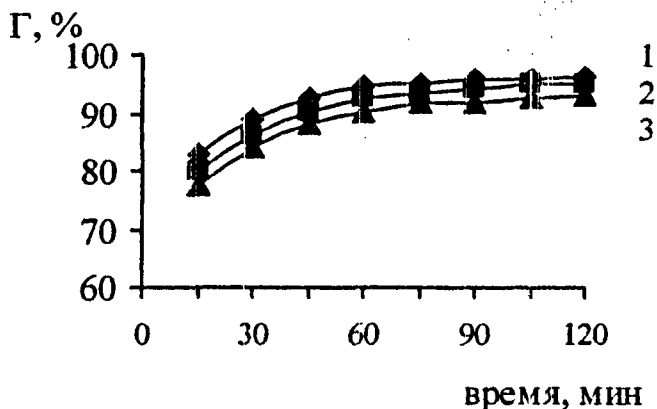


Рисунок 3 – Образование гель-фракции в ПК на основе ЭУО-2, сформированных с использованием уретанов У-7 (1), У-10 (2) и У-9 (3) при 120°C; отвердитель ДЭТА.

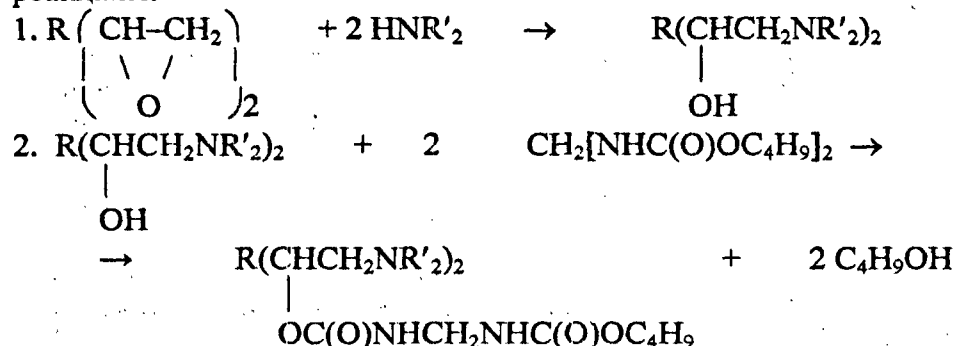
и эпоксиоксазолидоновых олигомеров (ЭОО) сопоставимы. Однако при одинаковых исходных ЭО молекулярная масса ЭУО значительно ниже. Поэтому для использования в качестве пленкообразующих веществ больший интерес представляют ЭУО, так как для получения одинаковой вязкости растворов они требуют меньшего расхода органических растворителей, что выгодно не

только экономически, но и с точки зрения экологии и пожароопасности.

### Водорастворимые эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе

Замена органических растворителей водой в составе ЛКМ является важной задачей лакокрасочной промышленности.

Нами разработан способ получения водорастворимых эпоксиуретановых олигомеров (ВЭУО). Их синтез заключается в последовательной обработке ЭО марок ЭД-20 и Э-40 вторичными аминами (диэтаноламином, диэтиламином) и метилendiбутилуретаном (МДУ) по реакциям:



Реакция 1 описана в литературе. Реакцию 2 осуществляли при мольном соотношении аминоксодержащего олигомера и МДУ 1:2,2 при 180-190°C в небольшом вакууме в присутствии катализатора ДЛДБО. Процесс заканчивали при выделении бутанола в количестве 1,15-1,20 моля на 1 моль МДУ. МДУ синтезировали взаимодействием бутилуретана и формальдегида в условиях, приведенных ниже. Для придания ВЭУО водорастворимости содержащиеся в их молекулах третичные аминогруппы нейтрализовали уксусной кислотой. В указанных условиях синтезированы ВЭУО-1 и ВЭУО-2. Пк, полученные отверждением этих олигомеров, обладают низкой эластичностью. Для повышения эластичности Пк ВЭУО, полученные с использованием диэтаноламина, модифицировали длинноцепочными алифатическими кислотами (олеиновой кислотой или жирными кислотами таллового масла). Для этого после обработки ЭО диэтаноламином (реакция 1) проводили этерификацию аминоксодержащих полупродуктов по гидроксильным группам. Далее осуществляли синтез по реакции 2. Характеристика ВЭУО приведена в таблице 6.

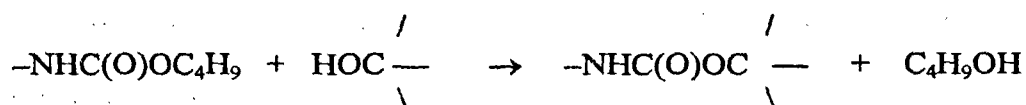
Нейтрализованные 75%-ые растворы ВЭУО в бутилцеллозольве приобретают способность разбавляться водой с образованием прозрачных растворов. Такие растворы использовали для получения Пк путем отверждения при 200°C. Пк на основе ВЭУО- 3÷7 обладают высокими физико-механическими показателями (относительная твердость 0.71-0.75, устойчивость при изгибе 1 мм, а при ударе 50 см).

Таблица 6 – Характеристика ВЭУО

| Исходные вещества |             |                | Соотнош.,<br>ЭО:А:<br>К:МДУ,<br>мол | ВЭУО   | А. ч.,<br>Мг<br>КОН/<br>г | $\eta$ отн. |
|-------------------|-------------|----------------|-------------------------------------|--------|---------------------------|-------------|
| ЭО                | Амин<br>(А) | Кислота<br>(К) |                                     |        |                           |             |
| Э-40              | А-1         | —              | 1:2:0:2,2                           | ВЭУО-1 | 110                       | 1,38        |
| Э-40              | А-2         | —              | 1:2:0:2,2                           | ВЭУО-2 | 95                        | 1,42        |
| Э-40              | А-2         | олеинов.       | 1:2:0,5:2,2                         | ВЭУО-3 | 90                        | 1,53        |
| Э-40              | А-2         | олеинов.       | 1:2:1:2,2                           | ВЭУО-4 | 78                        | 1,65        |
| Э-40              | А-2         | ЖКТМ           | 1:2:0,5:2,2                         | ВЭУО-5 | 87                        | 1,50        |
| ЭД-20             | А-2         | ЖКТМ           | 1:2:1:2,2                           | ВЭУО-6 | 85                        | 1,55        |
| ЭД-20             | А-2         | олеинов.       | 1:2:1:2,2                           | ВЭУО-7 | 92                        | 1,58        |

Примечание: А-1 — диэтиламин; А-2 — диэтаноламин, МДУ — метилендибутилуретан; ЖКТМ — жирные кислоты таллового масла.

Содержание в Пк полимеров сетчатой структуры составляет 90-92%. Процесс отверждения Пк может быть объяснен взаимодействием концевых уретановых групп с гидроксильными группами другой молекулы ВЭУО:

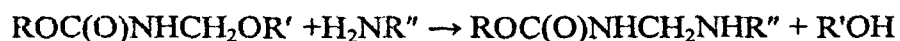


Реакции подобного типа известны. По устойчивости в воде и 3%-ом растворе NaCl Пк на основе ВЭУО соизмеримы с Пк на основе органорастворимых эпоксиуретановых пленкообразователей.

#### Отверждение эпоксидных олигомеров уретансодержащими полиаминами

Наиболее распространенными отвердителями ЭО являются алифатические полиамины. Но они обладают повышенной токсичностью и неприятным запахом, что объясняется значительной их летучестью ввиду низкой молекулярной массы. Для устранения указанных недостатков полиамины модифицируют различными реакционноспособными соединениями. Но это, как правило, не приводит к улучшению защитных свойств эпоксиаминных Пк. Учитывая известное положительное влияние на свойства Пк уретановых групп нами изучалась возможность их введения в структуру алифатических полиаминов.

Получение уретансодержащих полиаминов (УА) заключалось в проведении реакций описанных выше (таблица 2) N-метилол - или N-бутоксиметиленовых производных уретанов с диэтилентриамином (ДЭТА) или гексаметилендиамином (ГМДА) при мольном соотношении реагентов, равном 1:1:



где  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ;  $\text{R}' = \text{H}$  или  $\text{C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}'' = (\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  или  $(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$

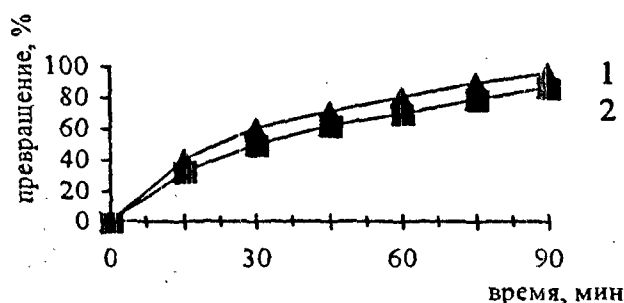


Рисунок 4 — Кинетические кривые превращения N-метилолбутилуретана при 60°C (1) и N-бутоксиметиленбутилуретана при 100°C (2) при их взаимодействии с ДЭТА.

Указанная реакция протекает значительно быстрее при использовании N-метилолуретанов (рисунок 4).

Изучение кинетики указанной реакции показало, что её следует проводить в случае использования N-метилолуретанов при 60-65°C, а в случае N-алкоксиметиленуретанов при 100-110°C в течение 1,5-2 ч при остаточном давлении 0,3-

0,4 кПа. Характеристика УА представлена в таблице 7.

УА представляют собой жидкости, хорошо растворимые в полярных органических растворителях. Они не имеют неприятного запаха, характерного для немодифицированных аминов.

Таблица 7 – Характеристика УА

| УА   | Исходные вещества |   | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | Показатель<br>преломления | А.ч.,<br>мг HCl/г |
|------|-------------------|---|---------------------------------|---------------------------|-------------------|
|      | полиамин          | уретан (R)                                    |                                 |                           |                   |
| УА-1 | ДЭТА              | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>                | 0,982                           | 1,464                     | 429               |
| УА-2 | ГМДА              | C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>                | 0,941                           | 1,458                     | 273               |
| УА-3 | ДЭТА              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> | 1,101                           | 1,521                     | 412               |

УА способны отверждать ЭО как при нагревании (таблица 8), так и при комнатной температуре с образованием Пк, которые имеют сетчатое строение и обладают хорошими физико-механическими свойствами. Пк, отвержденные при комнатной температуре в условиях высокой влажности прозрачны, т.е. не имеют помутнения, характерного для Пк, полученных с использованием немодифицированных полиаминов

Преимуществом УА перед немодифицированными полиаминами является также и то, что полученные с их использованием Пк имеют значительно более высокую водостойкость, что весьма важно для практических целей.

Таблица 8 — Свойства покрытий

| № | ЭО   | УА   | Г-Ф,<br>% | Относ.<br>тверд | Прочность<br>при |              | Водостойкость         |                      |
|---|------|------|-----------|-----------------|------------------|--------------|-----------------------|----------------------|
|   |      |      |           |                 | изгибе,<br>мм    | ударе,<br>см | при<br>20°С,<br>сутки | при<br>100°С,<br>час |
| 1 | Э-40 | УА-1 | 95        | 0,89            | 1                | 50           | 6                     | 12                   |
| 2 | Э-40 | УА-2 | 91        | 0,85            | 1                | 50           | 5                     | 8                    |
| 3 | Э-40 | УА-3 | 95        | 0,86            | 1                | 50           | 6                     | 13                   |
| 4 | Э-41 | УА-1 | 93        | 0,88            | 1                | 50           | -                     | -                    |
| 5 | Э-41 | УА-2 | 90        | 0,86            | 1                | 50           | -                     | -                    |
| 6 | Э-41 | УА-3 | 95        | 0,89            | 1                | 50           | -                     | -                    |
| 7 | Э-40 | ДЭТА | 95        | 0,90            | 1                | 50           | 2                     | 3                    |

Примечание: Адгезия Пк к черной жести во всех случаях составляла 1 балл.

Были синтезированы также алифатические полиамины, содержащие уретановые группы в структуре цикла 2-оксазолидона.

Их получение заключалось в обработке 2-оксазолидона сначала формальдегидом, а затем полиамином. Такие оксазолидонсодержащие полиамины по своей реакционной способности по отношению к ЭО аналогичны УА. Пк, полученные с их использованием, не имеют преимуществ перед Пк, отвержденными УА. Поэтому указанные оксазолидонсодержащие полиамины не представляют практического интереса

### Отверждение эпоксидных олигомеров метилendiуретанами

Полное исключение из рецептур лакокрасочных материалов пожароопасных и токсичных органических растворителей может быть достигнуто при изготовлении порошковых красок. Наибольшее практическое применение находят эпоксидные порошковые краски.

Нами показана возможность отверждения порошковых эпоксидных олигомеров (ЭО) метилendiуретанами (МДУ) общей формулы  $\text{ROC(O)NHCH}_2\text{NHC(O)OR}$ , где R – алифатический радикал.

Синтез МДУ основан на реакции алкилуретанов с формальдегидом в кислой среде при их мольном соотношении 2:1.

$2 \text{ ROC(O)NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{ROC(O)NHCH}_2\text{NHC(O)OR} + \text{H}_2\text{O}$   
где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (МДУ-1, т.пл. 130-131°C), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (МДУ-2, т.пл. 97-98°C), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (МДУ-3, т.пл. 83-84°C).

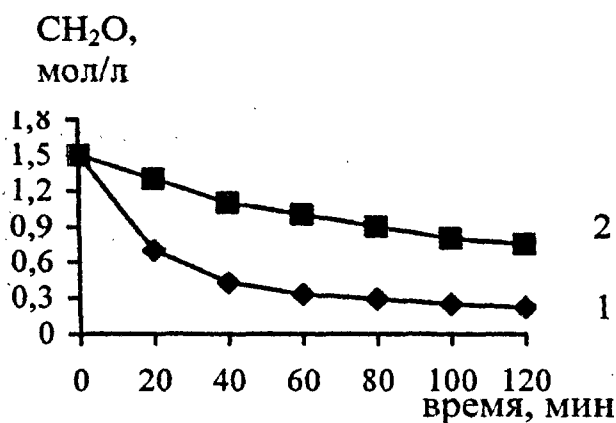


Рисунок 5 – Кинетические кривые реакции этилуретана с формальдегидом в среде диоксана при 60°C и величине pH=2,0 (1), 4,0 (2);  $[\text{H}_2\text{NC(O)OC}_2\text{H}_5]_0=3$  моль/л;  $[\text{CH}_2\text{O}]_0=1,5$  моль/л.

С целью определения основных закономерностей указанной реакции исследовано влияние температуры и величины pH среды на скорость ее протекания. Поскольку лимитирующей стадией процесса является образование N-метилольных производных уретанов, о скорости протекания реакции можно судить по изменению содержания формальдегида в реакционной смеси.

На рисунке 5 представлены кинетические кривые реакции этилуретана с формальдегидом (в виде формалина) в растворе диоксана при мольном соотношении реагентов 2:1. Видно, что реакция с достаточной скоростью протекает при 60°C и pH=2,0. В этих условиях и осуществляли синтез МДУ. МДУ плавятся при температуре выше 70°C и, следовательно, могут быть использованы в составе порошковых красок.

В качестве ЭО применяли промышленные образцы олигомеров марок Э-49П и Э-23 с содержанием эпоксидных групп 2.8 и 4.9% соответственно. В качестве катализатора отверждения Пк использовали ДЛДБО. Композиции готовили, тщательно перемешивая компоненты в расплаве при 120-135°C, охлаждая и измельчая до получения порошка с размером частиц менее 100 мкм. Свойства Пк, сформированных при 180-200°C в течение 60 мин, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Свойства покрытий на основе ЭО и МДУ

| №  | ЭО    | МДУ   | ЭО:<br>МДУ,<br>моль | T <sub>отв.</sub> ,<br>°C | Г/ф,<br>% | Относ.<br>тверд. | Прочность<br>при |             |
|----|-------|-------|---------------------|---------------------------|-----------|------------------|------------------|-------------|
|    |       |       |                     |                           |           |                  | уд.,<br>см       | изг.,<br>мм |
| 1  | Э-49П | МДУ-2 | 1:3                 | 180                       | 91        | 0,93             | 50               | 1-3         |
| 2  |       |       | 1:2                 | 180                       | 96        | 0,94             | 50               | 1-3         |
|    |       |       | 1:2                 | 200                       | 96        | 0,95             | 50               | 1           |
| 3  |       |       | 1:1,5               | 180                       | 85        | 0,91             | 30               | 5-10        |
| 4  |       |       | 1:1                 | 180                       | 77        | 0,87             | 20               | 10          |
| 5  |       |       | 1:0,5               | 180                       | 69        | 0,80             | 50               | 20          |
| 6  | Э-23  | МДУ-1 | 1:2                 | 180                       | 96        | 0,95             | 50               | 1-3         |
|    |       |       | 1:2                 | 200                       | 97        | 0,95             | 50               | 1-3         |
| 7  |       | МДУ-3 | 1:2                 | 180                       | 91        | 0,93             | 50               | 1-3         |
| 8  |       | МДУ-2 | 1:2                 | 180                       | 92        | 0,92             | 50               | 1-3         |
| 9  |       |       | 1:1                 | 180                       | 83        | 0,73             | 30               | 5-10        |
| 10 |       | МДУ-1 | 1:2                 | 180                       | 93        | 0,92             | 50               | 1-3         |
| 11 |       | МДУ-3 | 1:2                 | 180                       | 90        | 0,92             | 50               | 1-3         |
|    |       |       | 1:2                 | 200                       | 93        | 0,92             | 50               | 1           |

Примечание: изг. – изгиб, уд. – удар

Увеличение содержания МДУ в композициях от 0.5 до 2 молей на 1 моль Э-49 приводит к уплотнению сшивки полимера в Пк. Дальнейшее же его возрастание (до 3 молей на 1 моль Э-49) наоборот снижает плотность сшивки (таблица 10).

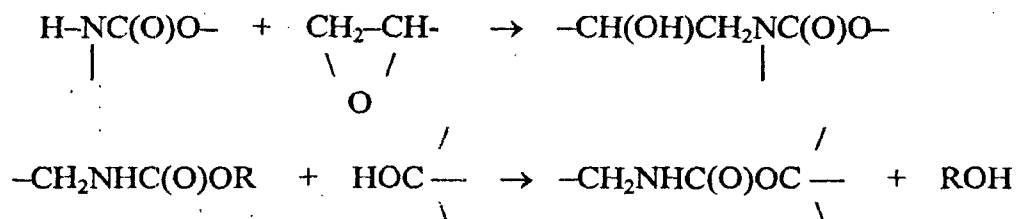
Пк с лучшими физико-механическими показателями (относительная твердость 0.92-0.95, прочность при ударе 50 см, при изгибе 1 мм) и

содержанием гель-фракции 93-96% образуются в следующих условиях: молярное соотношение Э-49: МДУ =1:2, содержание катализатора ДЛДБО 2% от массы пленкообразующих веществ.

Таблица 10 – Параметры сетки покрытия

| Соотношение Э-49:<br>метилендибутилуретан,<br>моль | $E_{\infty}$ ,<br>МПа | $M_c$ ,<br>г/моль | $\rho_c \cdot 10^{-4}$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> |
|--|-----------------------|-------------------|--|
| 1:3  | 2,86                  | 3990,9            | 3,0  |
| 1:2  | 4,08                  | 2797,5            | 4,2  |
| 1:1,5  | 2,84                  | 4019,0            | 2,9  |
| 1:1  | 2,0                   | 5708,9            | 2,1  |
| 1:0,5  | 1,765                 | 6466,9            | 1,8  |

Процесс отверждения Пк объясняется протеканием следующих реакций:



Пк обладают высокими защитными свойствами, соизмеримыми со свойствами известных Пк на основе смеси ЭО и блокированного толуилендиизоцианата.

Таким образом, метилендиуретаны могут быть использованы в качестве отвердителей ЭО в составе порошковых композиций. Полученные при этом Пк имеют сетчатую структуру и обладают комплексом высоких физико-механических и защитных свойств.

#### Модификация эпоксиаминных композиций реакционноспособными моноуретанами

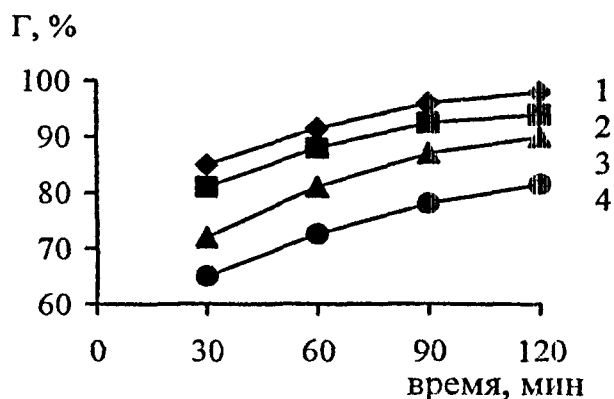
Выше указывалось, что с использованием реакционноспособных моноуретанов уретановые группы можно вводить в структуру как молекул ЭО, так и отвердителей ЭО- полиаминов. В обоих случаях до составления эпоксиаминных композиций необходимо проведение химического взаимодействия ЭО или полиамина с уретанами.

Нами исследовалась также возможность формирования уретансодержащих Пк за счет введения N-метилол - и N-алкоксиметиленуретанов в эпоксиаминные композиции без предварительного их взаимодействия с ЭО или полиаминами.



Оказалось, что в этом случае при отверждении Пк при температуре выше  $100^{\circ}\text{C}$  наряду с реакцией эпоксидных и аминных групп протекает взаимодействие указанных реакционноспособных моноуретанов с полиаминами, т.е. происходит внедрение уретановых групп в сетчатую структуру Пк.

Уретаны (У, таблица 2) вводились в состав эпоксиаминных композиций в количестве от 0,3 до 2 молей на 1 моль ЭО. Использовались ЭО марок ЭД-20, Э-40 и Э-41. Отвердителями служили ГМДА и ДЭТА.



Отверждение Пк проводили при  $120^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч (рисунок 6).

Введение уретанов в эпоксиаминные композиции меняет параметры полимерной сетки Пк (таблица 11). С возрастанием содержания уретана плотность сшивки ( $n_c$ ) падает. Несмотря на это благодаря присутствию уретановых групп разрывная прочность пленок немного возрастает.

Рисунок 6 – Образование гель-фракции (Г) в Пк на основе смесей ЭД-20 с У-8 при их мольном соотношении 1:0.4 (1), 1:0.7 (2), 1:1.3 (3), 1:2 (4); отвердитель ДЭТА.

Таблица 11 — Параметры полимерной сетки и прочность при разрыве Пк на основе Э-40 ДЭТА в присутствии У-8.

| Э-40:У-8,<br>моль | $E_{\infty}$ ,<br>МПа | $M_c$ ,<br>г/моль | $n_c \cdot 10^{-4}$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> | $\sigma_{\text{РАЗР.}}$ ,<br>МПа |
|-------------------|-----------------------|-------------------|---|----------------------------------|
| 1:0               | 26,5                  | 430               | 30,0  | 53,2                             |
| 1:0,5             | 20,9                  | 544               | 21,6  | 60,1                             |
| 1:1               | 18,2                  | 628               | 18,8  | 66,2                             |
| 1:1,3             | 13,7                  | 831               | 14,2  | 68,1                             |

Введение в состав композиций уретанов в количестве до 1,3 моля на 1 моль ЭО не приводит к заметному снижению содержания гель-фракции. Полученные Пк имеют высокие физико-механические показатели: относительная твердость 0.74-0.85, прочность при изгибе 1 мм, при ударе 50см, адгезия к стали 1 балл (таблица 12).

По водостойкости такие Пк превосходят Пк на основе промышленных эпоксиаминных композиций. Отличительной особенностью эпоксиаминных композиций, модифицированных реакционноспособными моноуретанами, является и тот факт, что последние, являясь жидкостями, выполняют также роль активных растворителей ЭО, заменяя часть инертных органических растворителей и повышая сухой остаток композиций. Содержание уретана в композициях может быть значительным. Например, в смеси Э-40 и У-9 при их мольном соотношении 1:1 массовая доля уретана составляет 25%, а при мольном соотношении 1:1,3 – 30%. Наибольший практический интерес представляют получаемые по простой технологии и более реакционноспособные N-метилолуретаны.

Таблица 12 – Свойства Пк

| ЭО    | У    | ЭО:У<br>(мол.) | Амин | Отн.<br>тверд. | Г/ф,<br>% | Прочность<br>при |            | ВП,<br>% | ВС,<br>сут. |
|-------|------|----------------|------|----------------|-----------|------------------|------------|----------|-------------|
|       |      |                |      |                |           | изг.,<br>мм      | уд.,<br>см |          |             |
| ЭД-20 | У-8  | 1:0,4          | ДЭТА | 0,85           | 96        | 5                | 20         | -        | -           |
| ЭД-20 | У-8  | 1:0,5          | ДЭТА | 0,84           | 95        | 1                | 50         | -        | -           |
| ЭД-20 | У-8  | 1:0,7          | ДЭТА | 0,80           | 92        | 1                | 50         | -        | -           |
| ЭД-20 | У-8  | 1:1,3          | ДЭТА | 0,74           | 90        | 1                | 50         | -        | -           |
| ЭД-20 | У-8  | 1:2            | ДЭТА | 0,70           | 82        | 1                | 50         | -        | -           |
| ЭД-20 | У-6  | 1:1            | ДЭТА | 0,83           | 96        | 1                | 50         | -        | -           |
| ЭД-20 | У-7  | 1:1            | ДЭТА | 0,82           | 95        | 1                | 50         | -        | -           |
| ЭД-20 | У-6  | 1:1            | ГМДА | 0,81           | 93        | 1                | 50         | -        | -           |
| ЭД-20 | —    | —              | ДЭТА | 0,91           | 97        | 20               | 15         | -        | -           |
| Э-40  | У-6  | 1:0,5          | ДЭТА | 0,81           | 96        | 1                | 50         | 2,2      | 6           |
| Э-40  | У-6  | 1:1            | ДЭТА | 0,80           | 94        | 1                | 50         | 1,5      | 10          |
| Э-40  | У-7  | 1:1            | ГМДА | 0,78           | 93        | 1                | 50         | 2,0      | 8           |
| Э-40  | У-9  | 1:1            | ДЭТА | 0,80           | 92        | 1                | 50         | 1,7      | 9           |
| Э-40  | У-10 | 1:0,7          | ДЭТА | 0,81           | 92        | 1                | 50         | 2,1      | 7           |
| Э-40  | —    | —              | ДЭТА | 0,89           | 97        | 1                | 50         | 4,8      | 2           |
| Э-41  | У-6  | 1:0,7          | ДЭТА | 0,81           | 95        | 1                | 50         | 1,5      | 9           |
| Э-41  | У-6  | 1:1            | ГМДА | 0,79           | 94        | 1                | 50         | 2,2      | 8           |
| Э-41  | —    | —              | ГМДА | 0,90           | 97        | 1                | 50         | 4,1      | 4           |

Примечание: изг. – изгиб; уд. – удар; ВП – водопоглощение; ВС – водостойкость.

Однако следует отметить, что отверждение указанных выше композиций возможно только при температуре не менее 100°C.

## Выводы

С использованием моноуретанов разработаны неизоцианатные способы получения эпоксиуретановых пленкообразующих веществ различного строения.

1. Синтезированы эпоксидные олигомеры (ЭО), содержащие уретановые группы в основной цепи (2-оксазolidонсодержащие ЭО) по реакции низкомолекулярных ЭО с моноуретанами при мольном соотношении 2:1.

2. Синтезированы ЭО, содержащие уретановые группы в составе боковых заместителей основной цепи, по реакции ЭО с N-метил- или N-алкоксиметил-уретанами.

3. Синтезированы водорастворимые эпоксиуретановые олигомеры, путем последовательной обработки ЭО диэтанолмином, длинноцепочной алифатической кислотой и метилендибутилуретаном.

4. Синтезированы уретансодержащие полиамины, предложенные в качестве отвердителей ЭО, по реакции N-метил- или N-алкоксиметил-уретанов с алифатическими полиаминами.

5. Разработаны порошковые эпоксиуретановые композиции на основе смесей ЭО с метилендиуретанами, являющимися продуктами взаимодействия моноуретанов с формальдегидом.

6. Разработан способ модификации эпоксиаминных композиций реакционноспособными моноуретанами.

7. Показано, что разработанные уретансодержащие соединения и композиции могут быть использованы в качестве пленкообразующих веществ при получении эпоксиуретановых покрытий с высокими физико-механическими и защитными свойствами.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. Михеев, В.В. Отверждение эпоксидных олигомеров метилендиуретанами [Текст] / В.В. Михеев, Р.Р. Гайнуллина // Лакокрасочн. материалы и их применение. – 2002. – №7-8. – С.52-54.
2. Михеев, В.В. Отверждение эпоксидных олигомеров метилендиуретанами [Текст] / В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Материалы конференции III Кирпичниковские чтения: тезис. докл. – Казань, 2003. – С.340-341.
3. Михеев, В.В. Отверждение эпоксидных олигомеров уретансодержащими полиаминами [Текст] / В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Лакокрасочн. материалы и их применение. – 2003. – № 12. – С.8-11.

4. Михеев, В.В. Эпоксиксазолидоновые олигомеры и покрытия на их основе [Текст] / В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Лакокрасочн. материалы и их применение. – 2004. – № 6. – С.4-6.
5. Сороков, И.В. Уретансодержащие полиамины – отвердители эпоксидных олигомеров [Текст] / И.В. Сороков, В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // III Республ. Школа студентов и аспирантов. Жить в XXI веке: тезис. докл. – Казань, 2004. – С.71-72.
6. Михеев, В.В. Синтез уретансодержащих эпоксидных олигомеров [Текст] / В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77. – вып. 6. – С.985-988.
7. Михеев, В.В. Оксазолидонсодержащие полиамины – отвердители эпоксидных олигомеров [Текст] / В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Лакокрасочн. материалы и покрытия на их основе. – 2004. – № 11. – С.16-18.
8. Кузьмина, Е.А. Получение модифицированных полиаминов [Текст] / Е.А. Кузьмина, В.В. Михеев, Р.Р. Иванова / V Республ. Школа студентов и аспирантов. Жить в XXI веке: тезис. докл. – Казань, 2005. – С.113-114.
9. Михеев, В.В. Модификация эпоксисаминных композиций реакционноспособными моноуретанами [Текст] / В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Лакокрасочн. материалы и их применение. – 2005. – №12. – С.14-19.
10. Халиуллина, А.В. Водорастворимые эпоксипуретановые олигомеры и покрытия на их основе [Текст] / А.В. Халиуллина, В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Лакокрасочн. материалы и покрытия. Современное состояние и тенденции развития; сб. ст. – Казань, 2005. – С.71-74.
11. Кузьмина, Е.А. Использование моноуретанов в качестве модификаторов эпоксисаминных композиций [Текст] / Е.А. Кузьмина, В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Лакокрасочн. материалы и покрытия. Современное состояние и тенденции развития; сб. ст. – Казань, 2005. – С.58-62.
12. Михеев, В.В. Синтез уретансодержащих эпоксидных олигомеров [Текст] / В.В. Михеев, Р.Р. Иванова // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79. – Вып. 2. – С.312-314.

Соискатель



Р.Р. Иванова

Заказ № **394**

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68



