



УДК 625.878.2

## МОНОЛИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ И СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ С ДОБАВКАМИ



### MONOLITHIC COATINGS BASED ON EPOXY RESINS AND SILOXANE RUBBERS WITH ADDITIVES

**Абдикаримов Малик Ныгманович**

доктор химических наук, профессор,  
изобретатель СССР,  
член Американского химического общества,  
Алматинский университет  
энергетики и связи им. Гумарбека Даукеева (АУЭС)  
m.n.abdikarimov@mail.ru

**Тургумбаева Р.Х.**

Казахский национальный  
педагогический университет им. Абая (КазНПУ)

**Аннотация.** В работе изучены процессы пиролиза в потоке инертного газа монокристаллических композиционных покрытий на основе эпоксидных и силоксановых каучуков с добавками. Проведены электронно-микроскопические исследования. Определены области кристаллическости композиционных эпоксидных и силоксановых материалов.

**Ключевые слова:** процессы пиролиза, композиционные покрытия, эпоксидные и силоксановые каучуки.

**Abdikarimov Malik Nygmanovich**

Doctor of chemical sciences, Professor,  
the inventor of the USSR,  
member of the American Chemical Society,  
University of Almaty energy  
and communications  
named after Gumarbek Daukeev  
m.n.abdikarimov@mail.ru

**Turgumbayeva R.H.**

Kazakh national pedagogical university  
named after Abai

**Annotation.** The paper studies pyrolysis processes in the inert gas flow of monolithic composite coatings based on epoxy and siloxane rubbers with additives. Electron-microscopic studies were conducted. The areas of crystallinity of composite epoxy and siloxane materials were determined.

**Keywords:** pyrolysis processes, composite coatings, epoxy and siloxane rubbers.

Известно применение различных эпоксидных и силоксановых покрытий в качестве герметиков, клеев и композиционных материалов в различных областях техники [1–3]. Композиции на основе силоксановых каучуков марок СКТ, СКТН-А и СКТН «Т» морозостойкие [4, 5] имеют высокую термостойкость до + 250 °С, однако их прочностные свойства невелики.

Определенный интерес представляет изучение механизма пиролиза и эксплуатационных свойств композиционных материалов на основе эпоксидной смолы ЭД-20, полипропилена (ПП) и каучуков: эпоксицианурованного ПЭФ-3А и метилсилоксанового СКТН-А. В качестве добавок изучена глина, содержащая 8 и 13 % оксида железа (Ш). Добавки просеивали через сито с диаметром отверстий 0,1 мм. Смесь компонентов тщательно перемешивали. Иницирующими системами были динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) и перекись дикумила (ПДК). Композиции на основе эпоксидных полимеров отверждали полиэтиленполиамином (НЭПА), силоксановые составы диэтил-каприлатом олова-отвердителем К-18.

Термогравиметрические кривые образцов снимали в потоке инертного газа при скорости нагревания 12,5 °/мин, а термомеханические исследования проводили на образцах диаметром 6 ± 0,1 мм и толщиной 2 мм на воздухе при нагрузке 10 кг/мм<sup>2</sup>. Структуры полимерных композиций изучали на электронном микроскопе ЭВМ-100-ЛМ по методу углеродных реплик [6].

Изучены [7, 8] процессы пиролиза композиционных материалов ЭД-20, полипропилена и каучуков: эпоксицианурованного ПЭФ-3А и метил-силоксанового СКТН-А. В качестве добавок применены: глина, резиновая крошка, песок. Иницирующими системами были динитрилизобисизомасляная кислота и перекись дикумила.

На рисунке 1 представлены термогравиметрические кривые различных образцов. Как видно, температура начала разложения полимерных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и эпоксицианурованного каучука ПЭФ-3А начинается при 305 °С. Добавки глины и резиновой крошки не влияют на механизм пиролиза эпоксидных композиций, перекись дикумила способствует смещению хода кривых в область температур в среднем на 50–70 °С. Потери массы образцов при 400 °С для различных композиций составляют 16–40 % при 800 °С достигают 73–78 %, а составы, содержащие преимущественно эпоксицианурованный каучук ПЭФ-3А с добавлением ЭД-20, имеют потери массы 85–88 %.

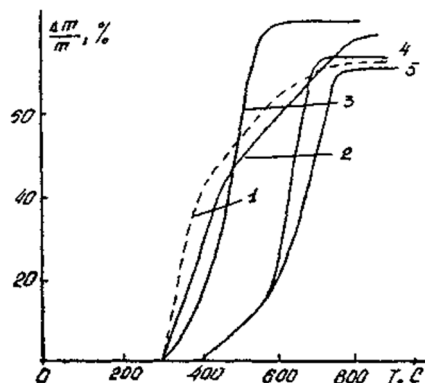


Рисунок 1 – Термогравиметрические кривые образцов:  $V_{нагрева} = 12,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в потоке аргона

| №№ | Шифр | Состав                                      |             |
|----|------|---|-------------|
| 1. | 18   | Эпоксидная смола ЭД-20                      | 100 вес.ч.  |
|    |      | ПЭПА  | 10 вес.ч.   |
|    |      | Глина № 1 (13 % – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | 20 вес.ч.   |
|    |      | Перекись дикумила                           | 2 вес.ч.    |
| 2. | 19   | Эпоксидная смола ЭД-20                      | 100 вес.ч.  |
|    |      | Глина № 2 (8 % – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  | 20 вес.ч.   |
|    |      | Резиновая крошка                            | 20 вес.ч.   |
|    |      | ПЭПА  | 10 вес.ч.   |
| 3. | 29   | Эпоксидная смола ЭД-20                      | 25 вес.ч.   |
|    |      | ПЭФ-ЗА                                      | 100 вес.ч.  |
|    |      | ПЭПА  | 2,5 вес.ч.  |
|    |      | Резиновая крошка                            | 40,7 вес.ч. |
| 4  | 51   | СКТН-А                                      | 100 вес.ч.  |
|    |      | К-18  | 10 вес.ч.   |
|    |      | ПЭФ-ЗА                                      | 10 вес.ч.   |
|    |      |   |             |
| 5  | 52   | СКТН-А                                      | 100 вес.ч.  |
|    |      | К-18  | 10 вес.ч.   |
|    |      | ПЭФ-ЗА                                      | 10 вес.ч.   |
|    |      | Песок                                       | 20 вес.ч.   |

На рисунке 2 приведены результаты термомеханических испытаний эпоксидных композиций. Из рисунка следует, что вязкоупругие свойства эпоксидных полимеров возрастают с введением в состав композиций полипропилена (кривая 2), обуславливающего возрастание свойств высокоэластичности при дополнительном содержании эпоксидированного каучука (кривая 3). Высокая эластичность эпоксидной композиции № 3 проявляется до температуры 330 °С, когда образец начинает течь. По-видимому, полипропилен и перекись дикумила взаимодействуют с эпоксигруппами смолы и каучука и образуют шитую сетку.

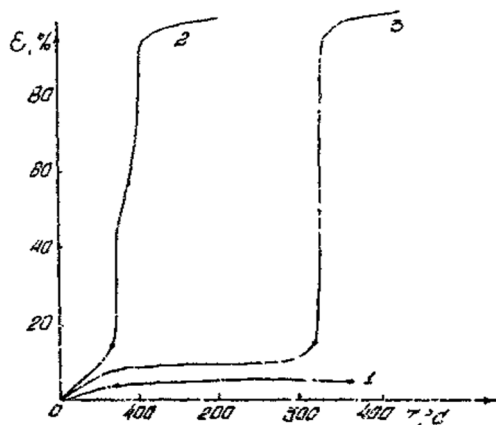


Рисунок 2 – Термомеханические кривые образцов эпоксидной смолы с добавками



| №№ | Шифр | Состав  |            |
|----|------|---|------------|
| 1  | 18   | Эпоксидная смола ЭД-20                          | 100 вес.ч. |
|    |      | ПЭПА  | 10 вес.ч.  |
|    |      | Глина №1 (13 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 20 вес.ч.  |
|    |      | Перекись дикумила                               | 2 вес.ч.   |
| 2. | 23   | Эпоксидная смола ЭД-20                          | 100 вес.ч. |
|    |      | Динитрилазобисизомаляная кислота                | 2 вес.ч.   |
|    |      | Резиновая крошка                                | 10 вес.ч.  |
|    |      | Полипропилен                                    | 20 вес.ч.  |
|    |      | ПЭПА  | 10 вес.ч.  |
| 3  | 25   | Эпоксидная смола ЭД-20                          | 100 вес.ч. |
|    |      | ПЭФ-3А  | 10 вес.ч.  |
|    |      | Глина № 2 (8 % F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )  | 4 вес.ч.   |
|    |      | Полипропилен                                    | 10 вес.ч.  |
|    |      | ПЭПА  | 10 вес.ч.  |

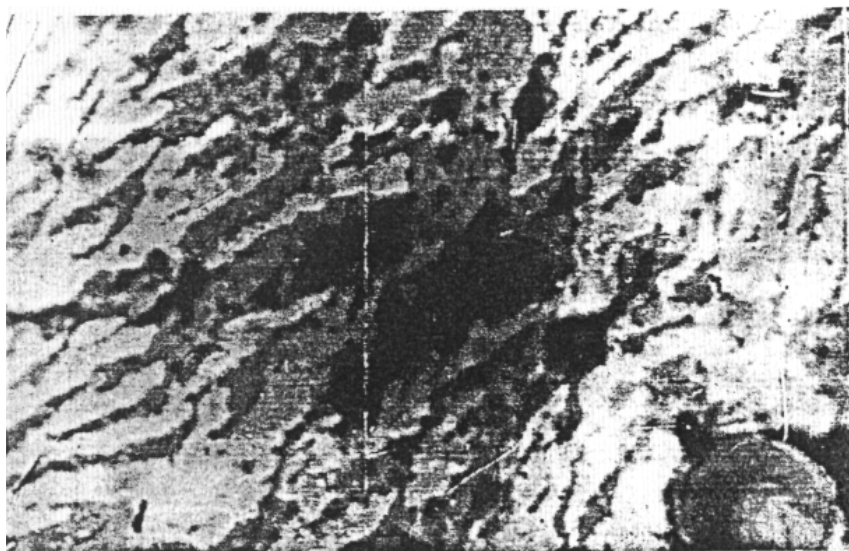
Характер распределения наполнителей в эластомерах, морфологию поверхности образцов, структуры полимерных композиций изучали на электронном микроскопе ЭВМ-100-ЛМ по методу углеродных реплик

В таблице представлены данные электронно-микроскопических исследований различных образцов монолитных покрытий [9].

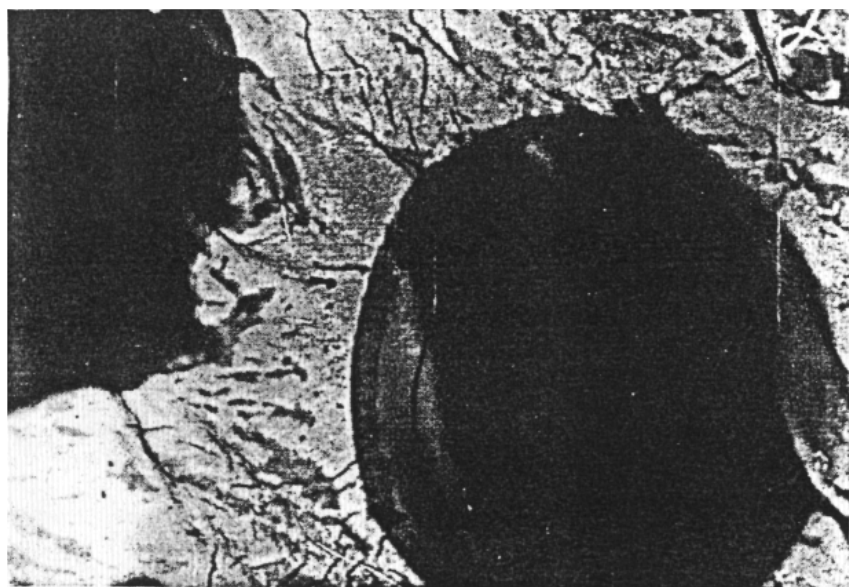
**Таблица** – Составы монолитных покрытий при электронно-микроскопических исследованиях

| №№ | Шифр смеси | Состав                 | Вес. ч. |
|----|------------|------------------------|---------|
| 1  | 97         | ПЭФ-3А                 | 100     |
|    |            | Эпоксидная смола ЭД-20 | 15      |
|    |            | ПЭПА                   | 15      |
|    |            | Резиновая крошка       | 32,5    |
| 2  | 98         | ПЭФ-3А                 | 100     |
|    |            | Эпоксидная смола ЭД-20 | 25      |
|    |            | ПЭПА                   | 2,5     |
|    |            | Резиновая крошка       | 40,7    |
| 3  | 29         | ПЭФ-3А                 | 10      |
|    |            | Эпоксидная смола ЭД-20 | 25      |
|    |            | ПЭПА                   | 2,5     |
|    |            | Резиновая крошка       | 40,7    |
| 4  | 99         | ПЭФ-3А                 | 40      |
|    |            | Эпоксидная смола ЭД-20 | 60      |
|    |            | ПЭПА                   | 60      |
|    |            | Глина                  | 100     |
| 5  | 51         | СКТН-А                 | 100     |
|    |            | Отвердитель К-18       | 10      |
|    |            | ПЭФ-3А                 | 10      |
| 6  | 52         | СКТН-А                 | 100     |
|    |            | Отвердитель К-18       | 10      |
|    |            | ПЭФ-5А                 | 10      |
|    |            | Песок                  | 20      |
| 7  | 22         | Эпоксидная смола ЭД-20 | 100     |
|    |            | Полибутилметакрилат    | 100     |
|    |            | Глина №1               | 4       |
|    |            | Резиновая крошка       | 10      |
|    |            | ПЭПА                   | 10      |

Электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 3, состав 5) установлено появление областей кристалличности эпоксидных композиций, имеющих первоначально аморфную фазу при добавлении глины, полипропилена и ПЭФ-3А, и образование полностью закристаллизованных структур при введении в эпоксидную композицию глины и ПДК. Показано, что диаметр пор силоксановых композиций, имеющих в составе эпоксицирированный каучук ПЭФ-3А и отвердитель К-18, меняется в пределах 22500–45000 А°. Добавление песка (рис. 4, состав 6) способствует уменьшению диаметров пор в пределах 13000–22500 А°.



**Рисунок 3** – Изучение распределения пор в силиконовом и эпоксирированном каучуках состава № 5: увеличение 20 000



**Рисунок 4** – Влияние песка на уменьшение размера пор силиконового и эпоксирированного каучуков состава № 6: увеличение 20 000

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Перекись дикумила смещает ход кривых в область низких температур на 50–70 °С.
2. Добавки полипропилена и эпоксирированного каучука способствуют увеличению вязкоупругих свойств эпоксидной композиции в широком интервале температур.

### Литература

1. Федюкин Д.Л., Махлин Ф.А. Технические и технологические свойства резин. – М. : Химия, 1985. – 240 с.
2. Радченко И.И. Энциклопедия полимеров. – М. : Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – С. 310–322.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. – М. : Химия, 1981, – 376 с.
4. Абдикаримов М.Н. [и др.]. Процессы пиролиза и разработка полимерных композиционных материалов в качестве спортивных покрытий : Проблемы технологии и экономии строительных материалов // Межвузовский сб. трудов Каз ГАСА. – Алматы, 1999. – С. 89–100.
5. Абдикаримов М.Н. [и др.]. Разработка монолитных покрытий на основе жидких каучуков // Труды международной конф. «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Казахстан» (к 90-летию член-корреспондента АН Каз ССР И.Н. Азербайева). – Алматы-Шымкент, 6–9 июня 2002. – С. 18–21.
6. Абдикаримов М.Н., Сабырбаева Ш.А., Тургумбаева Р.Х. Электронно-микроскопические исследования монолитных полимерных покрытий // Легкая промышленность Казахстана. – Алматы, 1996. – № 3. – С. 23–30.



7. Байболов С.М., Абдикаримов М.Н., Сабырбаева Ш.А. Изучение процессов пиролиза эпоксидных и силоксановых композиций : Применение полимерных композиционных материалов в машиностроении // тезисы докл. I Всесоюз. научно-технического семинара. – Ворошиловград, 18–21 мая 1987. – С. 218.

8. Абдикаримов М.Н., Тургумбаева Р.Х., Сабырбаева Ш.А. Исследование процессов горения полимерных композиционных материалов : материалы Симпозиума «Современные проблемы экологически чистых технологий и материалов», посвященного 85-летию член-корреспондента НАН РК, профессора Б.А. Беремжанова // Вестник КазГУ; серия химическая. – Алматы : Казак Университеті, 1996. – № 5–6. – С. 266–269.

9. Абдикаримов М.Н. Электронно-микроскопические исследования монокристаллических покрытий на основе жидких связующих с промышленными отходами // Материалы Международной научно-практической конф. «Актуальные проблемы экологии и природопользования в Казахстане и сопредельных территориях», 25–26 мая 2006 г. – Павлодар, 2006. – Т. 1. – С. 44–46.

## References

1. Fedyukin D.L., Mahlin F.A. Technical and technological properties of rubbers. – M. : Chemistry, 1985. – 240 p.  
2. Radchenko I.I. Encyclopedia of Polymers. – M. : Soviet Encyclopedia, 1972. – Vol. 1. – P. 310–322.  
3. B.A. Guesswork, A.A. Dontsov, V.A. Hornet, V.A. Chemistry of Elastomers. – M. : Chemistry, 1981, – 376 p.  
4. Abdikarimov M.N. [et al.]. Pyrolysis Processes and Development of Polymer Composite Materials as Sports Coatings : Problems of Technology and Saving of Construction Materials // Mezhdudovskiy Proceedings of Kaz GASA. – Almaty, 1999. – P. 89–100.

5. Abdikarimov M.N. [et al.]. Development of monolithic coatings on the basis of liquid rubbers // Proceedings of the international conf. «State and prospects of development of organic chemistry in the Republic of Kazakhstan». (to the 90th anniversary of the corresponding member of the Academy of Sciences of the Kaz SSR I.N. Azerbaijan). – Almaty-Shymkent, June 6–9, 2002. – P. 18–21.

6. Abdikarimov M.N., Sabyrbayeva Sh.A., Turgumbayeva R.H. Electron-microscopic research of monolithic polymeric coatings // Light Industry of Kazakhstan. – Almaty, 1996. – № 3. – P. 23–30.

7. Baibolov S.M., Abdikarimov M.N., Sabyrbayeva S.A. Study of pyrolysis processes of epoxy and siloxane compositions : the use of polymer composite materials in mechanical engineering // Theses of the First All-Union Scientific and Technical Seminar. – Voroshilovgrad, May 18–21, 1987. – P. 218.

8. Abdikarimov M.N., Turgumbayeva R.H., Sabyrbayeva S.A. Investigation of Polymer Composite Burning Processes : Materials of the Symposium «Modern Problems of Ecologically Pure Technologies and Materials» devoted to the 85th Anniversary of Corresponding Member of NAS RK, Professor B.A. Beremzha-nova // KazSU Newsletter; series of chemical articles. – Almaty : Kazak University, 1996. – № 5–6. – P. 266–269.

9. Abdikarimov M.N. Electron-microscopic studies of monolithic coatings based on liquid binders with industrial wastes // Proceedings of the International Scientific and Practical Conf. «Actual problems of ecology and nature management in Kazakhstan and neighboring territories», May 25–26, 2006. – Pavlodar, 2006. – Vol. 1. – P. 44–46.