

СТАТЬЯ

УДК 678

РАЗРАБОТКА ЭПОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ С ПОВЫШЕННЫМИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**Павлычева Е.А.***ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина»,
Москва, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

Данная работа содержит результаты экспериментов по разработке состава смеси для получения эпоксидного покрытия теплоизоляционного значения. Для холодного отверждения эпоксидной смолы в состав вводится полиэтиленполиамин, для модификации полимерного связующего использован триглицидилфосфат, а для наполнения полимерного связующего применены полые углеродные микросферы. В работе определены количества триглицидилфосфата и углеродных микросфер для максимального снижения плотности и коэффициента теплопроводности покрытия без негативного влияния на вязкость полимерного состава и другие свойства покрытия. Кроме того, отмечено, что добавка триглицидилфосфата позволяет повысить адгезионную прочность покрытия к теплоизолируемым поверхностям, увеличить пластическую деформацию и коррозионную стойкость покрытия. Проведено сравнение со схожим полимерным составом, в котором наполнение эпоксидного связующего проведено стеклянными микросферами. Выявлено, что разработанный состав позволяет получать покрытия с более низкими показателями плотности и коэффициента теплопроводности. Предлагаемый состав полимерной смеси может применяться для получения теплоизоляционных покрытий на наружных поверхностях оборудования и агрегатов, а также трубопроводов для тепло-, газо- и водоснабжения для промышленного применения и в коммунальном хозяйстве при эксплуатации в условиях воздействия агрессивных сред и при перепадах температур.

Ключевые слова: защитное покрытие, эпоксидиановая смола, триглицидилфосфат, полые углеродные микросферы, полиэтиленполиамин, плотность, коэффициент теплопроводности

DEVELOPMENT OF EPOXY COATING WITH INCREASED THERMAL INSULATION CHARACTERISTICS**Pavlycheva E.A.***I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

This work contains the results of experiments on the development of the composition of the mixture to obtain an epoxy coating of thermal insulation value. For cold curing of epoxy resin, polyethylene polyamine is introduced into the composition, triglycidyl phosphate is used to modify the polymer binder, and hollow carbon microspheres are used to fill the polymer binder. In the work, the amounts of triglycidyl phosphate and carbon microspheres were determined to maximize the reduction of the density and thermal conductivity of the coating without negatively affecting the viscosity of the polymer composition and other properties of the coating. In addition, it was noted that the addition of triglycidyl phosphate increases the adhesive strength of the coating to heat-insulated surfaces, increases plastic deformation and corrosion resistance of the coating. A comparison was made with a similar polymer composition in which the filling of the epoxy binder was carried out with glass microspheres. It is revealed that the developed composition allows to obtain coatings with lower density and thermal conductivity. The proposed composition of the polymer mixture can be used to obtain thermal insulation coatings on the external surfaces of equipment and aggregates, as well as pipelines for heat, gas and water supply for industrial applications and in the communal economy when operating under the influence of aggressive environments and temperature changes.

Keywords: protective coating, epoxy resin, triglycidyl phosphate, hollow carbon microspheres, polyethylene-polyamine, density, thermal conductivity coefficient

Возможность и эффективность использования материалов в тех или иных областях применения определяется их преимуществами и недостатками. Для усиления преимуществ и минимизации недостатков применяют модификацию материалов при помощи различных добавок и технологических режимов производства, а также путем комбинирования разных материалов в композиционные материалы или конструкции. Одним из способов повышения эксплуатационных характеристик материалов, получаемых из них изделий и конструкций является создание на их поверхности покрытий, выполняющих одну или несколько функций, среди которых защита от меха-

нических, химических и температурных воздействий, электроизоляция, теплоизоляция, гидроизоляция, придание эстетичного внешнего вида и т.д. [1–3]. При этом покрытие получают как путем нанесения на уже готовые изделия и конструкции, так и в процессе производства изделий.

Покрытия могут быть выполнены из разных материалов, среди которых наиболее распространены металлы и их сплавы, глазури, эмали и другие стекловидные материалы, полимеры и материалы на их основе [4–6]. Выбор материала покрытия и его толщина зависят от материала и формы покрываемой поверхности для обеспечения максимальной адгезии, условий эксплуа-

тации и тех функций, которые покрытие должно выполнять. Большое значение также имеют такие показатели, как долговечность, экологичность, пожаробезопасность, низкая плотность, легкость нанесения или создания и экономичность. Наиболее перспективными являются покрытия, отличающиеся универсальностью и высокими показателями эксплуатационных характеристик, что позволяет их применять для различных поверхностей во многих отраслях. При этом актуальными являются покрытия, которые могут совмещать сразу несколько функций, например защищать покрываемую поверхность от механических воздействий и одновременно являться гидроизоляционным слоем.

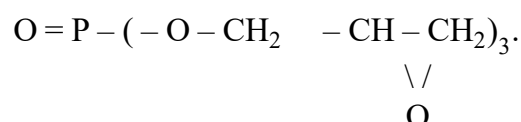
В то же время во многих отраслях промышленности сегодня активно применяются полимерные композиционные материалы, в которых наполнитель представляет собой полые микросферы различной природы, а связующими являются термореактивные полимеры и их сополимеры [7–9]. Подобные материалы наряду с низкими показателями плотности и теплопроводности в зависимости от применяемых связующих и материала микросфер способны обладать требуемыми для своего применения разнообразными физико-механическими и физико-химическими характеристиками с высокими значениями эксплуатационных показателей. Благодаря этому полимерные композиционные материалы, наполненные полыми микросферами, широко используются для получения энергоэффективных и изоляционных изделий и покрытий для радиотехники и электротехники, для авто-, авиа- и судостроения, глубоководной и аэрокосмической техники, машиностроения и приборостроения, при строительстве зданий и сооружений, в том числе при теплоизоляции трубопроводов для тепло-, газо- и водоснабжения [10–12].

Цель данной работы заключается в разработке композиции для получения эпоксидного покрытия, получаемого с помощью аддитивов, наполненного микросферами и обладающего пониженными показателями плотности и коэффициента теплопроводности.

Материалы и методы исследования

Полимерную матрицу для получения разрабатываемого покрытия получали с использованием эпоксидной смолы марки ЭД-20 высшего сорта по ГОСТ 10587-84. Выбранная смола содержит 20–22,5% эпоксидных групп и не более 1,7% гидроксильных групп, ее динамическая вязкость при 25 °С составляет 13–20 Па·с, а время желатинизации не менее 8 ч.

Для холодного отверждения эпоксидной смолы в состав полимерной композиции вводится аминный отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) по ТУ 2413-357-00203447-99. В качестве низковязкого активного разбавителя эпоксидной смолы был использован триглицидилфосфат (ТГФ), представляющий собой эфир кислот фосфора со следующей структурной формулой [13]:



Для снижения плотности и повышения теплоизоляционных свойств получаемого покрытия были использованы полые углеродные микросферы (ПУМ) производства ОАО «Полимерсинтез» (г. Владимир) с размером частиц 20–150 мкм, полученные в результате пиролиза в аргоновой среде полых фенолформальдегидных микросфер при температуре 1200 °С в течение 4 ч.

Полимерную композицию для получения образцов разрабатываемого покрытия готовили в две стадии: сначала в заданных соотношениях перемешивали эпоксидную смолу и полые углеродные микросферы, а после этого добавляли полиэтиленполиамин, триглицидилфосфат и снова перемешивали. Добавление отвердителя и разбавителя проводилось перед непосредственным нанесением получаемой композиции на стальную подложку. При этом было установлено, что при температуре 22±4 °С время жизнеспособности композиции составляло 40–60 мин, а время отверждения было равно 24 ч. При повышении температуры до 60 °С время отверждения сократилось до 2 ч.

Плотность образцов покрытия была определена по отношению их массы к объему. При этом масса покрытия определялась как разница масс подложки до нанесения и после нанесения покрытия, а объем определялся умножением площади покрытия на его толщину, определенную при помощи толщиномера Elcometer 456. Коэффициент теплопроводности был исследован по ГОСТ 23630-79 на приборе ИТ-λ-400.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате выполнения данной работы были исследованы свойства образцов покрытий, полученных на основе составов композиций, приведенных в табл. 1.

Диапазоны содержания разбавителя и наполнителя, добавляемых в состав композиции, были установлены путем предварительного подбора. Было выяснено,

что менее 10 мас. ч. разбавителя не оказывают влияния на свойства получаемых покрытий, а добавка свыше 25 мас. ч. является избыточной и негативно сказывается на вязкости композиции и свойствах получаемого покрытия. В то же время введение менее 25 мас. ч. полых углеродных микросфер не позволяет эффективно достичь целей данной работы, а содержание свыше 45 мас. ч. приводит к существенному увеличению вязкости композиции, что, в свою очередь, приводит к снижению гомогенности композиции, затрудняет ее нанесение, снижает адгезию и вызывает неоднородность свойств покрытия.

Таблица 1

Составы эпоксидных композиций

№ состава	Содержание компонента, мас. ч.			
	ЭД-20	ПЭПА	ТГФ	ПУМ
1	100	10	10	25
2	100	10	10	45
3	100	10	15	35
4	100	10	25	25
5	100	10	20	45

Показатели плотности и коэффициента теплопроводности образцов полученных эпоксидных покрытий представлены в табл. 2.

Таблица 2

Эксплуатационные свойства образцов

№ образца	Физико-технические характеристики образцов покрытия	
	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	Плотность, кг/м ³
1	0,027	280
2	0,018	230
3	0,025	250
4	0,023	270
5	0,015	210

Как показывают данные таблицы, углеродные микросферы позволяют понизить плотность и коэффициент теплопроводности разрабатываемого покрытия за счет того, что микросферы являются полыми и являются изолированными порами в объеме материала. При этом стоит учитывать, что за счет достаточно высокой шероховатости поверхности данные микросферы отличаются высокими физическими силами сцепления с полимерным связующими, что придает покрытию прочность. Кроме того, на углублениях и поверхност-

ных микропорах данных микросфер могут располагаться различные функциональные группы, которые являются центрами межмолекулярного взаимодействия с функциональными группами полимерных макромолекул, дополнительно упрочняя структуру создаваемого эпоксидного покрытия. Следовательно, применение углеродных микросфер является предпочтительным перед микросферами с более гладкой поверхностью, такими как стеклянные. При этом низкий коэффициент теплопроводности полых углеродных микросфер позволяет получить высокую энергоэффективность покрытия.

Триглицидилфосфат является поверхностно активным веществом и в разрабатываемой композиции позволяет повысить адгезионную прочность покрытия к подложкам из различных материалов за счет градиента структуры, приводящей к концентрации микросфер и эпоксидной смолы в наружных слоях покрытия [14, 15]. В то же время использование триглицидилфосфата в качестве модификатора эпоксидного связующего также позволяет повысить пластическую деформацию и коррозионную стойкость разрабатываемого теплоизоляционного покрытия, так как способность эпоксидного покрытия к пластической деформации без использования активного разбавителя невысока, что приводит к появлению трещин в покрытии и его отслоению от рабочей поверхности после многократного охлаждения и нагревания в зимний и летний периоды его эксплуатации. При этом, как следует из табл. 2, повышение количества данного аддитива приводит к некоторому понижению плотности и коэффициента теплопроводности, что является следствием более низких величин данных свойств триглицидилфосфата по сравнению с эпоксидной смолой.

Для обоснования конкурентоспособности полученного в данной работе покрытия было проведено сравнение его свойств со свойствами эпоксидного теплоизоляционного покрытия на основе известной и близкой по составу смеси, содержащей в качестве связующего эпоксидную смолу, в качестве модификатора триглицидилфосфат, в качестве полых микросфер стеклянные микросферы и отвердитель смолы полиэтиленполиамин [14]. Результаты сравнения значений плотности и коэффициента теплопроводности двух покрытий приведены в табл. 3.

Из данных таблицы видно, что разработанное полимерное защитное покрытие имеет повышенные теплоизоляционные свойства и более низкий удельный вес, что позволяет значительно расширить сферу его применения.

Таблица 3

Сравнительная оценка свойств известного и разработанного покрытий

Наименование показателя	Значение показателя	
	Известное покрытие	Разработанное покрытие
Коэффициент теплопроводности, Вт/м ^{°С}	0,03	0,015–0,027
Плотность, кг/м ³	320	210–280

Заключение

По итогам данной работы к практическому применению может быть рекомендован состав, в который на 100 мас. ч. эпоксидной смолы вводят 10 мас. ч. полиэтиленполиамины для холодного отверждения связующего, 10–25 мас. ч. триглицидилфосфата в качестве активного разбавителя эпоксидной смолы и 25–45 мас. ч. полых углеродных микросфер для снижения плотности и коэффициента теплопроводности покрытия.

Результаты определения плотности и коэффициента теплопроводности покрытия показывают, что полые углеродные микросферы и триглицидилфосфат способствуют снижению данных свойств, при этом влияние триглицидилфосфата менее выражено. Также следует учитывать, что полые углеродные микросферы позволяют получить прочное покрытие, а триглицидилфосфат повышает его адгезионную способность к различным поверхностям.

Экспериментальным путем установлено, что введение рассматриваемых добавок в количествах, меньше указанных, не приводит к значимому влиянию на исследуемые свойства, а избыточное количество полых углеродных микросфер и триглицидилфосфата негативно сказывается на вязкости композиции и свойствах получаемого покрытия.

В результате сравнения предлагаемого в данной работе полимерного состава с известным эпоксидным составом, в который также вводят полиэтиленполиамин и триглицидилфосфат, а наполнение полимерной матрицы проводят стеклянными микросферами, установлено, что разработанный состав полимерной композиции позволяет получать покрытия с более низкими значениями плотности и коэффициента теплопроводности. Следовательно, применение предлагаемого состава обосновано.

Применение полученной в данной работе полимерной композиции возможно для создания теплоизоляционных покрытий на наружных поверхностях оборудования и агрегатов, а также трубопроводов

для тепло-, газо- и водоснабжения для промышленного применения и в коммунальном хозяйстве при эксплуатации в условиях воздействия агрессивных сред и при перепадах температур.

Список литературы

1. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Гидрофобные электроизоляционные покрытия для защиты радиоэлектронной аппаратуры // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26. № 4. С. 53–56.
2. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка энергоэффективной облицовочной керамики на основе местного сырья и стекольного боя // *Экология промышленного производства*. 2019. № 3. С. 22–26.
3. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2012. № 12. С. 52–55.
4. Лобанов М.Л., Кардонина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского Университета. 2014. 200 с.
5. Маркова А.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Чухланов В.Ю., Подолец А.А. Комплексная утилизация отходов Владимирской области в производстве высокопрочной строительной керамики из местной малопластичной глины // *Экология промышленного производства*. 2016. № 3. С. 14–17.
6. Павлычева Е.А., Пикалов Е.С. Характеристика современных материалов для облицовки фасадов и цоколей зданий и сооружений // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2020. № 4. С. 55–61.
7. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2020. № 10. С. 54–67.
8. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // *Пластические массы*. 2013. № 9. С. 8–10.
9. Liu Y., Li L., Liu H., Zhang M., Liu A., Liu L., Tang L., Wang G., Zhou S. Hollow polymeric microsphere-filled silicone-modified epoxy as an internally insulated material for composite cross-arm applications // *Composites Science and Technology*. 2020. Vol. 200. Article 108418.
10. Павлычева Е.А. Разработка полимерной композиции для получения защитного покрытия на металлических поверхностях // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2022. № 2. С. 33–36.
11. Яковенко Т.В., Ярулина Г.К., Гарустович И.В., Шишилов О.Н., Мельников Н.О. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30. № 8. С. 71–73.
12. Li R., Yang X., Li J., Shen Y., Zhang L., Lu R., Wang C., Zheng X., Chen H., Zhang T. Review on polymer composites with high thermal conductivity and low dielectric properties for electronic packaging // *Materials Today Physics*. 2022. Vol. 22. Article 100594.
13. Амирова Л.М., Строганов В.Ф., Сахабиева Э.В., Строганов И.В., Михальчук В.М. Оптический клей. Патент РФ № 2141989. Оpubл. 27.11.1999.
14. Амирова Л.М., Андрианова К.А., Рыбаков В.В., Овчинников Е.В., Амирова Л.Р. Способ получения теплоизоляционного градиентного покрытия. Патент РФ № 2424905. Оpubл. 27.07.2011. Бюл. № 21.
15. Андрианова К.А., Амирова Л.М. Защитные полимерные покрытия с градиентом состава и свойств // *Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал*. 2018. № 1. С. 37–49.